



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
ESCOLA DE MINAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM EVOLUÇÃO CRUSTAL
E RECURSOS NATURAIS

Área de Concentração: Tectônica, Petrogênese e Recursos Minerais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SATURN – UMA NOVA FERRAMENTA DE CORREÇÃO DE
DADOS U-Pb PARA LA-ICP-MS**

por

João Paulo Alves da Silva

Orientador: Cristiano de Carvalho Lana

DISSERTAÇÃO nº 408

Ouro Preto, fevereiro de 2020

**SATURN – UMA NOVA FERRAMENTA DE CORREÇÃO DE
DADOS U-Pb PARA LA-ICP-MS**



**Universidade Federal
de Ouro Preto**

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO

Reitora

Prof. Dr^a. Cláudia Aparecida Maliére de Lima

Vice-Reitor

Prof. Dr. Hermínio Arias Nalini Júnior

Pró-Reitor de Graduação

Profa. Tânia Rossi Garbin

ESCOLA DE MINAS

Diretor

Prof. Dr. Issamu Endo

Vice-Diretor

Prof. Hernani Mota de Lima

DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

Chefe

Prof. Dr. Edson Tazava



EVOLUÇÃO CRUSTAL E RECURSOS NATURAIS

CONTRIBUIÇÕES ÀS CIÊNCIAS DA TERRA – VOL. 79

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Nº 408

SATURN – UMA NOVA FERRAMENTA DE CORREÇÃO DE DADOS

U-Pb PARA LA-ICP-MS

João Paulo Alves da Silva

Orientador

Cristiano de Carvalho Lana

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais do Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Ciências Naturais, Área de Concentração: Tectônica, Petrogênese e Recursos Minerais.

OURO PRETO

2020

Universidade Federal de Ouro Preto – <http://www.ufop.br>

Escola de Minas - <http://www.em.ufop.br>

Departamento de Geologia - <http://www.degeo.ufop.br/>

Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais

Campus Morro do Cruzeiro s/n - Bauxita

35.400-000 Ouro Preto, Minas Gerais

Tel. (31) 3559-1600, Fax: (31) 3559-1606

Os direitos de tradução e reprodução reservados.

Nenhuma parte desta publicação poderá ser gravada, armazenada em sistemas eletrônicos, fotocopiada ou reproduzida por meios mecânicos ou eletrônicos ou utilizada sem a observância das normas de direito autoral.

Depósito Legal na Biblioteca Nacional

Edição 1^a

Catálogo elaborado pela Biblioteca Prof. Luciano Jacques de Moraes do
Sistema de Bibliotecas e Informação - SISBIN - Universidade Federal de Ouro Preto

<http://www.sisbin.ufop.br>

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

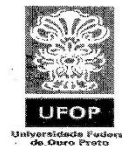
S586s Silva, João Paulo Alves da .
SATURN - uma nova ferramenta de correção de dados U-Pb para LA-
ICP-MS. [manuscrito] / João Paulo Alves da Silva. - 2020.
51 f.: il.: color., gráf., tab.. (Série: M)

Orientador: Prof. Dr. Cristiano de Carvalho Lana.
Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro
Preto. Departamento de Geologia. Programa de Evolução Crustal e
Recursos Naturais.
Área de Concentração: Tectônica, Petrogênese e Recursos Minerais -
Tprm.

1. Geocronologia. 2. Geoquímica. 3. Isótopos. I. Lana, Cristiano de
Carvalho. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU 550.93

Bibliotecário(a) Responsável: Sione Galvão Rodrigues - CRB6 / 2526



FICHA DE APROVAÇÃO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TÍTULO: "SATURN – UMA NOVA FERRAMENTA PARA REDUÇÃO DE DADOS U-PB PARA LA-ICP-MS"

AUTOR: João Paulo Alves da Silva

ORIENTADOR: Prof. Dr. Cristiano de Carvalho Lana (Presidente- UFOP)

DATA DA DEFESA: 28 de fevereiro de 2020.

PRESIDENTE: Prof. Dr. Cristiano de Carvalho Lana (Presidente- UFOP)

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Cristiano de Carvalho Lana (Presidente- UFOP)

Prof. Dr. Ricardo Augusto Scholz Cipriano (UFOP)

Prof. Dr. Guilherme de Oliveira Gonçalves (UNB/ IG)

Dedico aos meus pais e a todos que colaboraram para o sucesso deste trabalho.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar forças nessa caminhada.

Aos meus pais, Laurindo e Salete, pelo amor, carinho, paciência e apoio incondicional necessários para a conclusão deste mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), que custearam a realização do presente trabalho.

Aos colegas do grupo AIR (*Applied Isotope Research Group*) e pós-graduação pelo companheirismo e auxílio no desenvolvimento deste projeto. Em especial Lorena Martins de Oliveira pela paciência, colaboração e revisão deste projeto.

Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto, pelas contribuições.

E por fim, especialmente ao professor Dr. Cristiano de Carvalho Lana, pela paciência, empenho, dedicação e aprendizado adquirido ao longo da realização deste projeto.

Sumário

AGRADECIMENTOS	XII
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	XVI
LISTA DE TABELAS	XVIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XX
RESUMO	XXII
ABSTRACT	XXIV
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	1
1.1. APRESENTAÇÃO	1
1.2. NATUREZA DO PROBLEMA.....	1
1.3. OBJETIVO	6
1.4. MATERIAIS E MÉTODOS	6
CAPÍTULO 2 ESTADO DA ARTE	9
2.1. APRESENTAÇÃO	9
2.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS	9
2.2.1. TÉCNICA LA-ICP-MS	11
2.2.2. LA-MC-ICP-MS.....	12
2.2.3. LA-SF-ICP-MS	14
2.3. MÉTODO GEOCRONÓLOGICO U-Th-Pb	15
2.3.1. CÁLCULO DE IDADES	16
2.3.2. VISUALIZAÇÃO DOS DADOS GEOCRONOLÓGICOS U-Th-Pb.....	18
2.3.2.1. DIAGRAMA CONCÓRDIA DE WETHERILL	18
2.3.2.2. DIAGRAMA TERA-WASSERBURG	20
2.3.3. REMOBILIZAÇÃO DE Pb E SUAS IMPLICAÇÕES	20
2.4. A LINGUAGEM COMPUTACIONAL MATLAB®	21
CAPÍTULO 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
3.1. INTRODUÇÃO	24
3.2. AQUISIÇÃO DE DADOS.....	26
3.3. PROCESSAMENTO DE DADOS	27
3.3.1. SOFTWARE SATURN.....	27
3.3.1.1. INTERFACE GRÁFICA.....	28
3.3.1.2. SELEÇÃO DE SINAL DAS ANÁLISES EM FUNÇÃO DO TEMPO DE AMOSTRAGEM.....	31
3.3.1.3. DIAGRAMA WETHERHILL E TERA-WASSERBURG	32
3.3.2. CORREÇÃO DE FRACIONAMENTO E DRIFT	32
3.3.3. CORREÇÃO DE EFEITO MATRIZ	33

3.3.4. CORREÇÃO MASS-BIAS	33
3.3.5. CORREÇÃO PARA Pb INICIAL	34
3.3.6. PROPAGAÇÃO DE INCERTEZAS	35
3.3.7. MEAN SQUARE OF THE WEIGHTED DEVIATION (MSWD)	36
3.4. RESULTADOS	37
3.4.1. TESTES DE REDUÇÃO DE DADOS	37
3.5. DISCUSSÕES	40
CAPÍTULO 4 CONCLUSÕES	45
REFERÊNCIAS	47

Lista de ilustrações

- Figura 1.1** - Representação esquemática do LA-ICP-MS. (Modificado de Günther & Hattendorf 2005). 2
- Figura 1.2** - Software de redução de dados, Glitter (Griffin *et al.*, 2008) e sua interface gráfica durante análises realizadas no Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto. 3
- Figura 1.3** - Plot de razões isotópicas na curva concórdia geradas pelo Software Glitter (Griffin *et al.*, 2008) e sua interface gráfica durante análises realizadas no Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto. 4
- Figura 1.4** - Planilhas de Excel, utilizando macros Isoplot v3.75 (Ludwig, 2012) para redução de dados off-line e correção para chumbo comum e cálculo de idades (Gehrels & Zeh, 2006). 5
- Figura 1.5** - Planilhas de Excel, utilizando macros Isoplot v3.75 (Ludwig, K.R, 2012) para redução de dados off-line e correção para chumbo comum e razões isotópicas (Gehrels & Zeh, 2006). 5
- Figura 2.1** - Quadro comparativo quanto precisão e média de pontos realizados em amostras de cada uma das técnicas utilizadas. 11
- Figura 2.2** - Esquema da célula de amostragem e sistema de mistura de gases. Onde a célula (a), com sua forma, maximiza a passagem do fluxo de gases. O gás He transporta o material e posteriormente se mistura ao gás Ar, aprimorando assim a ionização do material ao entrar no ICP-MS. O misturador de gases (b) aumenta a homogeneização da mistura entre material retirado da amostra e gases antes que alcancem o ICP-MS (Extraído de Takenaka *et al.*, 2015). 12
- Figura 2.3** - Matriz muticoletora equipada ao ThermoScientific Neptune Plus utilizado neste estudo. (Lana *et al.*, 2017). 13
- Figura 2.4** - Esquema de espectrômetro de massa de setor magnético com geometria reversa. (Moldovan *et al.*, 2004). 14
- Figura 2.5** - Série de decaimento radioativo do ^{238}U (Radioativo) para ^{206}Pb (estável) através de emissão de partículas Alfa e Beta. (Modificado de Krane, 1987). 16
- Figura 2.6** - Diagrama concórdia e principais fatores que afetam o plot das razões no diagrama (Modificado de Harrison *et al.*, 2002). 19
- Figura 2.7** - Diagrama de Tera-Wasserburg com o plot de razões que indicam diferentes idades (Modificado de Schoene, 2014). 20
- Figura 2.8** - Funcionalidades e aspectos decisivos para a escolha do MatLAB® como linguagem computacional deste projeto. 22
- Figure 3.1** - Janela Principal da interface gráfica do SATURN, onde são exibidas as tabelas de resultados das análises, como as concentrações de U e Th; razões isotópicas, incertezas (2σ), idades isotópicas e concordância entre as idades encontradas, tanto para as análises quanto para materiais de referência internos da rodada analítica. Ainda nesta janela, é possível informar valores de correção para mass-bias e offset, valores de concentração de U e Th de materiais de referência e visualizar valores utilizados como fatores correção na rodada analítica ou mesmo optar pelo método de correção linear das análises. Através desta interface é possível acionar o restante da interface gráfica. 29
- Figure 3.2** - Na janela Seleção do Sinal, são exibidos os sinais dos isótopos, de cada ponto, de maneira individual ou combinados em conjunto, no decorrer do tempo de amostragem, onde

no painel superior o usuário pode escolher aumentar ou reduzir a faixa de sinal e de background de cada análise através de controladores individuais de cada faixa. Possibilitando, ao usuário identificar picos nas leituras dos isótopos e zonas estáveis das leituras. 30

Figure 3.3 - Na interface Materiais de Referência é possível inserir informações de materiais de referência e padrões do tipo NIST, que serão utilizados em rodadas analíticas. Assim como alterar valores dos mesmo ou excluí-los. 30

Figure 3.4 - Na janela configurações o usuário pode optar pela idade de diferenciação da crosta terrestre a ser utilizada, alteração de valores globais para início e fim de background e sinal que será aplicado a todo o banco de dados trabalhado, a conversão dos valores de ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb de mEv para CPS das amostras; consultar e/o alterar os *cups* de leitura de cada massa. 31

Figure 3.5 - Gráfico gerado na janela Plotagem de resultados, mostrando o gráfico Concordia U / Pb de Wetherhill. Neste exemplo, os resultados dos zircões 91500 (Wiedenbeck et al., 1995), Mud Tank (Black & Gulson, 1978) e Tanzânia (Santos et al., unpublished results.), Analisados usando LA-MC-ICP-MS. 38

Figure 3.6 - Gráfico gerado na janela Plot de Resultados, exibindo a Concórdia Tera – Wasserburg para Neste exemplo são exibidos os resultados dos zircões 91500 (Wiedenbeck et al., 1995), Mud Tank (Black & Gulson, 1978) e Tanzânia (Santos et al., unpublished results), analisados usando LA-MC-ICP-MS. 38

Figure 3.7 - Gráfico de Concordia Tera-Wasserburg para U-Pb, exibindo os resultados da calcita WC (Roberts et al., 2017) com idade de cristalização ancorada (A) e sem ancoragem (B). Resultados da calcita Rio Maior ancorada (C) e da matriz ancorada (D). 39

Figure 3.8 - Plot de gráfico Concórdia Wetherhill para U-Pb, exibindo resultados de zircões Tanzania (Santos et al., unpublished results) com idade de cristalização ancorada, idades de intercept, elipses de erro (com 95% de intervalo de confiança), e MSWD. 39

Figure 3.9 - Plot de gráfico Concórdia Tera_Wasserburg para U-Pb, exibindo resultados de zircões Tanzania (Santos et al., unpublished results) com idade de cristalização ancorada, idades de intercept, elipses de erro (com 95% de intervalo de confiança), e MSWD. 40

Lista de tabelas

Tabela 2.1 - Relações de decaimento de isótopo pai-filho de Urânio e Tório. Modificado de Jaffey et al. (1971) in Dickin 2005.	15
Tabela.3.1 – Síntese das principais titanitas utilizadas como materiais de referência para análises isotópicas <i>in situ</i> U-Pb.	27
Tabela. 3.2 - Síntese das principais apatitas utilizadas como materiais de referência para análises isotópicas <i>in situ</i> U-Pb.	27
Tabela 3.3 - Síntese dos principais zircões utilizados como materiais de referência para análises isotópicas <i>in situ</i> U-Pb.	27
Tabela 3.4 - Calcita utilizada como materiais de referência para análises isotópicas <i>in situ</i> U-Pb.	27
Tabela 3.5 - Comparativo com prós e contras de softwares utilizados para redução e tratamentos de dados geocronológicos U-Pb, para a técnica LA-ICP-MS.	41

Lista de abreviaturas e siglas

ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> (Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente)
ID-TIMS	<i>Isotopic Dilution - Thermal Ionization Mass Spectrometry</i> (Espectrometria de Massas por Ionização Termal via Diluição Isotópica))
LA-ICP-MS	<i>Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> (Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente Associado a Ablação a Laser)
LA-MC-ICP-MS	<i>Laser Ablation Multicolector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> (Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente Associado a Ablação a Laser com Analisador de Massas Multicoletor)
LA-Q-ICP-MS	<i>Laser Ablation Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> (Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente Associado a Ablação a Laser com Analisador de Massas Quadrupolo)
LA-SF-ICP-MS	<i>Laser Ablation Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> (Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente Associado a Ablação a Laser com Analisador de Massas Monocoletor)
MC	<i>Multicolector</i> (Multicoletor)
Q	<i>Quadrupole</i> (Quadrupolo)
SF	<i>Sector Field</i> (Setor Magnético)
SHRIMP	<i>Sensitive High Resolution Ion MicroProbe</i> (Microsonda sensível de alta resolução)
SIMS	<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i> (Espectrometria de Massa por Íons Secundários)
VBA	<i>Visual Basic for Applications</i>

RESUMO

Na geocronologia, são tratados e reduzidos dados que permitem calcular razões isotópicas e incertezas de amostras analisadas em espectrômetros de massas. Dentre as técnicas existentes para aquisição de dados, este trabalho utilizou como enfoque LA-ICP-MS (*Laser Ablation-Inductively Coupled-Mass Spectrometry*) para o método geocronológico U-Th-Pb. A aquisição de dados, seja ela pelo sistema *Multi-collector* (MC), Setor Magnético (SF) ou Quadrupole (Q), necessita de tratamento e reduções. Os dados adquiridos passam por correções (ex.: interferências isobáricas e fracionamento induzido pelo *laser*) e reduções, as quais consistem no cálculo das razões isotópicas, e incertezas. As incertezas totais resultam da propagação das incertezas calculadas, quanto menos os dados necessitam serem reduzidos (corrigidos) menores serão as incertezas. Para este tratamento de dados, existem *softwares* disponíveis (ex.: Glitter, Iolite) que mesmo que possuam uma interface gráfica de fácil utilização e possibilitem a redução de dados *on-line*, não realizam correções de Pb comum ou o controle de *dead-time* dos contadores de íons. Como alternativa para estes *softwares*, existe a possibilidade de um tratamento de dados *off-line* utilizando de planilhas de Excel® e macros VBA. Neste último caso, é possível a aplicação das correções necessárias, porém o resultado final não é obtido de modo prático e dinâmico. Na busca por preencher essas lacunas, quanto ao tratamento de dados na geocronologia, o atual trabalho buscou o aperfeiçoamento de um *software* de redução de dados. Este *software*, desenvolvido no Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto, originalmente fez uso da linguagem computacional MatLAB®. A escolha por esta linguagem de programação se deve ao ambiente de fácil utilização para desenvolvimento dos algoritmos e interface gráfica, além de ferramentas nativas, funções *inbuilt* para processamento matemático-estatístico e ambiente dinâmico para depuração dos dados. Com o objetivo de aprimorar essa ferramenta, foram extraídos da literatura as equações para cálculo de concentrações, razões, idades, esquemas de correção de diversas interferências e propagação de incertezas, sempre considerando as devidas adaptações para dados originários tanto do *Neptune* ICP-MS-MC quanto do *Element* II ICP-MS. Com uma avaliação acerca dos métodos e equações aplicadas no processo, componentes de correções foram eliminados ou modificados, resultando na obtenção de melhores incertezas. Os dados analisados anteriormente, e previamente cedidos, em projetos realizados por pesquisadores do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto, foram comparados quanto à sua redução no SATURN e por outros métodos utilizados atualmente pelo departamento. Através da comparação, com resultados preliminares, foram observadas menores incertezas aliadas a um processo mais eficiente e ágil.

PALAVRAS CHAVE: REDUÇÃO DE DADOS; (MC) LA-ICP-MS; GEOCRONOLOGIA; GEOQUÍMICA; U-PB; ISÓTOPOS.

ABSTRACT

In geochronology, data are analyzed and reduced to calculate isotope ratios and uncertainties of samples analyzed in mass spectrometers. Among the existing techniques for data acquisition, this work used as LA-ICP-MS (Laser Ablation-Inductively Coupled-Mass Spectrometry) approach for the U-Th-Pb geochronological method. Data acquisition, whether through the Multi-collector (MC), Sector Field (SF) or Quadrupole (Q), requires treatment and reductions. The acquired data undergoes corrections (eg isobaric interferences and laser induced fractionation) and reductions, which are the calculation of the isotope ratios, and uncertainties. The total uncertainties result from the propagation of the calculated uncertainties, the less the data need to be reduced (corrected) the lower the uncertainties. For this data processing, there are *software* available (eg, Glitter, Iolite) that even if they have a friendly graphical interface and make it possible to reduce data online, do not perform common Pb corrections or dead-time control of counters of ions. As an alternative to these *software*, there is the possibility of off-line data processing using Excel® spreadsheets and VBA macros. In the latter case, it is possible to apply the necessary corrections, but the final result is not obtained in a practical and dynamic way. In the search to fill these gaps, regarding the treatment of data in geochronology, the present work sought the improvement of data reduction *software*. This *software*, developed in the Department of Geology of the Federal University of Ouro Preto, originally made use of MatLAB® computational language. The choice for this programming language is due to the friendly environment for development of algorithms and graphical interface, in addition to native tools, inbuilt functions for mathematical-statistical processing and dynamic environment for data debugging. In order to improve this tool, was extracted from the literature the equations for calculating concentrations, ratios, ages, schemes for correction of various interferences and propagation of uncertainties, considering the appropriate adaptations for data from both Neptune ICP-MS-MC and Element II ICP-MS-SF. With an evaluation of the methods and equations applied in the process, components of corrections were eliminated or modified, resulting in better uncertainties. The previously analyzed data, previously assigned, in projects carried out by researchers of the Department of Geology of the Federal University of Ouro Preto, were compared in terms of their reduction in SATURN and other methods currently used by the department. Through the comparison, with preliminary results, smaller uncertainties were observed together with a more efficient and agile process.

KEY WORDS: DATA REDUCTION; (MC) LA-ICP-MS; GEOCHRONOLOGY; GEOCHEMISTRY; U-PB; ISOTOPES

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. APRESENTAÇÃO

Este capítulo, da presente dissertação de mestrado, traz uma investigação acerca dos métodos analíticos que remetem à redução e tratamento de dados geocronológicos do sistema U-Th-Pb, obtidos através LA-ICP-MS, com analisadores de massas Setor Magnético e Multicollector.

1.2. NATUREZA DO PROBLEMA

Na geocronologia, existem diversos métodos geocronológicos, os quais utilizam a datação de minerais acessórios através do decaimento de isótopos radiogênicos. Dentre estes minerais acessórios pode-se ressaltar o zircão ($ZrSiO_4$), apatita ($Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$), monazita ((Ce, La, Nd, Th) PO_4), titanita ($CaTiSiO_5$) e granada ((Ca, Mg, Fe^{2+} , Mn^{2+}) $_3$ (Al, Fe^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Cr) $_2$ (SiO_4) $_3$). Os minerais acessórios possuem uma larga distribuição entre suítes de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. Eles incorporam em seu retículo cristalino elementos traços que possibilitam a extração de informações químicas e isotópicas, as quais podem ser aplicadas largamente em diversos estudos geocronológicos e geoquímicos tais como datação radiométrica, estudo da composição e evolução da crosta terrestre (Dickin, 2005; Gonçalves, 2015).

Dentre os sistemas isotópicos, podem ser ressaltados os sistemas Sm-Nd, Re-Os, Lu-Hf, Ar-Ar, K-Ar, Pb-Pb, ^{14}C , Th-Pb e U-Pb, sendo este último o mais utilizado e foco deste projeto Tendo em vista que os minerais acessórios acima citados acomodam mais U e Th em sua estrutura, e uma vez cristalizado o mineral, todo o decaimento será resultado do tempo que se passou. Outra observação é que no retículo cristalino desses minerais, grande parte do Pb presente se trata de Pb radiogênico (^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb) resultante do decaimento radiogênico do U (^{238}U e ^{235}U) e ^{232}Th possuindo ainda uma pequena contribuição de Pb não radiogênico (^{204}Pb). Além de serem resistentes à intemperismo, sendo propícios para a realização da datação pelo sistema U-Th-Pb (Dickin, 2005).

Aproximadamente há três décadas iniciou-se a datação isotópica de amostras geológicas *in situ* com a técnica de alta resolução SIMS (Compston *et al.*, 1984) a qual demonstrou a heterogeneidade de idades dentro de um mesmo grão mineral em seus zoneamentos (Ireland *et al.*, 2008). O melhor exemplo de aplicação da técnica SIMS utilizada na datação U-Pb é o SHRIMP (Espectrometria de Massa de Alta Resolução e Sensibilidade com Microsonda Iônica) desenvolvido pela *Australian National University* (Compston *et al.*, 1984) onde diferentes áreas de um mesmo zircão foram analisadas utilizando *Ion Microprobe* obtendo-se idades concordantes. A resolução analítica do SIMS possui uma precisão inferior quando comparada à técnica ID-TIMS que não exige tratamento químico das amostras, porém, possui como obstáculo na sua aplicação o elevado custo operacional (Williams, 1998). Entretanto, existe uma

técnica distinta, com boa sensibilidade nas análises de íons monoatômicos e possibilidade de microanálises *in situ*, conhecida como LA-ICP-MS. Essa técnica além de possuir um menor custo operacional, possibilita uma análise de uma quantidade maior de pontos em uma mesma amostra, no mesmo intervalo de tempo demandado pelas técnicas anteriores. Além de possibilitar o uso de diferentes espectrômetros de massas, como equipamentos com analisadores de massas de baixa e elevada resolução como: quadrupolo (Q), monoletor por setor magnético (SF) ou com o uso de multiletor (MC).

A aquisição de dados através da técnica LA-ICP-MS consiste de uma análise destrutiva *in situ*, a qual pode ser realizada através de aquisição simultânea com analisador de massas do tipo multiletor (MC) ou por leituras de pico (*peak jumping*) em um sistema monoletor (SF), que devida às melhorias recentes nas técnicas, oferece faixas dinâmicas maiores além de maior sensibilidade e estabilidade nas medições quando empregado o método LA-MC-ICP-MS (Figura 1.1) (Horstwood *et al.*, 2003; Horstwood *et al.*, 2016, Moldovan *et al.*, 2004). Mesmo que alguns estudos tenham focado na sua alta resolução espacial, poucos tiveram como enfoque a estabilidade e precisão da técnica LA-MC-ICP-MS (Hirata *et al.*, 1997; Simonetti *et al.* 2005, Frei & Gerdes, 2009, Chemale *et al.*, 2012). Em se tratando da aquisição de dados por LA-ICP-MS, existe a necessidade da aplicação de correções dos dados obtidos após cada sequência de análises analíticas, tais como das razões isotópicas, incertezas, fracionamento induzido pelo laser e interferências isobáricas (Jackson *et al.*, 2004; Iizuka & Hirata, 2004; Klötzli *et al.*, 2009; Lana *et al.*, 2017). De maneira geral, quanto menor a necessidade de se aplicar correções aos dados, menores serão as incertezas calculadas e, conseqüentemente, suas incertezas totais.

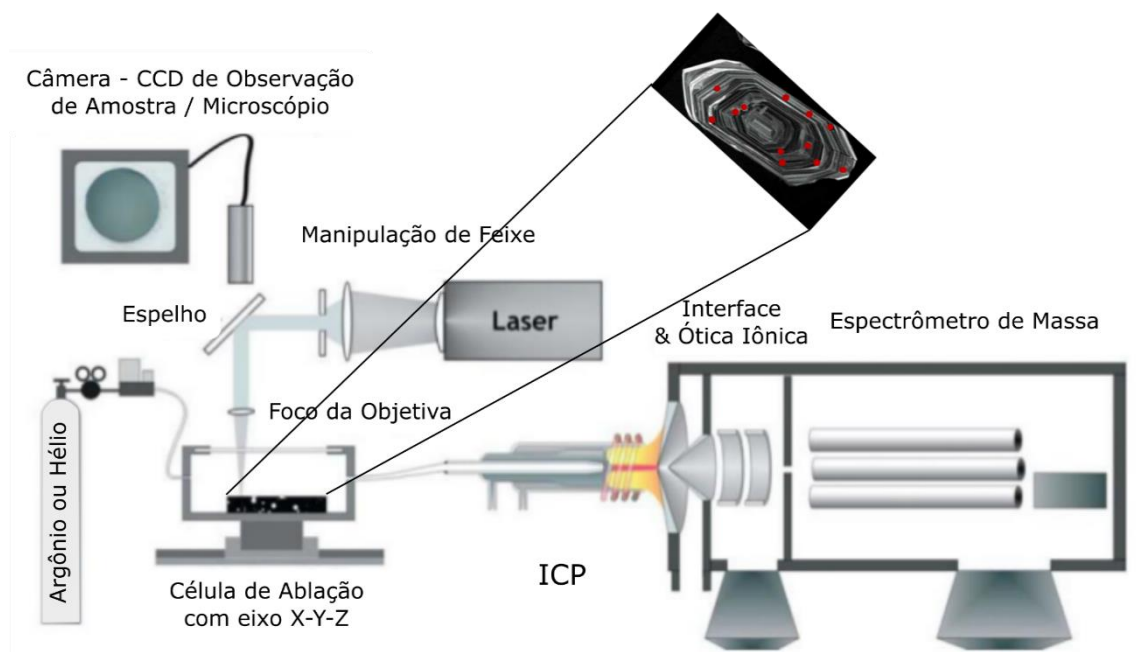


Figura 1.1 - Representação esquemática do LA-ICP-MS. (Modificado de Günther & Hattendorf 2005).

Na correção de dados, podem ser empregados *softwares* desenvolvidos para este propósito, tais como o *Glitter* (Griffin *et al.*, 2008) (Figura 1.2; Figura 1.3) e o *Iolite* (Paton *et al.*, 2010), os quais

possibilitam a redução em uma interface gráfica de fácil utilização, e de utilização relativamente fácil, e redução de dados *online*, ou seja, realizada ao mesmo tempo que a obtenção dos dados. Entretanto, estes *softwares* não são de código aberto (*open source*), não permitem alteração ou correção de determinadas rotinas computacionais, geralmente necessárias para este tipo de análise, tampouco permitem a correção de ^{204}Pb (chumbo comum), o controle do tempo de leitura para cada uma das massas (*dead-time*) para controlador de íons além de não oferecer a opção de se trabalhar dados grados através da técnica LA-MC-ICP-MS. Além de se tratar de *softwares* cujas licenças de utilização de elevado valor, tendo em vista que geralmente são cotados em dólares americanos ou mesmo euro.

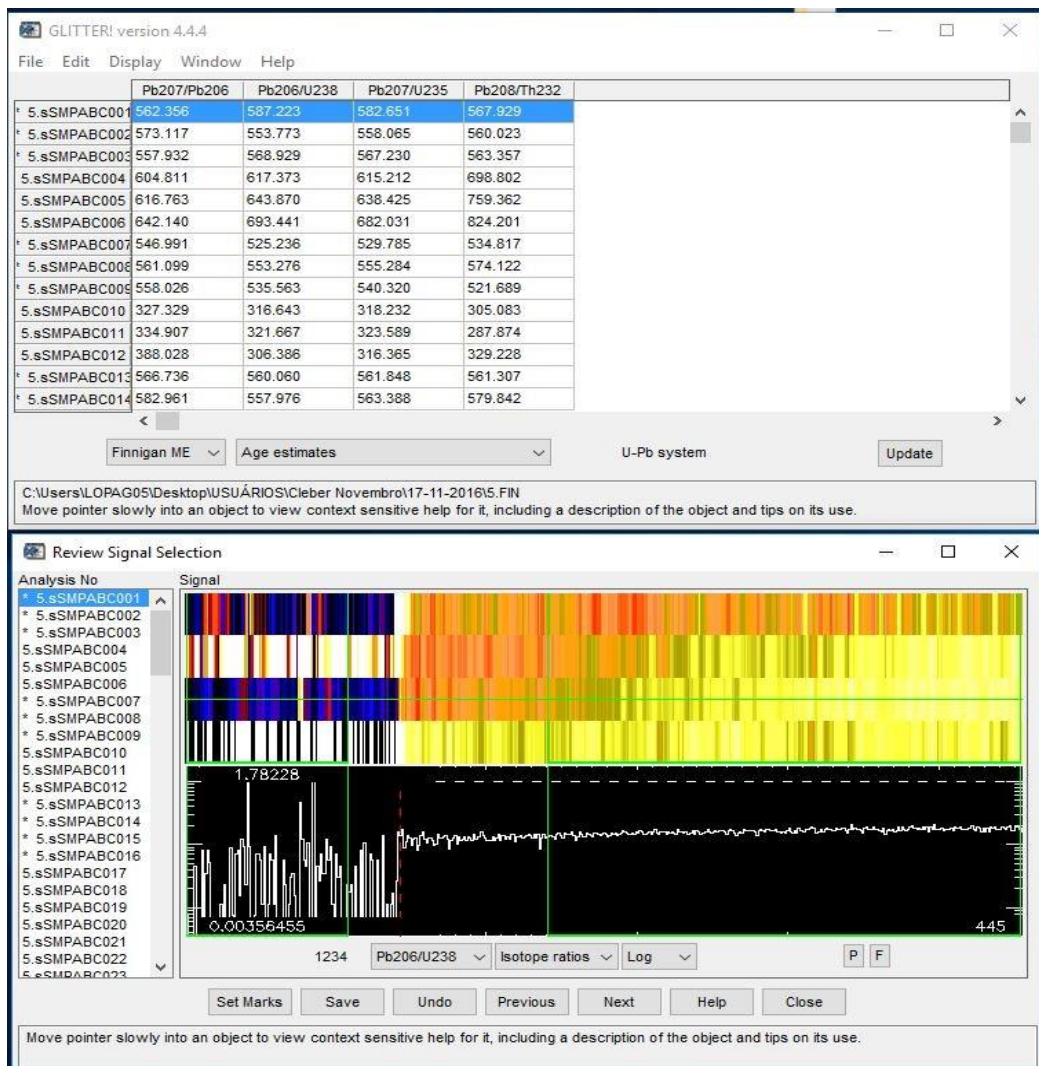


Figura 1.2 - Software de redução de dados, Glitter (Griffin *et al.*, 2008) e sua interface gráfica durante análises realizadas no Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto.

Existe uma outra possibilidade, economicamente viável para o tratamento de dados, que é o uso de planilhas de Excel em modo *off-line* em conjunto com macros Isoplot v3.75 (Ludwig, 2012; Gehrels & Zeh, 2006) (Figura 1.4; Figura 1.5). Neste último caso, há uma maior liberdade na redução dos dados, aplicação de correções e outros parâmetros desejados, porém tal método não possibilita uma redução de

dados de maneira direta, além de demandar amplo conhecimento e manuseio de Excel, macros e, certamente, geocronologia.

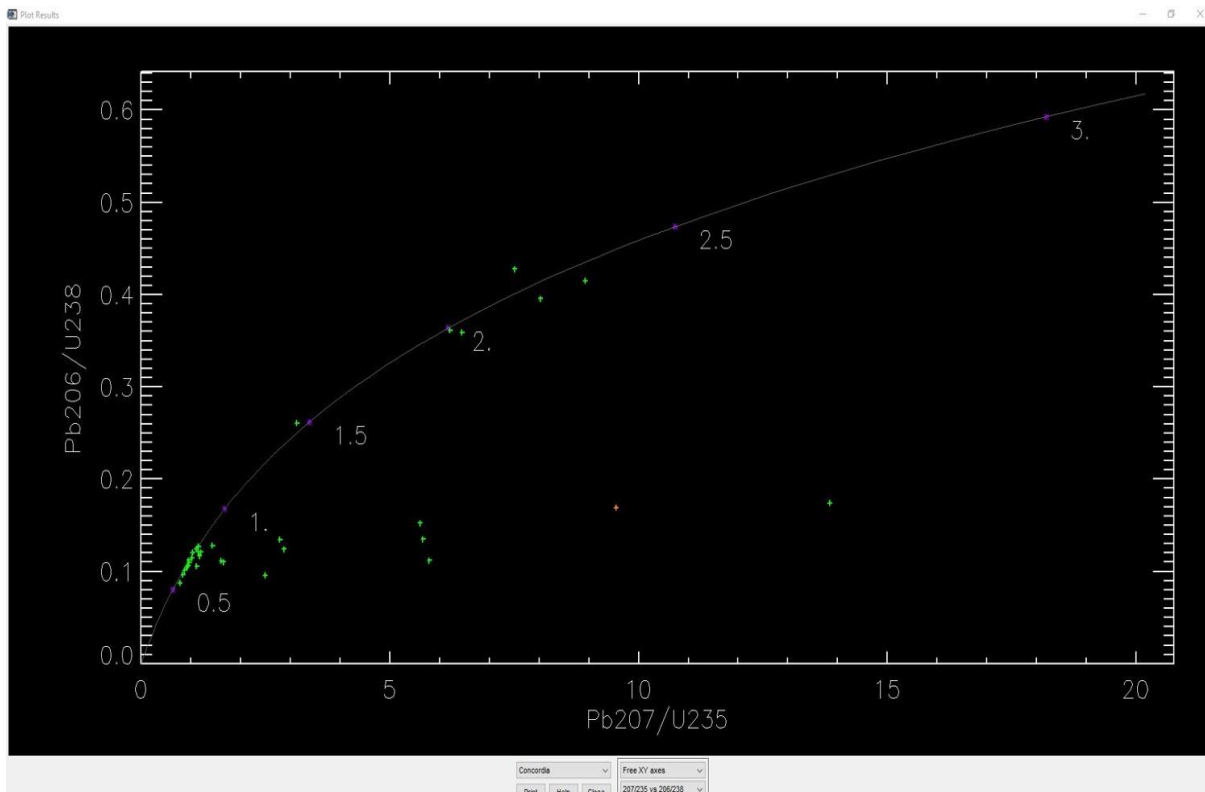


Figura 1.3 - Plot de razões isotópicas na curva concórdia geradas pelo *Software* Glitter (Griffin *et al.*, 2008) e sua interface gráfica durante análises realizadas no Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto.

Com a necessidade de uma ferramenta que utilize, de maneira eficaz, os métodos de redução atuais, porém sem as limitações, foi desenvolvido o *software* SATURN, que utiliza a linguagem computacional MatLAB® e suas ferramentas estatísticas. Sua interface gráfica e rotina permitem escolher os parâmetros adequados para a redução a ser aplicada em cada tipo de análise, cálculos precisos no que tange à propagação de incertezas e cálculo de idades de Intercept Superior e Inferior, além da aplicação das correções para contribuições iniciais de Pb comum (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb). Outra característica do SATURN é a sua capacidade de trabalhar com dados de Multicoletores e Monocoletores.

Dessa forma, o *software* SATURN proporciona redução e tratamento de dados para geocronologia de maneira ágil e eficaz. Além de ser prático no que diz respeito aos parâmetros a serem utilizadas em cada rodada analítica, e em cada ponto analisado pela técnica LA-ICP-MS.

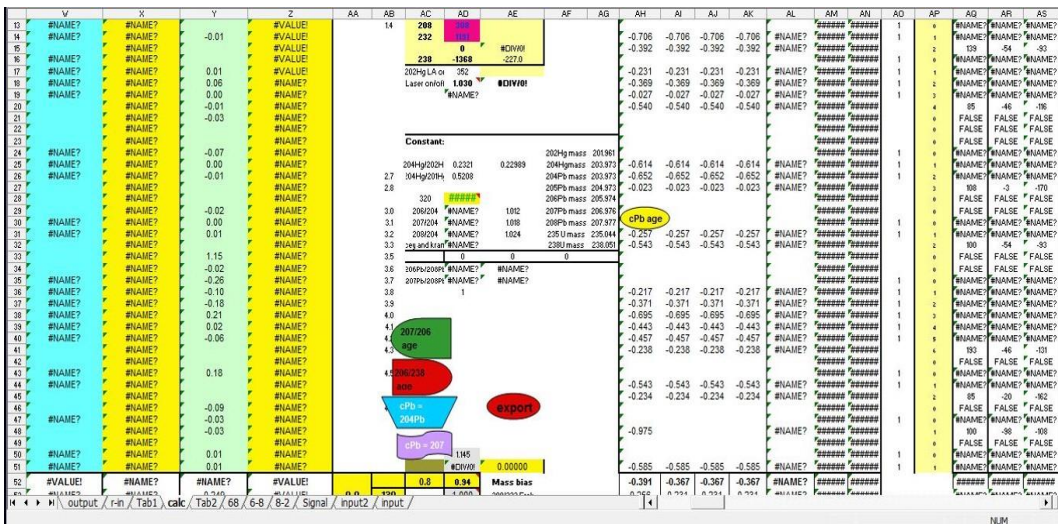


Figura 1.4 - Planilhas de Excel, utilizando macros IsoPlot v3.75 (Ludwig, 2012) para redução de dados off-line e correção para chumbo comum e cálculo de idades (Gehrels & Zeh, 2006).

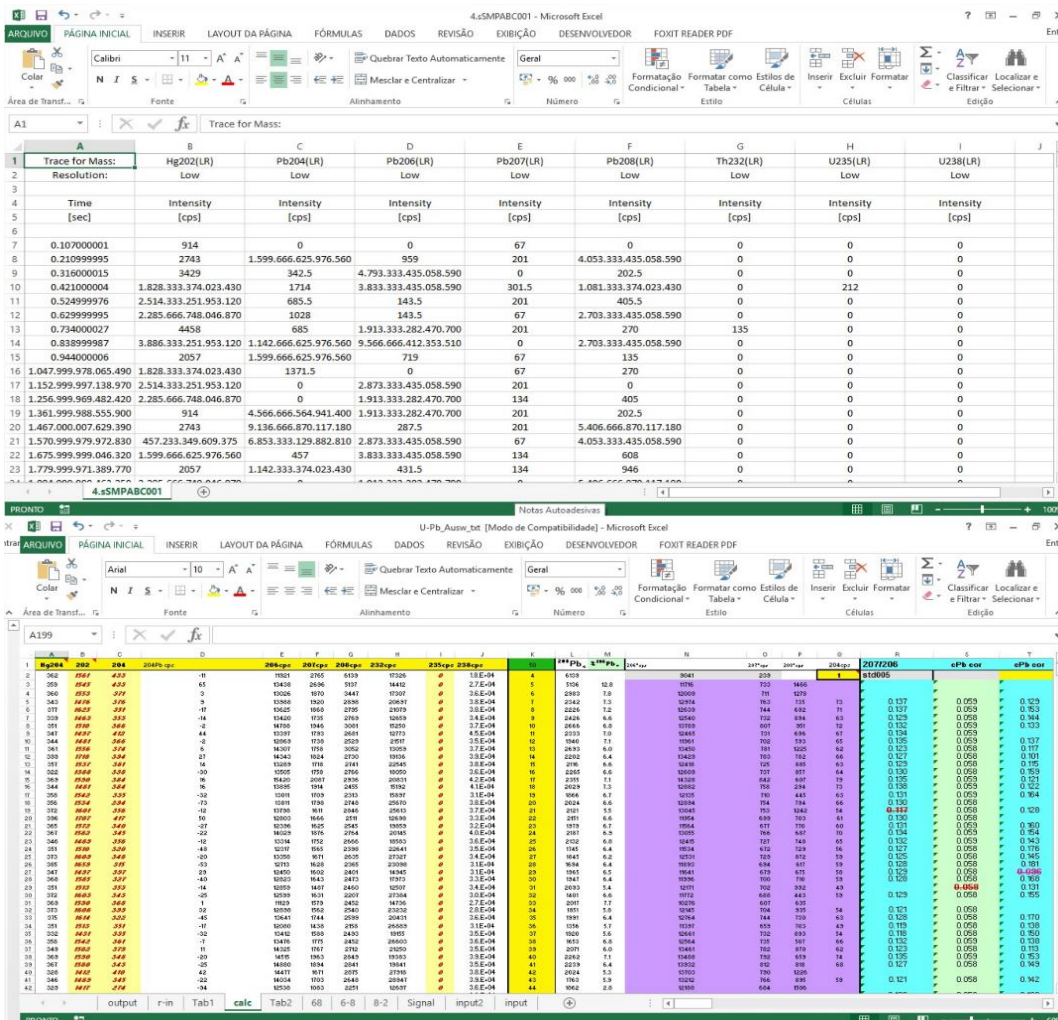


Figura 1.5 - Planilhas de Excel, utilizando macros IsoPlot v3.75 (Ludwig, K.R, 2012) para redução de dados off-line e correção para chumbo comum e razões isotópicas (Gehrels & Zeh, 2006).

1.3. OBJETIVO

O presente estudo tem como objetivo principal o desenvolvimento do *software* SATURN, e a implementação de rotinas que se adequem aos analisadores de massas do tipo multicoletor (MC) e monocollector Setor Magnético (SF), para geocronologia U-Th-Pb com as devidas adaptações inerentes para dados oriundos dos equipamentos *ThermoFisher Scientific*, modelo *Neptune Plus* equipado com um analisador de massas multicoletor (MC-ICP-MS) e *Element 2™* (ICP-MS). Os objetivos específicos são:

- 1) O aprimoramento da rotina de redução para ser aplicada na datação U-Th-Pb através do *software* desenvolvido;
 - a. Propagação de Incertezas;
 - b. Correção de Pb comum para as análises;
 - c. Melhorias na interface gráfica;
 - d. Remoção de picos de interferência;
- 2) Utilização do novo *software on-line* no próprio computador onde já são efetuadas as análises de datação U-Th-Pb, de diferentes tipos de amostras e Materiais de Referência. Realizadas no laboratório de Geoquímica Isotópica do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto a fim de comprovar a aplicabilidade do *software*;
- 3) Comparação dos dados obtidos no novo *software* com resultados obtidos pelo *Glitter* (*software* atualmente utilizado para redução de dados);
- 4) Conversão do *software* para linguagem computacional *Java*, ou outra linguagem que atenda às necessidades do projeto quanto à precisão estatística dos dados.

1.4. MATERIAIS E MÉTODOS

Na realização deste trabalho foram efetuadas as seguintes etapas:

- **Revisão Bibliográfica:** levantamento de dados e trabalhos realizados anteriormente, envolvendo a geocronologia U-Th-Pb, a técnica LA-MC-ICP-MS e técnicas analíticas de tratamento e redução de dados;

- **Desenvolvimento Computacional:** com base nos métodos empregados atualmente para a redução e tratamento de dados geocronológicos, utiliza-se, até o momento, a linguagem computacional MatLAB® no desenvolvimento deste projeto. Com o uso desta linguagem, são criadas bibliotecas, código-fonte e interface gráfica interligados que constituem uma sequência de rotinas responsáveis pela redução e tratamento dos dados.

- **Testes de Redução e Reprodutibilidade:** durante o desenvolvimento do *software* SATURN, produto deste projeto, são realizados testes com dados previamente cedidos pelo Laboratório de

Geoquímica Isotópica do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto. Esses testes possuem o intuito de apurar o desempenho do *software*, os cálculos realizados por ele e a precisão estatística na redução dos dados. De posse dos resultados obtidos com estes testes, é possível realizar alterações no código-fonte, adaptações e melhorias nas rotinas empregadas.

- **Uso dos resultados obtidos:** através destes, pondera-se a compilação de um banco de dados geocronológicos com base em análises realizadas (tanto no uso de materiais de referência quanto de amostras); além da publicação e difusão dos resultados do projeto e do próprio *software* em si;

- **Confecção de artigo científico:** os resultados obtidos, pelo presente projeto, e dados cedidos por demais pesquisadores do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto, serão utilizados na elaboração de um artigo científico que será submetido em um jornal internacional

CAPÍTULO 2

ESTADO DA ARTE

2.1. APRESENTAÇÃO

Neste capítulo serão abordados as técnicas analíticas e os principais aspectos de estudos isotópicos do sistema U-Th-Pb para datação baseada em isótopos radioativos, a importância das correções para ^{204}Pb , remobilização de Pb radiogênico (^{208}Pb , ^{207}Pb e ^{206}Pb), razões das massas isotópicas, idades obtidas e a necessidade do uso de materiais de referência nas análises. A utilização da linguagem computacional MatLAB® na implementação dos métodos de redução e tratamento de dados geocronológicos do sistema isotópico U-Th-Pb, assim como cálculos de idades e propagação de incertezas. Além do princípio das técnicas e análises realizadas.

2.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS

O uso e aplicação da radioatividade na geologia, objetivando a delimitação de eventos, idade da Terra e do tempo de formação das rochas, foi primeiramente lucidado por Arthur Holmes em seu livro *The Age of the Earth* (1913, *in* Faure 1986) com base nas concentrações de Pb e He em minerais ricos em U. Nascia assim o conceito de tempo profundo e a primeira escala de tempo geológico utilizando também os trabalhos realizados por R.J. Strutt (1906 *in* Faure 1986) baseado nas quantidades de ^{88}Ra e reconhecidos por Joly (1908 *in* Faure 1986) que os halos pleocróicos nos minerais são causados pela presença de minerais radioativos (Faure, 1986).

A utilização da técnica geocronológica U-Th-Pb, em minerais como zircão, apatita, monazita e granada, acaba por ser a mais utilizada por pesquisadores para obter idades de diferentes tipos de rochas. Essa técnica vem sendo aperfeiçoada no ramo das ciências analíticas a quase 30 anos, utilizando de amostras sólidas que possuem concentração de elementos radiogênicos como U, Th, Pb e elementos traços. ID-TIMS trata-se de uma técnica com alta precisão (0.1 – 0.01% das idades calculadas) para pequenas concentrações e massas atômicas (Figura 2.1) (Schaltegger *et al.* 2015). Os valores referentes ao fracionamento isobárico das massas podem ser reduzidos ao se tratar os dados obtidos de maneira analítica. Entretanto, outros fatores podem impedir a ionização de U e Pb nos filamentos, reduzindo assim a intensidade do sinal analisado (Schoene, 2014). Outra dificuldade está em trabalhar com dados de zircões com zoneamentos, aqueles que possuem mais de uma idade. Foi considerada uma técnica pioneira, aplicada por Alfred Nier na década de 1950 (Schoene, 2014). Sendo a única técnica que consiste na separação química dos elementos por dissolução (Krogh, 1982), e foi por décadas uma das principais técnicas para geocronologia U-Th-Pb. Após uma rigorosa seleção dos minerais a serem datados, é realizada abrasão química dos minerais com uma solução traçadora em um recipiente de

Teflon com HF ou HCl, onde o U e o Pb são separados de outros compostos químicos em solução (Schoene, 2014; Santos, 2015).

Faure (1986) buscou aplicações desta técnica, porém as análises se apresentaram dispendiosas, tanto na questão da demanda no tempo de execução quanto em custos operacionais, necessitando também de alta qualificação, técnica e específica, para operação do equipamento.

Durante a década de 1970 começou a ser utilizada outra técnica com maior resolução espacial que o TIMS, o SIMS. E este, por sua vez, pavimentou o caminho para a geocronologia de U-Th-Pb com o uso do SHRIMP (Compston *et al.*, 1984). O qual, utilizado em conjunto com o ID-TIMS, possibilitou a obtenção de idades $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, uma melhor resolução espacial para setores geocronológicos menores (Andersen & Hinthorne, 1972a, b; Shimizu *et al.*, 1978), com alta precisão (~2% das idades calculadas) e uma melhor aplicação na geocronologia de zircões detríticos complexos (domínios magmáticos e metamórficos) (Figura 2.1) (Schaltegger *et al.*, 2015). Com a introdução do ICP-MS no mercado para laboratórios, Gray (1985) realizou análises onde se combinava o sistema de laser e o sistema ICP-MS, iniciando assim o uso da técnica LA-ICP-MS na geocronologia.

Fryer (1993), com o uso da técnica LA-ICP-MS em um estudo pioneiro, apresentou análises mais simples e rápidas, para minerais que apresentavam concentrações expressivas de U. Além disso, o método apresenta custos operacionais inferiores, quando comparado com ID-TIMS e SHRIMP, para análises U-Th-Pb *in situ* a nova técnica apresentou grande potencialidade, inclusive, em análise de elementos traços de amostras geológicas, análises pontuais (Jackson *et al.*, 1992) e na medição de seus coeficientes de partição (Jenner *et al.*, 1993).

A técnica LA-ICP-MS com diferentes sistemas de detecção como Q (*Quadrupole*), SF (*Sector Field*) ou MC (*Multi-Colector*), apresentam aplicações que se destacam das técnicas anteriormente mencionadas, dentre elas: melhoria da resolução espacial, quantidade de dados gerados para análise e melhor análise da complexidade interna das amostras. Além disso, a técnica permite uma boa resolução para os contadores de massa multicoletor (0.5% das idades, com alta resolução), quadrupolo (2% das idades, com baixa resolução) (Schaltegger *et al.*, 2015; Dickin, 2005).

<p>TIMS (<i>Thermal-Ionisation Mass Spectrometry</i>)</p>	<p>SIMS (<i>Secondary Ion Mass Spectrometer</i>) - SHRIMP (<i>Sensitive High Resolution Ion Microprobe</i>)</p>	<p>LA-ICP-MS (<i>Laser Ablation-Inductively Coupled-Mass Spectrometry</i>)</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Precisão 0.1 - 0.01% • Média por dia 1 a 2 pontos <p>(Titon <i>et al.</i>, (1955); Wetherill (1956))</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Precisão 2% • Média por dia 20 a 30 pontos <p>(Ireland (1995); Compston <i>et al.</i>, (1984))</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Precisão (MC) 0.5% (Q) 2% • Média por dia 300 pontos <p>(Feng <i>et al.</i>, 1993; Fryer <i>et al.</i>, 1993)</p>

Figura 2.1 - Quadro comparativo quanto precisão e média de pontos realizados em amostras de cada uma das técnicas utilizadas.

2.2.1. TÉCNICA LA-ICP-MS

A técnica LA-ICP-MS (Figura 2.1) é largamente aplicado na medição de razões isotópicas assim como na análise de elementos menores, maiores e traço (Günther & Hattendorf, 2005). As análises são realizadas com o uso de partículas finas, obtidas com a ablação à laser das amostras contidas em pastilha localizada na célula de ablação. O processo de ablação à laser consiste da remoção de uma pequena porção do material amostrado, separado da pastilha por uma pequena explosão originada de um pulso de laser. Dentre as vantagens da aplicação desta técnica pode-se pontuar a redução do risco de contaminação ou perda das amostras; baixa quantidade e material necessário para a realização das análises; irrelevância da dissolução química; e caracterização de sólidos (Russo *et al.*, 2002).

Essas partículas são canalizadas com gás carreador (He) (Figura 2.2a) em forma de aerossol, encaminhadas para a tocha de plasma de Ar onde são ionizadas (ICP) (Figura 2.2b), passando por diferentes separadores de massas através de vácuo e por fim as massas de cada elemento por um sistema de detecção multicoletor (MC), quadrupolo (Q) ou monocoletor (SF) (Günther & Hattendorf, 2005).

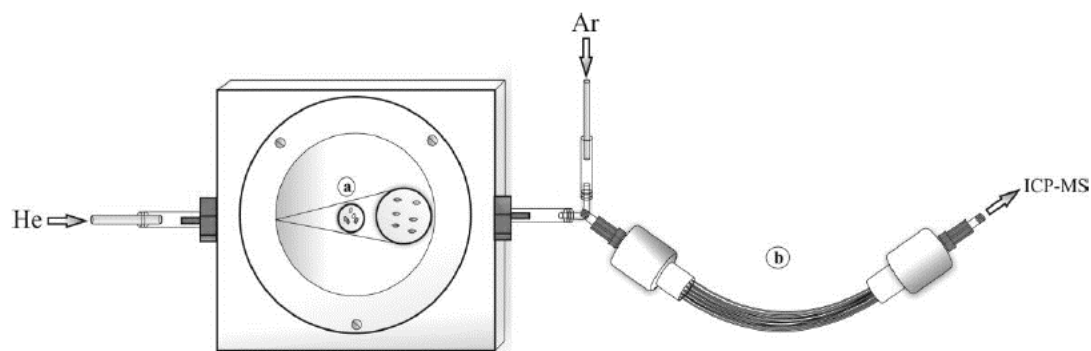


Figura 2.2 - Esquema da célula de amostragem e sistema de mistura de gases. Onde a célula (a), com sua forma, maximiza a passagem do fluxo de gases. O gás He transporta o material e posteriormente se mistura ao gás Ar, aprimorando assim a ionização do material ao entrar no ICP-MS. O misturador de gases (b) aumenta a homogeneização da mistura entre material retirado da amostra e gases antes que alcancem o ICP-MS (Extraído de Takenaka *et al.*, 2015).

Com a utilização de setor magnético (LA-MC-ICP-MS) para aquisição simultânea de massas, ou de detecção monocoletor (LA-SF-ICP-MS), não se atinge uma alta precisão, equivalente ao ID-TIMS ou a alta resolução espacial do SHRIMP (Dickin, 2005). Entretanto, o equipamento possui uma maior sensibilidade e menor necessidade de se corrigir interferências isobáricas, possuindo uma boa resolução espacial ($\sim 30\mu\text{m}$), alta velocidade na aquisição dos dados e menores custos operacionais. Porém, existem fatores que podem prejudicar a leituras dos dados e a interpretação dos resultados, sendo por fracionamento das massas no tempo ou fracionamento estático, o que torna necessário o tratamento dos mesmos (Takenaka *et al.*, 2015).

2.2.2. LA-MC-ICP-MS

As análises utilizadas neste trabalho foram obtidas através do uso de um ICP-MS da marca ThermoFisher Scientific, modelo Neptune Plus, equipado com um analisador de massas multicoletor, consistindo de um arranjo de 5 contadores de íons fixos na parte externa do copo de Faraday (Figura 2.3) medindo simultaneamente as massas de ^{202}Hg , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{238}U , ^{232}Th e 204 (^{204}Hg e ^{204}Pb) (Lana *et al.*, 2017).

O sistema laser utilizado nestas análises espectrométricas foi um G2 *excimer* (Photon Machines) com comprimento de onda de 193nm. Os demais parâmetros deste sistema laser podem ser alterados conforme a necessidade das análises, assim como a largura do pulso (através de atenuador de feixes ou voltagem utilizada na lâmpada), taxa de repetição, duração e taxa da ablação, diâmetro do furo nas amostras e o fluxo de gás carreador na célula de ablação.

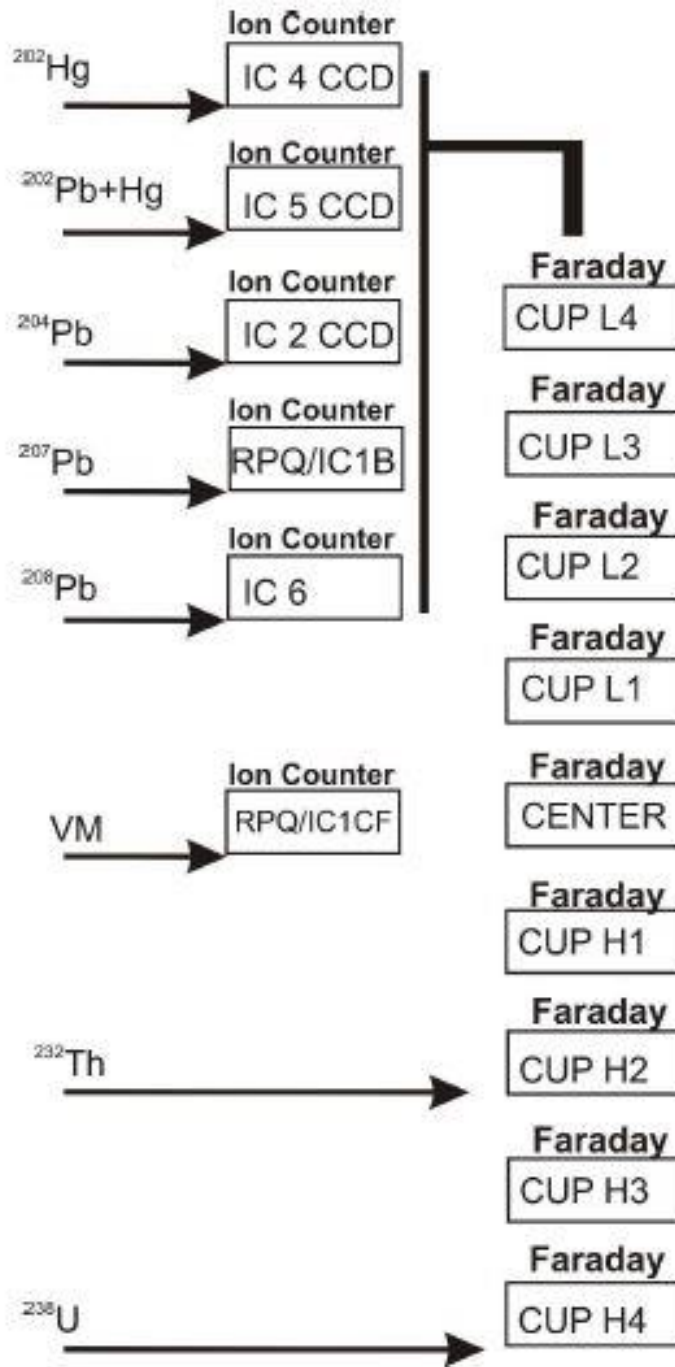


Figura 2.3 - Matriz muticoletora equipada ao ThermoScientific Neptune Plus utilizado neste estudo. (Lana *et al.*, 2017).

2.2.3. LA-SF-ICP-MS

Além das análises obtidas através da técnica LA-MC-ICP-MS também foram utilizados dados de análises realizadas com a técnica LA-SF-ICP-MS. Utilizando do *Element 2™* ICP-MS equipado com um laser CETAC, modelo LSX-213. Esse sistema laser mantém uma temperatura constante em sua unidade óptica através de um resfriador líquido independente da potência em uso, proporcionando estabilidade e confiabilidade ao sistema. Utilizada de frequência quádrupla (com a frequência do laser podendo ser controlada entre 1-20Hz), Nd: YAG laser com comprimento de onda de 213nm, o diâmetro do furo pode ser regulado entre 10-200µm e o pulso de energia pode ser controlada acima de 4mJ/pulso com 1% RSD e 1% RMS.

Os analisadores de massa *Sector Field* utilizam da presença de um campo magnético para realizar as análises, possuem uma alta resolução e sensibilidade combinados com baixas taxas de *background*. No início, este analisador de massas era utilizado com o analisador eletrostático antes do campo magnético, porém hoje em dia se utiliza da chama geometria reversa onde o campo magnético é posicionado antes do analisador eletrostático (Figura 2.4). Assim, obtêm-se vantagem nas leituras de massas reduzindo as elevadas correntes de íons provenientes da fonte, efetuando a leitura apenas das massas selecionadas, provocando uma substancial melhoria na sensibilidade das análises (Moldovan *et al.*, 2004).

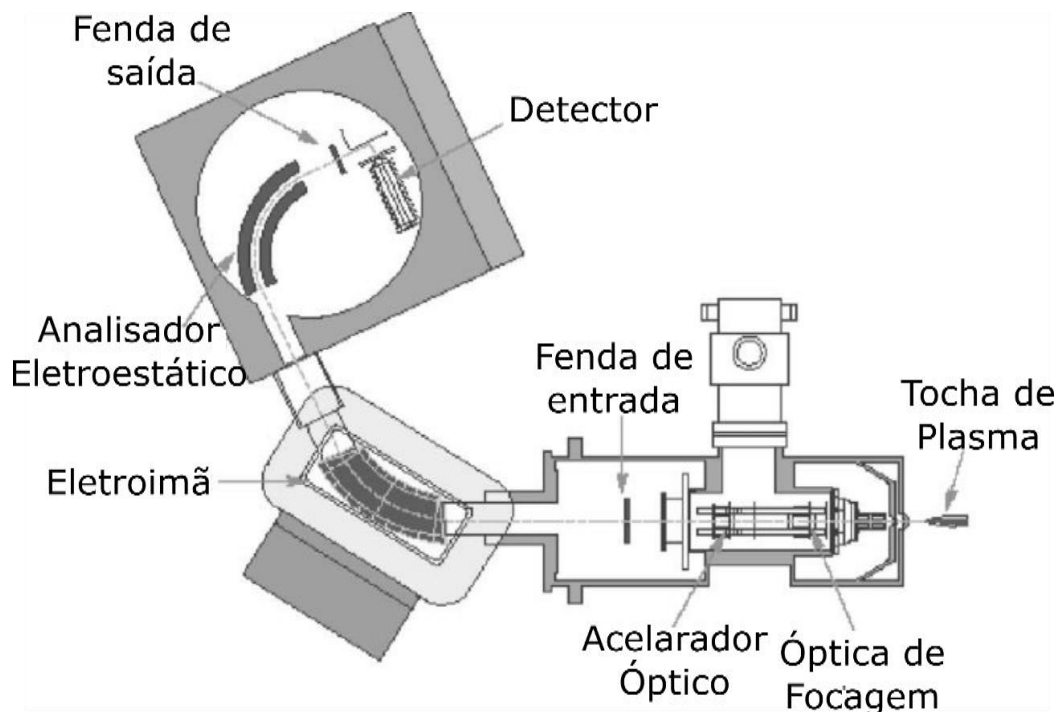


Figura 2.4 - Esquema de espectrômetro de massa de setor magnético com geometria reversa. (Moldovan *et al.*, 2004).

2.3. MÉTODO GEOCRONÓLOGICO U-TH-PB

Neste método são utilizadas amostras de minerais, os quais possuem alta resistência aos processos geológicos e intemperismo físico e químico aos que são submetidos (apatita, zircão monazita rutilo, titanita e xenotima dentre outros). Além disso, também é empregado até mesmo em amostras que se apresentam alteradas mediante a procedimentos de preparação adequados (Compston *et al.*, 1984).

A ampla utilização da geocronologia U-Th-Pb se deve a longa série de decaimento, de isótopos radiogênicos pais (U e Th) que resultam em diferentes isótopos filhos estáveis (Pb), cada uma com um tempo de meia-vida específico (Tabela 2.1). Embora o U ocorra naturalmente na forma de três isótopos (^{234}U , ^{235}U e ^{238}U), o ^{234}U se encontra em meio a série de decaimento do ^{238}U (sendo assim um isótopo filho intermediário) para ^{206}Pb (isótopo filho). Da mesma forma, o ^{235}U decai para ^{207}Pb e o ^{232}Th decai para ^{208}Pb . Entre o início e o fim; destas séries, ocorre o surgimento de diferentes elementos, tendo em vista que os isótopos pais não decaem diretamente para Pb, resultante das séries de decaimentos por emissão de partículas alfa e beta, do núcleo dos elementos pré-existentes (Figura 2.5) (Krane, 1987). Devido ao seu curto tempo de meia-vidas, não são utilizados quando se aborda a datação de eventos representativos na escala de tempo geológico.

Tabela 2.1 - Relações de decaimento de isótopo pai-filho de Urânio e Tório. Modificado de Jaffey et al. (1971) in Dickin 2005.

Caminho de Decaimento	$t_{1/2}$, Bilhões de anos	Constante de Decaimento λ , 1/ano
$^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$	4.47	1.55125×10^{-10}
$^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$	0.704	9.84850×10^{-10}
$^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$	14.01	0.49475×10^{-10}

Assim, ao analisar as quantidades de isótopos pais e isótopos filhos de um dado mineral, é esperado encontrar a mesma quantidade de mols de ambos (Equação 2.1) se o mesmo permaneceu em condições onde não tenha ocorrido fracionamento químico em um sistema magmático, durante processos metamórficos ou hidrotermais.

$$N_1 \lambda_1 = N_2 \lambda_2 = \dots N_f \quad (2.1)$$

Onde N_1 é o número de mols do isótopo pai e λ_1 sua constante de decaimento e N_f é o número de mols do isótopo filho (Krane, 1987).

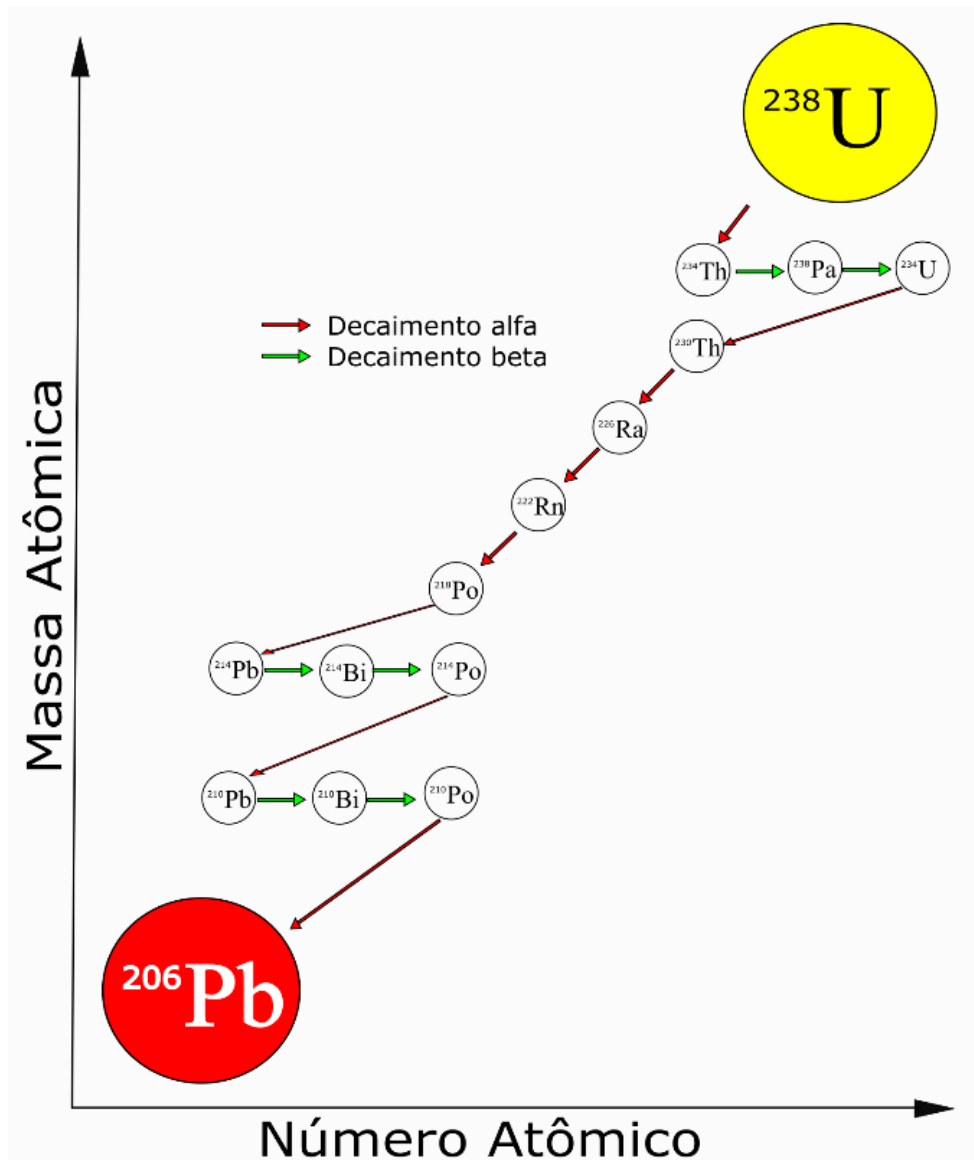


Figura 2.5 - Série de decaimento radioativo do ^{238}U (Radioativo) para ^{206}Pb (estável) através de emissão de partículas Alfa e Beta. (Modificado de Krane, 1987).

2.3.1. CÁLCULO DE IDADES

A questão abordada pela geocronologia U-Th-Pb está presente na relação entre isótopos radiogênicos (pai) e os isótopos radiogênicos estáveis (filhos) no decorrer do tempo. Dois isótopos pai, que possuem séries de decaimento distintas, se desintegrarem em dois isótopos filho. Sendo assim, em um mesmo grão mineral estão presentes dois sistemas geocronológicos diferentes, sobre os quais é possível realizar cálculos que determinam as idades daquele sistema (Dickin, 2005).

Considerando que o mineral a ser utilizado na datação possua o sistema U-Th-Pb fechado, que o equilíbrio secular (quando a atividade do isótopo filho se equipara a atividade do isótopo pai) tenha

vido alcançado e as contribuições iniciais de isótopos estáveis sejam insignificantes. Logo, pode-se aplicar a relação da série de decaimento dos isótopos radiogênicos para o cálculo de idade, apresentadas nas equações simplificadas (2.2), (2.3) e (2.4) (Dickin, 2005).

$$\frac{{}^{206}\text{Pb}^*}{{}^{238}\text{U}} = (e^{\lambda_{238}t} - 1) \quad (2.2)$$

$$\frac{{}^{207}\text{Pb}^*}{{}^{235}\text{U}} = (e^{\lambda_{235}t} - 1) \quad (2.3)$$

$$\frac{{}^{208}\text{Pb}^*}{{}^{232}\text{Th}} = (e^{\lambda_{232}t} - 1) \quad (2.4)$$

Contudo, existem os casos onde o grão mineral passa por alterações, durante processo de metamorfismo ou mesmo durante o tempo de sua formação. Nestas situações o sistema não mais se encontra em perfeito equilíbrio entre isótopos pai e filho. Ocorre assim, a contaminação por Pb comum (${}^{204}\text{Pb}$, não radiogênico) e Pb radiogênico (${}^{206}\text{Pb}$, ${}^{207}\text{Pb}$ e ${}^{208}\text{Pb}$). Um desafio que se mostra presente na geocronologia U-Th-Pb, está na busca para decifrar as contribuições iniciais de ${}^{204}\text{Pb}$ nas amostras analisadas (Schoene *et al.* 2014).

Segundo Stacey & Kramers (1975), a correção de ${}^{204}\text{Pb}$ deve considerar como fatores a idade da diferenciação magmática e de resfriamento da crosta terrestre (idade da Terra), além da contribuição de elementos radiogênicos na época em que o sistema se fecha, com a proposta do dimensionamento da evolução do Pb isotópico terrestre em duas fases (Stacey & Kramers, 1975). Levando em consideração os sistemas de decaimento presentes na geocronologia U-Th-Pb, pode-se utilizar de 3 equações distintas para normalização e cálculo da idade:

$$\left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_t = \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_i + \left(\frac{{}^{238}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda_{238}T} - e^{\lambda_{238}t}) \quad (2.5)$$

$$\left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_t = \left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_i + \left(\frac{{}^{235}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda_{235}T} - e^{\lambda_{235}t}) \quad (2.6)$$

$$\left(\frac{{}^{208}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_t = \left(\frac{{}^{208}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)_i + \left(\frac{{}^{232}\text{Th}}{{}^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda_{232}T} - e^{\lambda_{232}t}) \quad (2.7)$$

Onde o índice “t” indica o tempo de fechamento do sistema, o “i” indica as razões de concentrações iniciais, T a idade de resfriamento da crosta e λ_{232} , λ_{235} e λ_{238} são, respectivamente, as constantes de decaimento dos isótopos ${}^{232}\text{Th}$, ${}^{235}\text{U}$ e ${}^{238}\text{U}$.

Uma outra relação, presente no sistema geocronológico U-Th-Pb, que se mostra benéfica para o cálculo de idades repousa sobre o sistema de decaimento dual U-Pb, permitindo o cálculo e plot de

uma quarta idade com o uso das equações (2.6) e (2.5) encontra-se a equação (2.8). Assim, a idade encontrada através da razão radiogênica $^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$ não possui resolução direta, sendo necessária a aplicação de método matemático iterativo para seu cálculo (Dickin, 2005).

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)^* = \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right) \times \left[\frac{e^{\lambda_{235}T} - e^{\lambda_{235}t}}{e^{\lambda_{238}T} - e^{\lambda_{238}t}}\right] \quad (2.8)$$

Onde * se refere à razão radiogênica $^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$ e assume-se que a razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ represente a constante nos sistemas terrestre e de condritos sendo chamada assim de idade Pb-Pb (ou idade $^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$) (Stacey & Kramers, 1975).

2.3.2. VISUALIZAÇÃO DOS DADOS GEOCRONOLÓGICOS U-TH-PB

Os resultados de análises geocronológicas podem ser representados graficamente de diferentes formas, conforme a necessidade de comparação dos dados. Com o sistema dual de decaimento frequentemente utilizado na geocronologia U-Th-Pb, considera-se que o sistema tenha se mantido fechado e entrado em equilíbrio e depois de aplicadas correções adequadas para concentrações de Pb inicial (radiogênicos ou comum), obtendo-se duas idades concordantes (Faure, 1986). A concordância entre essas duas idades remete à relação entre as razões isotópicas utilizadas no cálculo da referida idade. Caso a linha de representação, da regressão linear, dos pontos obtidos no diagrama das razões $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ e $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$ de uma amostra em que as idades tenham passado por alguma perturbação, não se sobrepõe ao *plot* da concórdia, a idade será considerada como discordante. Por outro lado, quando próximas ou coincidentes da concórdia será considerada concordante.

2.3.2.1. DIAGRAMA CONCÓRDIA DE WETHERILL

Segundo os trabalhos de Wetherill (1956), a representação gráfica das razões $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ e $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$ (onde * indica se houve correção para as massas), obtidas pelas equações (2.2) e (2.3) em cada análise, podem ser inseridas em uma curva paramétrica não linear, uma vez que o tempo de meia-vida do ^{235}U e ^{238}U diferem entre si, representando a mesma idade calculada (Figura 2.6) (Wetherill, 1956).

Neste diagrama, as razões das idades calculadas para cada análise são plotadas muito próximas ou coincidem com a curva Concórdia. Em contrapartida, aqueles que não são plotados sobre a curva são chamadas de idades discordantes, evidenciando que o sistema em algum momento se tornou aberto, causando uma ruptura do equilíbrio do mesmo.

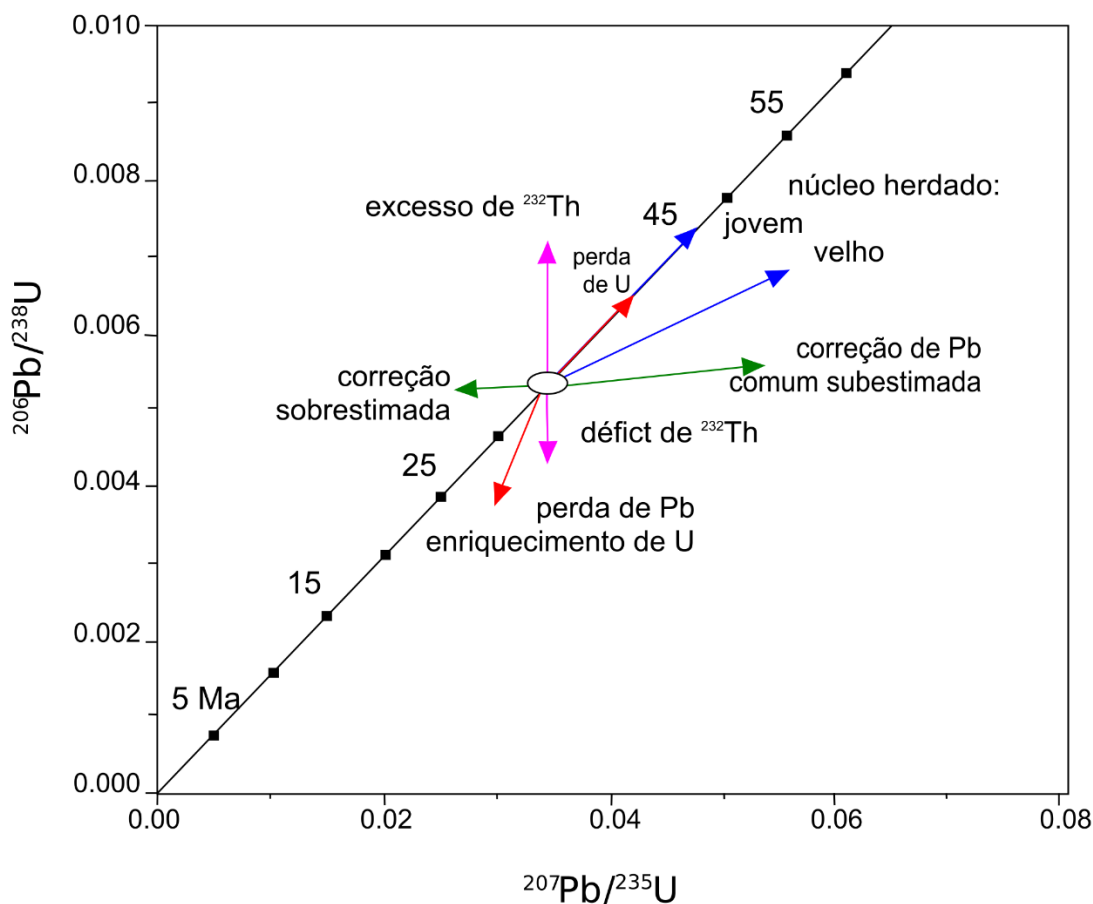


Figura 2.6 - Diagrama concórdia e principais fatores que afetam o plot das razões no diagrama (Modificado de Harrison *et al.*, 2002).

Quando o plot das razões se mostra discordante, isso pode indicar que o sistema, possivelmente, passou por processos de perda ou enriquecimento de Pb, perda ou enriquecimento de U, ou mesmo o sistema pode ter passado por processos onde foram adicionados materiais mais antigos e/ou mais novos (Willians *et al.*, 1984). O comportamento das idades e dos plots podem ser coincidentes com a curva Concórdia ou discordantes devido ao zoneamento do grão mineral. Logo, se o mesmo material analisado possui mais de um domínio geocronológico diferente, realiza-se uma análise gráfica dos dados obtidos. Essa análise, através de regressão linear das idades presentes na curva, e que são discordantes, gera como resultado uma reta (discórdia) a qual intercepta a curva Concórdia em dois pontos distintos (Intercepto Superior e Intercepto Inferior). O ponto de Intercept Superior representa a idade de cristalização ígnea (ponto mais alto) e o ponto de Intercepto Inferior pode ou não possuir significado geológico, como sendo a idade de metamórfica ou corresponder às perdas de Pb (Wetherill, 1956).

2.3.2.2. DIAGRAMA TERA-WASSERBURG

Dentre as opções de diagramas que podem ser construídos para exibição de dados do sistema U-Th-Pb, e uma alternativa que possibilita uma adição ao diagrama concórdia de Wetherill, está o diagrama Tera-Wasserburg (Figura 2.7) onde são plotados no eixo das abscissas e das ordenadas as razões $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, respectivamente (Tera & Wasserburg 1972 a, b).

As razões utilizadas nos eixos deste diagrama podem auxiliar na interpretação dos dados analíticos, onde são avaliadas e corrigidas as contribuições iniciais de Pb no sistema, sendo ele radiogênico ou não, concomitante a cristalização dos constituintes minerais da rocha (Tera & Wasserburg 1972a, b).

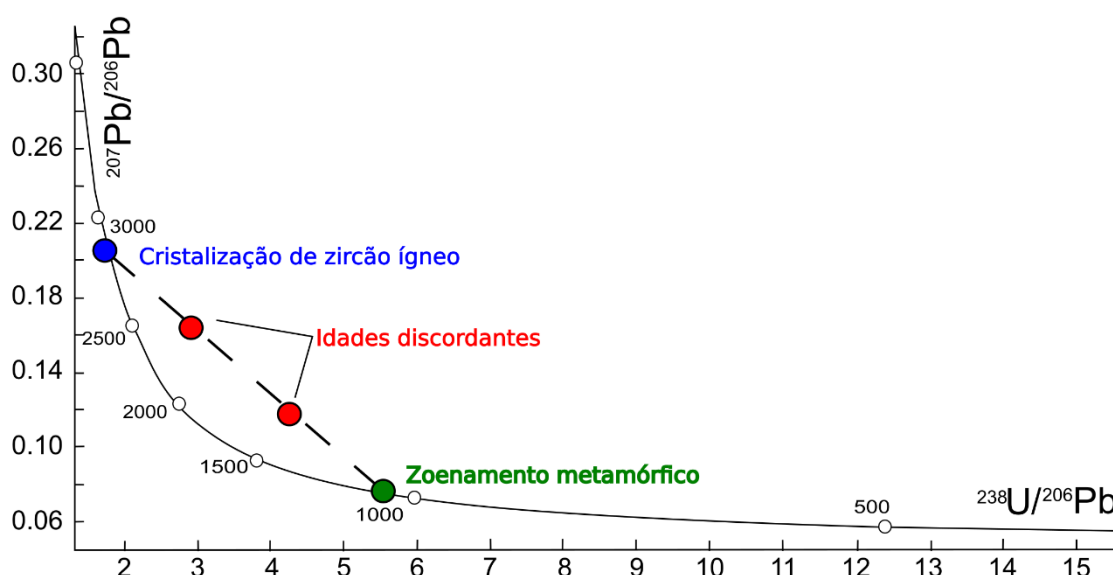


Figura 2.7 - Diagrama de Tera-Wasserburg com o plot de razões que indicam diferentes idades (Modificado de Schoene, 2014).

Este diagrama pode ser interpretado da mesma forma que a concórdia de Wetherill onde a discordância dos dados plotados com a curva paramétrica do diagrama podem indicar contribuição inicial de Pb no sistema. Logo, a regressão linear dos mesmos dados fornecerá uma reta que intercepte a curva no ponto da verdadeira idade $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Porém, se ocorreu ao sistema a perda de Pb ou contribuição de zoneamentos com idades diferentes, a discordância entre as idades pode não prover dados satisfatórios para uma devida interpretação (Schoene, 2014).

2.3.3. REMOBILIZAÇÃO DE PB E SUAS IMPLICAÇÕES

A razões utilizadas nos diagramas não apresentam uma relação linear entre elas devido a diversos fatores, como por exemplo as diferentes taxas de decaimento e meias-vidas do ^{235}U e ^{238}U , contribuição inicial de ^{204}Pb ou de Pb radiogênicos, ganho ou perda de U no sistema, concentrações de

²³²Th no reservatório durante a cristalização da fase mineral ou mesmo núcleos herdados. Sendo assim, as idades plotadas nos diagramas serão discordantes, tanto na Concórdia de Wetherill quanto no diagrama de Tera-Wasserburg. Nesse segundo caso a análise quanto a concordância das idades venha auxiliar na interpretação quanto a contribuição inicial de Pb radiogênico no sistema (*e.g.*, Faure, 1986; Harrison & Watson, 1984; Harrison *et al.* 2002; Cherniak *et al.*, 2001; Schoene, 2014).

Problemas envolvendo a perda e remobilização de Pb passaram a ser abordados em pesquisas e trabalhos na geocronologia (*e.g.* Stacey & Kramers, 1974; Andersen, 2002; Horstwood *et al.*, 2003). Segundo Holmes (1954), a perda de Pb radiogênico é responsável pela discordância entre as idades U-Pb. Se essa perda ocorreu em um tempo considerado recente, as idades ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb representariam as idades mínimas em uma discórdia bem definida ou idades máximas. Tilton (1960) buscou equacionar o comportamento referente à perda de Pb por difusão na estrutura cristalina dos minerais, porém, sendo apenas uma parte da solução do problema quando comparadas idades U-Pb de zircões com micas que coexistem com zircões em granitos e gnaisses.

Outra possibilidade para a remobilização de U e Pb radiogênico do sistema pode ocorrer devido a uma relação de difusão em função do tempo, relacionada aos danos por radiação em um sistema fechado (Wasserburg, 1963). Segundo Schoene (2014) o dano causado ao zircão por radiação se deve à difusão por partículas alfa e fissão, não sendo representativo em altas temperaturas (>900°C) em cristais não metamórficos e maior, em curto espaço de tempo geológico, para zircões em baixas temperaturas (~250°C). Assim, as idades de intercept inferior não indicam o ponto onde ocorreu a perda de Pb e sim quando a mesma cessou após o processo de recristalização mineral.

2.4. A LINGUAGEM COMPUTACIONAL MATLAB®

O uso da linguagem MatLAB® (*Matrix Laboratory*) (Matlab, 2015), aplicada no desenvolvimento do *software* U-PbMAT (Silva, 2017) proporcionou o uso de ferramentas eficazes na construção de gráficos científicos e análises estatísticas, não sendo necessário a declaração de variáveis, ponteiros ou mesmo pré-alocação destas variáveis na memória do sistema. Desse modo, se tornou possível trabalhar com um grande volume de dados e matrizes além de permitir uma depuração de código fonte rápida e eficiente em um ambiente interativo, quando comparada com outras linguagens de programação, tais como *Fortran*, *C* ou *Basic* (Costa, 2003). Com o uso de funções matemáticas estatísticas já implementadas o tratamento do grande volume de dados se tornou viável e ágil.

As principais vantagens no uso desta linguagem computacional residem no fato de se tratar de uma linguagem interpretada não sendo necessário a compilação de toda a biblioteca de instruções criadas o que possibilita o desenvolvimento passo a passo. O uso de funções *inbuilt* permitem o acesso à diversos métodos diferentes para o processamento de dados, além da versatilidade das bibliotecas gráficas que permitem a depuração e visualização de dados processados (Figura 2.8) (Heslop, 2012).

Mesmo com a utilização de uma licença de estudante, a qual possui suas limitações quanto às ferramentas disponíveis, o MatLAB® se mostrou capaz de suprir as necessidades do projeto em questão, além de proporcionar um ambiente interativo e prático para a elaboração de interfaces gráficas.

Na busca por aperfeiçoar o projeto U-PbMAT, preencher lacunas, implementar melhorias e novas rotinas, o atual projeto (SATURN) fez uso da mesma linguagem computacional tendo em vista as vantagens no uso da mesma. Entretanto, é considerada e estudada a possibilidade da migração do código fonte e interface para demais linguagens com o intuito da realização de testes sobre desempenho, performance no processamento dos dados, precisão de dados trabalhos e resultados obtidos.

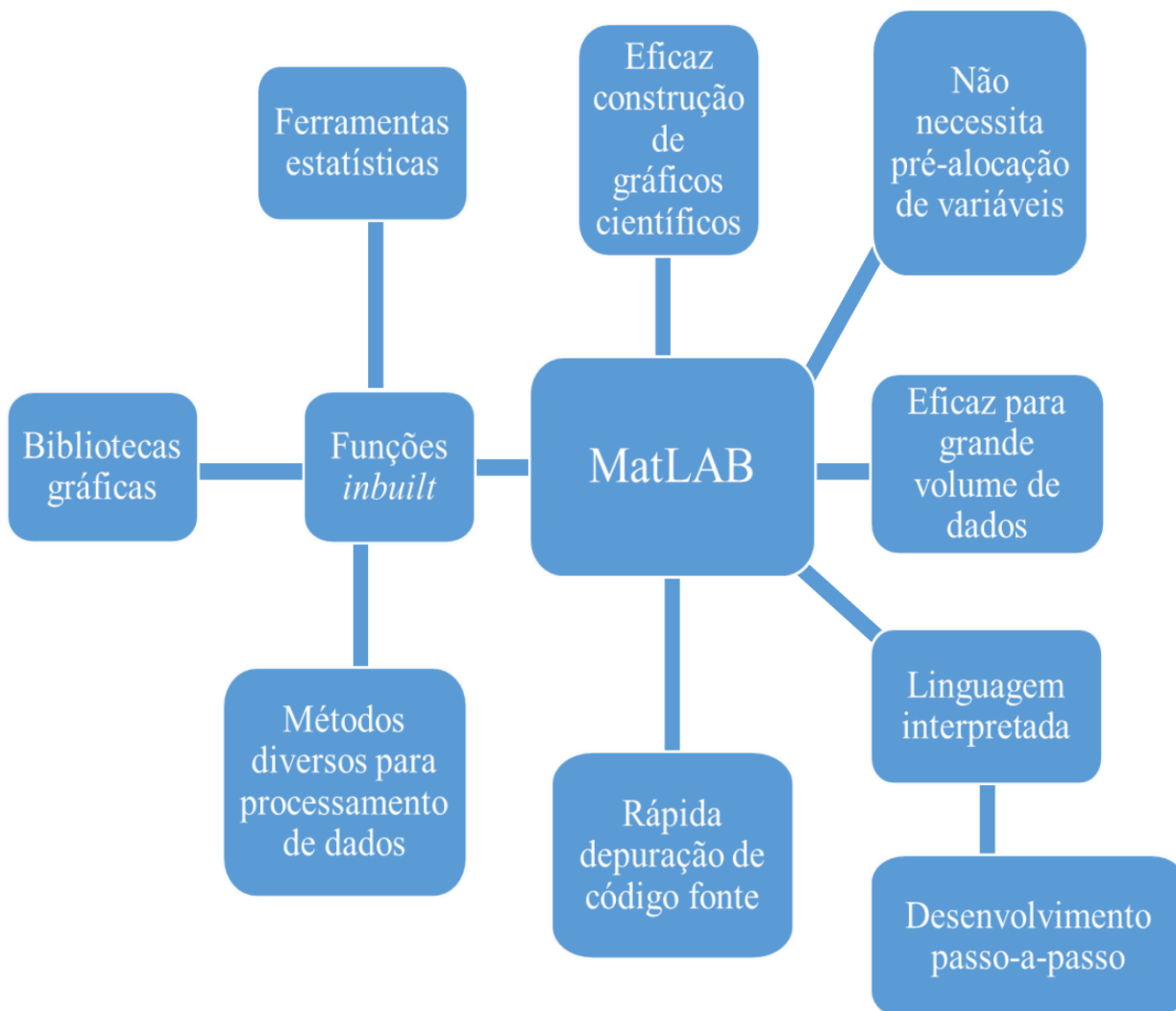


Figura 2.8 - Funcionalidades e aspectos decisivos para a escolha do MatLAB® como linguagem computacional deste projeto.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

SATURN – A NEW U-Pb DATA CORRECTION TOOL FOR LA-ICP-MS

Silva, J.P.A¹, Lana, C.C.¹

¹*Applied Isotope Research Group, Departamento de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 35400-000 Ouro Preto – MG, Brasil*

Resumo: Na geocronologia, são tratados e reduzidos dados que permitem calcular razões isotópicas e incertezas de amostras analisadas em espectrômetros de massas. Dentre as técnicas existentes para aquisição de dados, este trabalho utilizou como enfoque LA-ICP-MS (*Laser Ablation-Inductively Coupled-Mass Spectrometry*) para o método geocronológico U-Th-Pb. A aquisição de dados, seja ela pelo sistema *Multi-collector* (MC), *Setor Magnético* (SF) ou *Quadrupole* (Q), necessita de tratamento e reduções. Os dados adquiridos passam por correções (ex.: interferências isobáricas e fracionamento induzido pelo *laser*) e reduções, as quais consistem no cálculo das razões isotópicas e incertezas. As incertezas totais resultam da propagação das incertezas calculadas, quanto menos os dados necessitam serem reduzidos (corrigidos) menores serão as incertezas. Para este tratamento de dados, existem *softwares* disponíveis (ex.: Glitter, Iolite) que mesmo que possuam uma interface gráfica de fácil utilização e possibilitem a redução de dados *on-line*, não realizam correções de Pb comum ou o controle de *dead-time* dos contadores de íons. Como alternativa para estes *softwares*, existe a possibilidade de um tratamento de dados *off-line* utilizando de planilhas de Excel® e macros VBA. Neste último caso, é possível a aplicação das correções necessárias, porém o resultado final não é obtido de modo prático e dinâmico. Na busca por preencher essas lacunas, quanto ao tratamento de dados na geocronologia, o atual trabalho buscou o aperfeiçoamento de um *software* de redução de dados. Este *software*, desenvolvido no Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto, originalmente fez uso da linguagem computacional MatLAB®. A escolha por esta linguagem de programação se deve ao ambiente de fácil utilização para desenvolvimento dos algoritmos e interface gráfica, além de ferramentas nativas, funções *inbuilt* para processamento matemático-estatístico e ambiente dinâmico para depuração dos dados. Com o objetivo de aprimorar essa ferramenta, foram extraídos da literatura as equações para cálculo de concentrações, razões, idades, esquemas de correção de diversas interferências e propagação de incertezas, sempre considerando as devidas adaptações para dados originários tanto do *Neptune* ICP-MS-MC quanto do *Element II* ICP-MS. Com uma avaliação acerca dos métodos e equações aplicadas no processo, componentes de correções foram eliminados ou

modificados, resultando na obtenção de melhores incertezas. Os dados analisados anteriormente e previamente cedidos, em projetos realizados por pesquisadores do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto, foram comparados quanto à sua redução no SATURN e por outros métodos utilizados atualmente pelo departamento. Através da comparação, com resultados preliminares, foram observadas menores incertezas aliadas a um processo mais eficaz e ágil.

Key Words: Data Reduction; (MC) LA-ICP-MS; Geochronology.

3.1. INTRODUÇÃO

Na geocronologia são utilizados minerais acessórios, que possuem uma larga distribuição nas suítes de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. Dentre estes minerais pode-se destacar zircão, apatita, monazita, titanita e granada. Estes minerais incorporam elementos que possibilitam a obtenção de dados químicos e isotópicos. Além de auxiliar em estudos acerca da composição e evolução da crosta terrestre através do decaimento de isótopos radiogênicos (Dickin, 2005; Gonçalves, 2015).

Entre os sistemas isotópicos existentes, o sistema U-Th-Pb se destaca pelo fato dos minerais acessórios, acima citados, serem resistentes aos fatores intempéricos e conseguirem incorporar certas quantidades de isótopos de U, Th e Pb em suas estruturas. Onde grande parte do Pb presente no cristal possui origem radiogênica (^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb), como resultado do decaimento de ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th . Além de uma pequena contribuição de Pb não radiogênico (^{204}Pb) (Dickin, 2005).

Dentre as técnicas utilizadas para obtenção de dados, e datação isotópica, de amostras geológicas *in situ* nas últimas décadas, destacam-se técnicas de alta resolução como o SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*) (Compston *et al.*, 1984), através da qual foi demonstrada heterogeneidade de idades de um mesmo grão zoneado (Ireland *et al.*, 2008). O melhor exemplo da aplicação da técnica SIMS para datação U-Pb é o SHRIMP (*Sensitivity High Resolution Ion Mass Spectrometry*) (Compston *et al.*, 1984) além da ID – TIMS (*Isotopic Dilution - Thermal Ionization Mass Spectrometry*) que não necessita de tratamento químico das amostras analisadas e possui uma resolução analítica com precisão superior ao SIMS (Williams, 1998). Estas técnicas possuem como obstáculo na sua realização o elevado custo operacional.

Contudo, há a possibilidade do emprego de uma técnica com boa sensibilidade nas análises de íons monoatômicos e a realização de microanálises *in situ*, LA-ICP-MS (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Além de possuir um menor custo operacional, possibilita análises de um maior número de pontos dentro de uma mesma amostra com o mesmo intervalo de tempo que as demais técnicas demandam, assim como o uso de diferentes espectrômetros de massas com analisadores de baixa e alta resolução como: Quadrupolo (Q), monocoletor por Setor Magnético (SF) ou multicoletor (MC). Com as recentes melhorias nas técnicas, o emprego do método LA-MC-ICP-MS oferece maior

sensibilidade e estabilidades nas medições assim como maiores faixas dinâmicas (Horstwood *et al.*, 2003; Horstwood *et al.*, 2016, Moldovan *et al.*, 2004).

Através da técnica LA-ICP-MS os dados são adquiridos através de análise semi-destrutiva *in situ*, com aquisição simultânea com sistema de detecção do tipo multicoletor (MC) ou por leituras de pico (*peak jumping*) em sistema monocolletor (SF), que após recentes melhorias nas técnicas oferecem faixas dinâmicas maiores além de maior sensibilidade e estabilidade para medições através de LA-MC-ICP-MS (Horstwood *et al.*, 2003; Horstwood *et al.*, 2016, Moldovan *et al.*, 2004). Apesar de existirem estudos focados na sua alta resolução espacial, quase não houveram aqueles que buscaram enfoque na precisão e estabilidade da técnica LA-MC-ICP-MS (Hirata *et al.*, 1997; Simonetti *et al.*, 2005, Frei & Gerdes, 2009, Chemale *et al.*, 2012). Os dados adquiridos em cada sequência analítica necessitam de correções aplicadas, para fracionamento induzido pelo laser e interferências isobáricas; tratamento e propagação de incertezas, cálculo de razões isotópicas e idades, intercept superior e inferior, além de correções para ^{204}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb . (Jackson *et al.*, 2004; Iizuka & Hirata, 2004; Klötzli *et al.*, 2009; Lana *et al.*, 2017). Logo, quanto menor a necessidade de aplicar correções aos dados menores serão as incertezas calculadas e consequentemente menores as incertezas totais propagadas.

Para o tratamento, e correção dos dados, são empregados softwares desenvolvidos para este propósito, dispondo de interfaces gráficas, como o Glitter (Griffin *et al.*, 2008), LAMTRACE (Jackson, 2008), LAMDATE & LAMTOOL (Košler *et al.*, 2008), MAS (*Analysis Management System*) (Mutchler *et al.*, 2008), LARS-C (Gebel, 2008), ComPbCorr (Andersen *et al.*, 2008) e Iolite (Paton *et al.*, 2010), alguns de manuseio relativamente fácil pelo usuário, além da redução de dados on-line, ou seja, realizada ao mesmo tempo da obtenção dos dados enquanto que outros são executados após a rodada analítica. Entretanto alguns destes softwares, não sendo de código aberto (*open-source*), não permitem a alteração de determinadas rotinas computacionais aplicadas na redução dos dados, ou mesmo a correção de ^{204}Pb (chumbo comum) o controle de tempo de leitura das massas (*dead-time*) para controlador de íons e rotinas para se trabalhar dados gerados pela técnica LA-MC-ICP-MS. mesmo como seus pontos fortes, possuem certas limitações.

Existem outras possibilidades viáveis para a tratamento de dados, como a utilização de planilhas de Excel, em modo off-line com o analisador de massas, em conjunto com os macros *Isoplot* v3.75 (Ludwig, 2012; Gehrels & Zeh, 2006). Entretanto, mesmo tendo-se uma maior liberdade na redução dos dados, aplicação de correções e outros parâmetros desejados, não se obtêm uma redução de dados direta e dinâmica. Além de ser necessário conhecimento no manuseio de Excel, macros e, certamente, geocronologia.

Na busca por uma ferramenta capaz de reduzir dados geocronológicos, obtidos por analisador de massa do tipo Multicoletor (MC) e Monocolletor (SF), para geocronologia U-Th-Pb, foi desenvolvido o *software* SATURN. Com uma interface gráfica de fácil utilização, SATURN proporciona resultados

satisfatórios de maneira rápida e ágil, com a proposta de suprir necessidades e preencher lacunas presentes em outras ferramentas.

3.2. AQUISIÇÃO DE DADOS

Os dados adquiridos pelos equipamentos possuem sua intensidade de sinal lida em *counts per second* (cps), pelo espectrômetro de massas equipado. As leituras de massas dos isótopos são adquiridos em função do tempo de análise, ou seja, conforme a profundidade de ablação do laser, auxiliando assim na interpretação da heterogeneidade ou homogeneidade dos grãos minerais analisados, possibilitando reconhecer núcleos e zoneamentos onde possam ter ocorrido difusão de Pb, contribuições de Pb inicial, inclusões, características de núcleos herdadas, etc. Através do sinal das leituras, é possível inferir o momento da ablação do laser e definir a faixa de sinal a ser analisada. Durante as análises, os valores do sinal de ^{204}Pb podem não ser precisos devido à interferência isobárica da massa de Hg, sendo uma possível contaminação derivada do gás carregador, de Ar. Sendo assim, são necessárias correções para os valores medidos das massas ^{204}Pb e ^{204}Hg .

Dentre as análises realizadas, foram utilizados materiais de referência externos, para correções de fracionamento residual, das leituras realizadas pelos espectrômetros de massa. Para tal, foram utilizados materiais de referência primários e secundários. As amostras foram analisadas em rodadas, cada uma sendo iniciada com, em média, 22 pontos amostrados. Sendo 2 pontos em materiais de referência no início e 2 no final, estando entre estes, em média, 18 pontos amostrados de idades desconhecidas. Assim, com as leituras de materiais de referência, é possível aplicar as devidas correções para o fracionamento de massas e calibração das leituras no decorrer da rodada analítica. Com os métodos de tratamento de dados comprovando a reprodutibilidade dos resultados, possuindo como base os materiais de referência, há garantia de que os resultados das demais análises sejam confiáveis, após às correções necessárias aplicadas a cada caso em particular.

Como materiais de referência externos, foram utilizadas as titanitas Khan (Heaman, 2009); titanita Bear Lake (Sun *et al.*, 2012); titanita MKED1 (Spandler *et al.*, 2016) (Tabela 3.1). Também foram testadas apatita Durango (McDowell *et al.*, 2005) e a apatita Xuxa (Schuch, 2018) (Tabela 3.2). Foram utilizados zircões GJ-1 (Jackson *et al.*, 2004); zircões Blue Berry (Santos *et al.*, 2015); zircões Mud Tank (Black & Gulson, 1978); zircões 91500 (Wiedenbeck *et al.*, 1995); zircões Tanzania, um material de referência interno, desenvolvido no LOPAG (UFOP), e baixo U (17 a 52 ppm) (Santos *et al.*, unpublished results) (Tabela 3.3). Além da utilização de titanitas, apatitas e zircões como materiais de referência, houve também a aplicação da calcita WC (Roberts *et al.*, 2017) (Tabela 3.4).

Tabela.3.1 – Síntese das principais titanitas utilizadas como materiais de referência para análises isotópicas *in situ* U-Pb.

Material de Referência	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2σ (Ma)	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2σ (Ma)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2σ (Ma)
Khan	510.1	4.9	514.6	1.5	522.3	2
Bear Lake	1047	0.4	1048	0.7	1049	1.3
MKED1	1517.32	0.32	1518.87	0.31	1521.02	0.55

Tabela. 3.2 - Síntese das principais apatitas utilizadas como materiais de referência para análises isotópicas *in situ* U-Pb.

Material de Referência	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2σ (Ma)	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2σ (Ma)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2σ (Ma)
Durango	31.02	0.22	31.02	0.22	31.02	0.22
Xuxa	573	1	573	1	573	1

Tabela 3.3 - Síntese dos principais zircões utilizados como materiais de referência para análises isotópicas *in situ* U-Pb.

Material de Referência	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2σ (Ma)	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2σ (Ma)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2σ (Ma)
GJ-1	600	1	600	1	608	1
Blue Berry	560	1	560	1	560	1
Mud Tank	722	5	732	5	763	5
91500	1062.4	0.4	1062.4	0.4	1065.4	0.3
Tanzania	601.66	0.65	601.66	0.65	601.66	0.65

Tabela 3.4 - Calcita utilizada como materiais de referência para análises isotópicas *in situ* U-Pb.

Material de Referência	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2σ (Ma)
WC	254.4	1.7

3.3. PROCESSAMENTO DE DADOS

3.3.1. SOFTWARE SATURN

Os dados obtidos pelo ICP-MS são exportados em arquivos ASCII, os quais são lidos e processados pelo software SATURN, que calcula razões isotópicas inerentes para análise geocronológica ($^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$, onde $^{235}\text{U} = ^{238}\text{U}/137.818$). SATURN é um software, desenvolvido na linguagem computacional MatLAB pelo *Applied Isotope Research Group* (AIR Group), para o tratamento e redução de dados U-Pb obtidos pela técnica LA-ICP-MS. SATURN possui uma interface gráfica, que facilita a interação entre software e usuário, e proporciona a redução de tratamento de dados geocronológicos de forma rápida e ágil, possibilitando a redução de dados on-

line (à medida que os dados são adquiridos pelo equipamento). Além de proporcionar a aplicação de correções necessárias às análises, como correções para Pb comum, controle de tempo de leitura de massas (*dead-time*) para contador de íons e análises de dados obtidos através de aquisição simultânea de dados com analisador de massa do tipo multicoletor (MC), ou por leituras de pico (*peak jumping*) para analisador de massa do tipo monocolletor (SF). O algoritmo implementado possibilita a normalização das análises com o uso de materiais de referência internos, presentes na rodada analítica, em conjunto com materiais de referência externos.

Os recursos implementados no SATURN incluem:

- Tratamento e redução de dados de sistemas de detecção do tipo multicoletor (MC) e monocolletor (SF) com analisador de massa do tipo setor magnético;
- Seleção automática e/ou interativa do intervalo de sinal a ser analisado
- Visualização gráfica do sinal das análises
- Cálculo da concentração de elementos através do uso de materiais de referência externos e internos (presentes nas análises)
- Correções para *drift* instrumental e de massa
- Detecção automática de pico de sinal nas análises
- Cálculo de incertezas para razões isotópicas individuais de cada análise
- Cálculo de idades $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e suas incertezas
- Geração de Concórdias U/Pb (Wetherhill e Tera-Wasserburg)
- Exportação de resultados simplificados em planilhas de Excel

Outra característica do SATURN é a possibilidade de alterar a faixa de sinal a ser utilizada em cada ponto de análise durante a rodada analítica. Além da análise on-line (em tempo real) de cada ponto, possibilitando a avaliação de escolha do próximo ponto a ser analisado, com base nos resultados obtidos e exibidos em uma tabela simples e de fácil interpretação dos resultados na interface gráfica. Dentre as rotinas implementadas pode-se destacar o tratamento estatístico dos dados adquiridos, proporcionando assim resultados fidedignos às análises e com pouca, senão nenhuma, interferência humana na manipulação dos dados.

3.3.1.1. INTERFACE GRÁFICA

A versão do SATURN (2.0), até o momento, é compatível apenas com o sistema operacional Windows (nas versões 7, 8, 8.1 e 10), enquanto que sua versão para a plataforma Linux e Mac OS em desenvolvimento. As melhorias da atual versão o tornam capaz de processar dados de espectrômetros de massa nos equipamentos: Agilent, Element, Neptune e Jena. O SATURN trabalha com a medição e cálculo de razões isotópicas, idades e incertezas, além da aplicação de correções para as contribuições iniciais de Pb. Sua interface gráfica utiliza de 3 janelas principais: o SATURN ou “Janela Principal”; “Seleção do Sinal”; “Plot de Resultados”; além das interfaces “Materiais de Referência” e “Configurações”. Todas as janelas da interface são dinamicamente conectadas, sendo assim, qualquer alteração realizada em uma das janelas será automaticamente aplicada nas demais.

Durante o tratamento dos dados, como padrão, apenas a janela principal do SATURN permanece aberta, as demais janelas serão abertas pelo usuário quando for definido pelo mesmo a necessidade de alterar algum parâmetro para os dados da rodada analítica. As janelas “Seleção do Sinal” e “Plot de Resultados” estarão visíveis quando requisitado pelo usuário.

No SATURN existem 3 interfaces gráficas. A Janela Principal (Figura 1) exibe as tabelas de resultados das análises, como as concentrações de U e Th; razões isotópicas, incertezas (2σ), idades isotópicas e concordância entre as idades encontradas, tanto para as análises quanto para os materiais de referência internos da rodada analítica, ainda nesta janela, é possível informar valores de correção para *mass-bias* e *offset*, valores de concentração de U e Th de materiais de referência e visualizar valores utilizados como fatores correção na rodada analítica ou mesmo optar pelo método de correção linear das análises. Na janela “Seleção do Sinal” (Figura 2) são exibidos os sinais dos isótopos, de cada ponto, de maneira individual ou em conjunto, no decorrer do tempo de amostragem, onde no painel superior o usuário pode escolher aumentar ou reduzir a faixa de sinal e de background de cada análise. Possibilitando, ao usuário identificar picos nas leituras dos isótopos e zonas estáveis das leituras. Na janela “Plot de Resultados” (Figura 5 e Figura 6) são exibidos graficamente os resultados de U/Pb nos diagramas Concórdia Wetherill (Wetherill, 1956) e Tera-Wasserburg (Tera & Wasserburg 1972 a, b), possibilitando o *plot* de reta com idades de intercept superior e inferior, além de inserir a idade de cristalização. Tanto na janela “Plot de Resultados” quanto na janela “Seleção do Sinal”, quando uma amostra for selecionada, para consulta ou alteração de parâmetros, as demais janelas que estiverem abertas serão automaticamente atualizadas, colocando em destaque o elemento selecionado e, no caso da janela principal, SATURN, toda a linha da tabela de resultados correspondente será destacada.

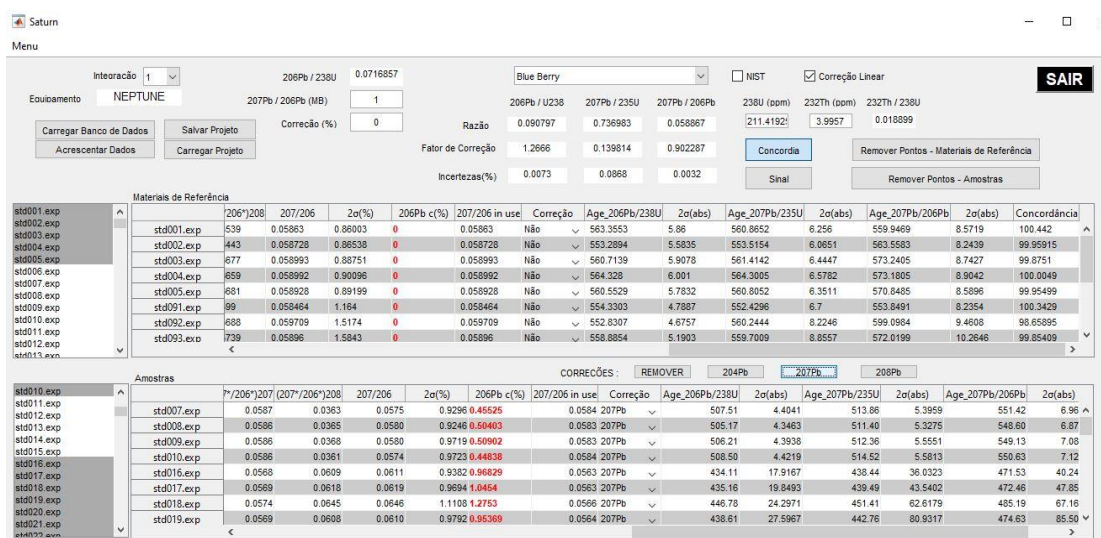


Figure 3.1 - Janela Principal da interface gráfica do SATURN, onde são exibidas as tabelas de resultados das análises, como as concentrações de U e Th; razões isotópicas, incertezas (2σ), idades isotópicas e concordância entre as idades encontradas, tanto para as análises quanto para materiais de referência internos da rodada analítica. Ainda nesta janela, é possível informar valores de correção para *mass-bias* e *offset*, valores de concentração de U

e Th de materiais de referência e visualizar valores utilizados como fatores correção na rodada analítica ou mesmo optar pelo método de correção linear das análises. Através desta interface é possível acionar o restante da interface gráfica.

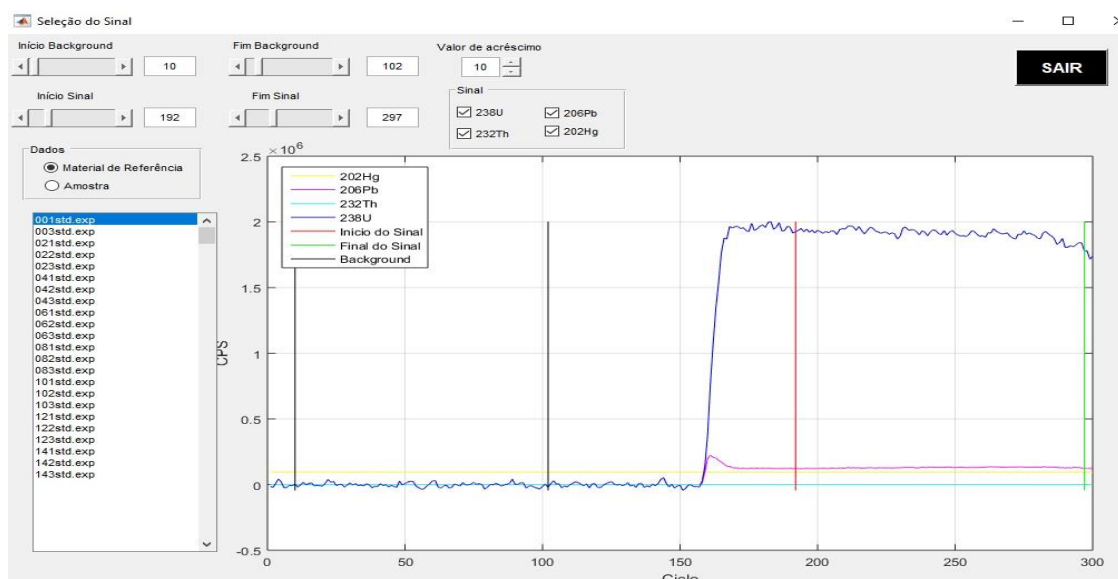


Figure 3.2 - Na janela Seleção do Sinal, são exibidos os sinais dos isótopos, de cada ponto, de maneira individual ou combinados em conjunto, no decorrer do tempo de amostragem, onde no painel superior o usuário pode escolher aumentar ou reduzir a faixa de sinal e de background de cada análise através de controladores individuais de cada faixa. Possibilitando, ao usuário identificar picos nas leituras dos isótopos e zonas estáveis das leituras.

A janela “Materiais de Referência” (Figura 3) permite ao usuário entrar com novos valores para materiais de referência, incluindo NIST, que serão utilizados no tratamento de dados. A janela “Configurações” (Figura 4) possibilita ao usuário consultar ou alterar, para todo o banco de dados trabalhado, as faixas de sinal e background, *cups* (posições) de leitura de cada isótopo e conversão de valores lidos de ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb de mEv para CPS.

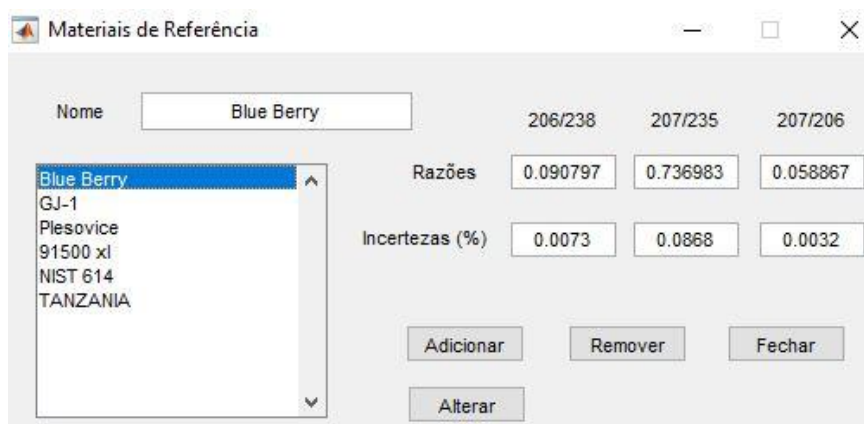


Figure 3.3 - Na interface Materiais de Referência é possível inserir informações de materiais de referência e padrões do tipo NIST, que serão utilizados em rodadas analíticas. Assim como alterar valores dos mesmos ou excluí-los.

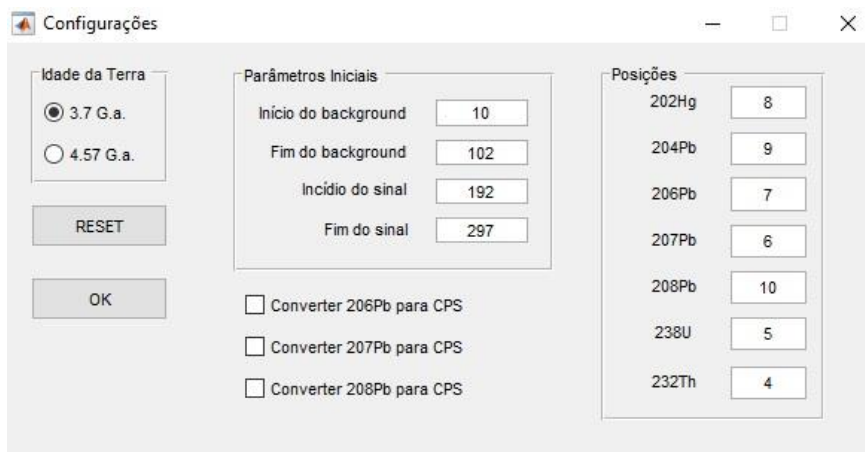


Figure 3.4 - Na janela configurações o usuário pode optar pela idade de diferenciação da crosta terrestre a ser utilizada, alteração de valores globais para início e fim de background e sinal que será aplicado a todo o banco de dados trabalhado, a conversão dos valores de ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb de mEv para CPS das amostras; consultar e/o alterar os *cups* de leitura de cada massa.

O software SATURN foi desenvolvido para o processamento de dados U/Pb, e calcular razões isotópicas e idades, desconhecidas, de minerais como zircões, apatitas, granadas e calcitas, utilizando de materiais de referência internos e externos, com idades conhecidas. SATURN viabiliza, também, o emprego de opções no tratamento dos dados, para se contornar o fracionamento das leituras durante o processo de ablação, seja através da aplicação de fatores de correção, ou mesmo através de regressão linear, com base nos materiais de referência utilizados, bem como correção para as contribuições de Pb inicial, ancorado nas leituras de ^{204}Pb , e assim realizando as correções nas razões isotópicas para contribuições iniciais de ^{204}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb .

Resultados, obtidos pelo SATURN, mostram a reprodutibilidade de resultados através do tratamento e redução de dados trabalhados por outros métodos disponíveis. Além de demandar menor tempo de interação software-usuário.

As tabelas de resultados obtidos pelo processamento de uma rodada analítica podem ser exportadas diretamente para planilhas EXCEL, sendo possível, ao se carregar essas planilhas no SATURN, continuar o projeto e a redução do ponto em que se parou.

3.3.1.2. SELEÇÃO DE SINAL DAS ANÁLISES EM FUNÇÃO DO TEMPO DE AMOSTRAGEM

A amostragem de dados, seletivamente integrados, pelo tempo de amostragem da técnica LA-ICP-MS é geralmente subestimada. No tempo de amostragem a ablação do laser penetra na amostra com a profundidade relacionada a frequência utilizada pelo laser. Sendo assim, é criado um perfil em profundidade no grão mineral amostrado, onde são medidas a composição e razões isotópicas. Com a representação gráfica do sinal obtido pela amostragem e interpretação, pode-se definir zonas no grão

mineral que possam ter passado por perda de Pb ou que possua concentração de Pb comum significativa para a análise dos dados.

Com o software adequado, sinais e razões isotópicas podem ser visualizados e o intervalo do sinal pode ser escolhido para ser tratado, reduzindo assim a possibilidade de interferência de Pb comum nas análises e resultados. Conforme mostrado na Figura 2, a janela “Seleção de Sinal” auxilia o usuário na escolha do intervalo do sinal a ser utilizado.

3.3.1.3. DIAGRAMA WETHERHILL E TERA-WASSERBURG

A utilização do *plot* de resultados, das razões isotópicas, nos diagramas Concordia de Wetherill e Tera-Wasserburg, trata-se do método mais efetivo de consulta e validação dos resultados. Possibilitando interpretar os resultados e escolher a melhor correção a ser aplicada em cada caso de contribuição de Pb Comum, sendo ele, ou não, de origem radiogênica, concomitante com a cristalização dos constituintes minerais da rocha. Além de auxiliar para a devida interpretação e aplicação de correções para *mass bias*, efeito matriz e fracionamento de massa ou *drift* instrumental. Em adição ao diagrama concórdia proposta por Wetherill (1956) (Figura 5), está o diagrama concórdia de Tera-Wasserburg onde são *plotados* no eixo das abscissas e das ordenadas as razões $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, respectivamente (Tera & Wasserburg 1972 a, b) (Figura 6).

A regressão linear, dos resultados *plotados* neste diagrama, fornece uma reta que irá interceptar a curva paramétrica em dois pontos distintos, representando assim as idades de intercept superior e inferior, onde este último será o ponto de verdadeira idade $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Contudo, caso o sistema tenha passado por evento de perda de Pb, contribuição de núcleos de idades diferentes herdados, essa discordância poderá não gerar dados para uma interpretação satisfatória (Schoene, 2014).

3.3.2. CORREÇÃO DE FRACIONAMENTO E DRIFT

O protocolo de processamento dos dados é empregado na correção de fracionamento de massa e *drift* instrumental resultante da rodada analítica, tanto para uma quantidade considerável de análises, quanto para o *drift* do equipamento durante o período de realização das análises. Em condições de análise, com o equipamento estável, onde são realizadas rodadas analíticas com uma menor quantidade de amostras, a variação do equipamento a ser considerado passa a ser menor, ocorrendo, então, o fracionamento da massa de ^{206}Pb de acordo com a massa medida de ^{238}U . A correção para este fracionamento de massa é realizado com a aplicação de fatores de correção, conforme equações (Equação 3.1) onde cada fator encontrado, é aplicado na respectiva razão isotópica de interesse, através da proporção medida em materiais de referência primários utilizados, em conjunto com razões isotópicas de 20-50 amostras desconhecidas, antes e depois.

$$FC = \left(\frac{VC}{\bar{X}} \right) \quad (3.1)$$

Onde FC = fator de correção encontrado a ser aplicado nas razões isotópicas dos materiais de referência primários a fim de normalizar o fracionamento de massa, VC = valor aceito para a razão isotópica em questão do material de referência primário utilizado e \bar{X} = a média das razões isotópicas do material de referência primário utilizado. Contudo, quando são tratadas rodadas analíticas com um número elevado de análises, além do fracionamento da massa de ^{206}Pb pela massa de ^{238}U , ocorre também o *drift* do equipamento no decorrer do dia em que as análises são realizadas. As razões isotópicas obtidas pelas medições dos materiais de referência primário, são interpoladas através de uma regressão linear, e os termos obtidos são aplicados nas razões isotópicas correspondentes, conforme equação 3.2:

$$CL = \left[\frac{VC}{(\alpha+i)+\beta} \right] \quad (3.2)$$

Onde CL = fator de correção linear a ser aplicado em cada análise, VC = valor certificado da razão isotópica em questão do material de referência primário utilizado, α e β são os coeficientes angular e linear da regressão linear e i = o índice da amostra em que o fator de correção linear será aplicado.

3.3.3. CORREÇÃO DE EFEITO MATRIZ

Em análises geocronológicas, onde é utilizado um material de referência secundário, cuja idade deveria ser relativamente similar ao material de referência primário, é revelado, assim, um *offset* sistemático entre os materiais de referência. Essas variações são devidas ao “efeito matriz”, comumente relacionados aos diferentes fracionamentos de U/Pb entre minerais de composição diferente ou alta concentração de U. O efeito matriz, devido a este fato, gera certezas sistemáticas tornando difícil a propagação das incertezas, mesmo entre minerais certificados, sem a devida correção (Schoene *et al.*, 2014, Takenaka *et al.*, 2015, Horstwood *et al.*, 2003).

3.3.4. CORREÇÃO MASS-BIAS

No decorrer de uma rodada analítica, onde é utilizada uma grande quantidade de pontos analisados, ou devido à fatores como a calibração do equipamento no ato das análises, podem ocorrer variações nas leituras das massas de ^{207}Pb e ^{206}Pb . Essas pequenas variações de leituras são identificadas através da aplicação de materiais de referência, primários e secundários, em meio a amostras desconhecidas. Mesmo após aplicar correções para as concentrações de Pb inicial, de fracionamento de massa e *drift* instrumental, quando a razão isotópica $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ encontrada não condiz com a idade modelo, se torna necessária aplicar a correção para esta variação instrumental (Schoene *et al.*, 2014, Horstwood *et al.*, 2003). Essa correção é utilizada apenas para os cálculos das idades $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, em minerais portadores de Pb comum (*e.g.* titanita, calcita, granada e apatita), onde o usuário informa, na interface do programa de redução de dados, a porcentagem da variação a ser considerada, sendo aplicada somente para as razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de idade desconhecida.

3.3.5. CORREÇÃO PARA PB INICIAL

As correções para as estimativas iniciais de Pb são fundamentais, para estimativas mais precisas das razões isotópicas, e subsequente, idades mais precisas. Durante a cristalização no mineral, podem ocorrer contribuições tanto de ^{204}Pb quanto de Pb radiogênico. Assim, como a contribuição inicial de Pb, podem ocorrer a mistura de elementos de núcleos herdados além da perda de Pb por difusão. Essas contribuições iniciais tendem a influenciar nos valores obtidos das razões isotópicas, idades e, conseqüentemente, nos diagramas (Schoene, 2014).

Com a proposta do dimensionamento da evolução do Pb isotópico terrestre em duas fases (Stacey & Kramers, 1975) leva-se em consideração os sistemas de decaimento presentes na geocronologia U-Th-Pb, podendo ser utilizadas de três equações distintas (equações 3.3, 3.4 e 3.5), empregadas para a correção e normalização de razões e idades isotópicas:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_t = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda_{238}T} - e^{\lambda_{238}t}) \quad (3.3)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_t = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i + \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda_{235}T} - e^{\lambda_{235}t}) \quad (3.4)$$

$$\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_t = \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i + \left(\frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda_{232}T} - e^{\lambda_{232}t}) \quad (3.5)$$

Onde o índice “t” indica o tempo de fechamento do sistema, o “i” indica as razões de concentrações iniciais, “T” a idade de resfriamento da crosta e λ_{232} , λ_{235} e λ_{238} são, respectivamente, as constantes de decaimento dos isótopos ^{232}Th , ^{235}U e ^{238}U . Em casos onde o material de referência primário possua contribuições significativas de Pb comum, as correções são aplicadas nestes primeiramente.

Nas técnicas geocronológicas, aplicadas ao sistema U-Th-Pb, durante a leitura de massas, leituras de pico (*peak jumping*) através de LA-SF-ICP-MS ou aquisição simultânea por LA-MC-ICP-MS, também são realizadas as leituras de ^{204}Pb , utilizadas para a correção de Pb inicial nas amostras ou mesmo para o Pb comum, resultando do processo de preparação das amostras para análises, que mesmo assim se mostra inferior na técnica LA-ICP-MS do que nas outras técnicas (Schalteger *et al.*, 2015). Minerais utilizados na geocronologia U-Th-Pb, tais como, apatita, granada, monazita e zircão tendem a possuir, em sua composição, altas concentrações de ^{204}Pb (Horstwood *et al.*, 2003).

As correções são levadas em consideração devido à interferência isobárica de ^{202}Hg e ^{204}Hg (com a razão natural de $^{202}\text{Hg}/^{204}\text{Hg}$ com abundância de 4.36), presentes no gás carreador de Ar, causando interferência na leitura da massa de ^{204}Pb pela baixa intensidade de sinal (Lana *et al.*, 2017). A medição da massa de ^{204}Pb durante as análises, por receber contribuição no sinal das medições de ^{204}Hg (abundância isotópica de 6,87%), é corrigida com o emprego de ajuste da faixa de sinal utilizado e através dos diagramas concórdia de Wetherhill e Tera-Wasserburg. Após a correção para as medições

de massa 204, pode ser aplicada a correção para contribuições iniciais de ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb . Contudo, a correção de Pb comum não se mostra efetiva em amostras onde a leitura de massa 204 (^{204}Hg e ^{204}Pb) é extremamente baixa ou inexistente, não sendo assim necessária nestes casos (Schoene *et al.*, 2014, Horstwood *et al.*, 2003).

3.3.6. PROPAGAÇÃO DE INCERTEZAS

Quando é trabalhada a propagação de incertezas dos dados, protocolos de processamentos são fundamentais na abordagem, conforme a estrutura matemática dos dados. Ao se trabalhar com dados de LA-ICP-MS, o tratamento dos dados infere diretamente nos resultados obtidos, como idades e razões isotópicas, além de influenciar na interpretação dos resultados finais. Logo, é importante a padronização no tratamento dos dados e propagação das incertezas (Horstwood *et al.*, 2016).

Com a utilização do SATURN, os dados primeiramente são tratados apenas para os intervalos definidos, para a integração dos valores de leitura de ablação. Logo, a maneira como os dados são tratados, consiste, em subtrair os valores de leitura de background, a média das leituras de cada isótopo, calcular razões isotópicas, aplicar correções para fracionamento induzido pelo laser ou por *down-hole*, calcular o desvio padrão das razões e médias (equações 3.6 e 3.7), aplicar correção para *drift* instrumental, normalizar para o material de referência primário calcular a reprodutibilidade para o mesmo, corrigir os valores medidos para Pb comum e Pb inicial e realizar a devida propagação das incertezas (equação 3.8). A abordagem faz uso da “razão das médias”, onde as médias das intensidades dos sinais, de isótopos relevantes nas análises, são calculadas, com a subtração do branco do sinal e do gás medido, e assim, o desvio padrão da média é adicionada quadraticamente.

As incertezas das razões $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (equação 3.6) e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (equação 3.7), são combinadas estatisticamente, por aproximação numérica não estocásticas, sendo então propagadas e aplicadas em análises de amostras desconhecidas e materiais de referência, de maneira individual. Como a razão isotópica $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ é derivada da correção de massas das razões $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ assumindo que a razão $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ uma taxa de abundância natural com o valor de 137.88. A propagação do erro para razão $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (equação 3.8) é encontrada em função da equação 3.6 e equação 3.7. (Horstwood *et al.*, 2003). As razões isotópicas dos materiais de referência são interpoladas entre as medições das mesmas para estimar os valores das razões, no decorrer do tempo de análise, em amostras desconhecidas (Horstwood *et al.*, 2016).

$$\sigma_{\frac{206}{238}} = \sqrt{A^2 + B^2 + C^2 + \frac{D_{206}}{238}^2} \quad (3.6)$$

$$\sigma_{\frac{207}{206}} = \sqrt{A^2 + E^2 + C^2 + \frac{D_{207}}{206}^2} \quad (3.7)$$

$$\sigma_{\frac{207}{235}} = \sqrt{\frac{\sigma_{206}^2}{238} + \frac{\sigma_{207}^2}{206}} \quad (3.8)$$

Onde A = erro padrão da razão $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ do material de referência primário, B = erro padrão da razão $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ da amostra analisada, C = normalização dos valores da massa de ^{206}Pb após correção de Pb inicial, D = valores certificados das razões $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ e $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ do material de referência primário e E = erro padrão da razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ da amostra analisada.

Assim, as incertezas e as razões isotópicas dos materiais de referência, que são considerados como sendo uma mesma população, e que as variações nos valores lidos representam a variância entre as medições, são propagadas para se estimar os valores das razões de amostras desconhecidas. Para a razão $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, a incerteza mais significativa para erro sistemático, isso ocorre devido ao comportamento de fracionamento elementar durante a medição, o que pode ser corrigido através do uso dos valores da população de material de referência empregados na correção *downhole*. Para a razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, a variação se mostra mais evidente em medições precisas o suficiente. Quando utilizada a correção para Pb inicial com modelos de composição de Pb, como por exemplo o modelo de Stacey & Kramers (1975), a propagação das incertezas é aplicada na etapa final de tratamento (Horstwood *et al.*, 2016).

3.3.7. QUADRADO MÉDIO DO DESVIO PONDERADO (MSWD)

O Quadrado Médio do Desvio Ponderado (MSWD), conforme descrito por Wendt & Carl (1991), é utilizado como teste estatístico na avaliação de linha de regressão de dados experimentais, dos quais são conhecidos os erros e desvios. E quão bem a linha de regressão descreve os dados. Quando o valor do MSWD é menor e próximo de 1, isso significa que os valores dos desvios observados da linha de regressão se encontram dentro do erro analítico sem dispersões adicionais. Porém, quando valor é maior do que 3, não se pode dizer que os dados foram obtidos a partir de uma isócrona e sim através de uma “errocrona” (Wendt & Carl, 1991), trazendo assim a interpretação duvidosa para as idades obtidas. Assim como, para valores de MSWD menores que 0.3 possam indicar para alguns uma boa isócrona e certeza de 99%, para outros são evidência de que os erros foram superestimados, e que necessitam de uma maior determinação e análise dos erros antes de ser realizado o teste estatístico do MSWD. Logo, o MSWD, pode ser descrito conforme a equação 3.9, onde o S é a soma residual das distâncias de cada ponto até a linha de regressão (médias ponderadas), e df são os graus de liberdade.

$$MSWD = \frac{S}{df} \tag{3.9}$$

Ao lidar com questões sobre a razão isotópicas e idades U / Pb, é adotada uma notação bidimensional (X-Y) (Ludwig, 1998). A soma residual das distâncias (medias ponderadas) de um espaço amostral de N análises, conforme a equação 3.10:

$$S = \sum_{i=1}^N v_i^T \Omega_i v_i = \sum_{i=1}^N R_i^2 \Omega_i^{11} + r_i^2 \Omega_i^{22} + 2R_i r_i \Omega_i^{12} \tag{3.10}$$

Onde v_i pode ser descrito como um vetor de valores residuais (equação 3.11), e Ω_i como a matriz de desvios padrões das médias ponderadas e suas covariâncias (equação 3.12).

$$v_i = \begin{pmatrix} X_i - \bar{X} \\ Y_i - \bar{Y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_i \\ r_i \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

$$\Omega_i = \begin{pmatrix} \Omega_i^{11} & \Omega_i^{12} \\ \Omega_i^{12} & \Omega_i^{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{\bar{X}_i}^2 & cov(X_i, Y_i) \\ cov(X_i, Y_i) & \sigma_{\bar{Y}_i}^2 \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

Com a resolução por diferenciação das equações 3.10, 3.11 e 3.12, pode-se encontrar os valores de \bar{X} e \bar{Y} , simplificado conforme as equações 3.13 e 3.14 (Ludwig, 1998).

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N \Omega_i^{22} \sum_{i=1}^N (X_i \Omega_i^{11} + Y_i \Omega_i^{12}) - \sum_{i=1}^N \Omega_i^{12} \sum_{i=1}^N (Y_i \Omega_i^{22} + X_i \Omega_i^{12})}{\sum_{i=1}^N \Omega_i^{11} \sum_{i=1}^N \Omega_i^{22} - (\sum_{i=1}^N \Omega_i^{12})^2} \quad (3.13)$$

$$\bar{Y} = \frac{\sum_{i=1}^N \Omega_i^{11} \sum_{i=1}^N (Y_i \Omega_i^{22} + X_i \Omega_i^{12}) - \sum_{i=1}^N \Omega_i^{12} \sum_{i=1}^N (X_i \Omega_i^{11} + Y_i \Omega_i^{12})}{\sum_{i=1}^N \Omega_i^{11} \sum_{i=1}^N \Omega_i^{22} - (\sum_{i=1}^N \Omega_i^{12})^2} \quad (3.14)$$

3.4. RESULTADOS

3.4.1. TESTES DE REDUÇÃO DE DADOS

Com o intuito de comprovar a reprodutibilidade de dados, e precisão (propagação de incertezas e erros) da técnica LA-ICP-MS, com o software de redução de dados SATURN, foram trabalhados dados de rodadas analíticas com medições alternadas entre material de referência primário e secundário entre amostras de idades desconhecidas. Dentre os materiais de referência primários utilizados, considerados adequados para uso como material de referência U-Pb, foram utilizados titanitas, apatitas, zircões e calcita.

Análises realizadas por LA-MC-ICP-MS, foram processadas com o software SATURN. Os resultados encontrados, para os materiais de referência de zircão 91500, Mud Tank e Tanzania, se apresentaram semelhantes àqueles descritos em trabalhos anteriores, idades U-Pb com variações numéricas, cujas razões isotópicas encontradas, quando plotadas no gráfico concórdia de Wetherill (Figure 3.5) e de Tera-Wasserburg (Figure 3.6) se mostraram concordantes com aquelas descritas anteriormente. Assim como para o material de referência de calcita WC, com idade de cristalização ancorada em 254 Ma, apresentou idades de intercept superior de 5003,63 Ma e intercept inferior de 257,05 Ma (Figure 3.7A), e sem a inserção da idade de cristalização, apresentando idades de intercept superior de 4803,37Ma e inferior de 253,90Ma (Figure 3.7B); calcita Rio Maior, com idade de cristalização ancorada em 60Ma, apresentando idades de intercept superior de 5026,18Ma e inferior de 61,31 Ma (Figure 3.7C); e matriz da calcita Rio Maior, com idade de cristalização ancorada em 160 Ma, com idades de intercept superior de 4929,48 Ma e inferior de 157,47 Ma (Figure 3.7D).

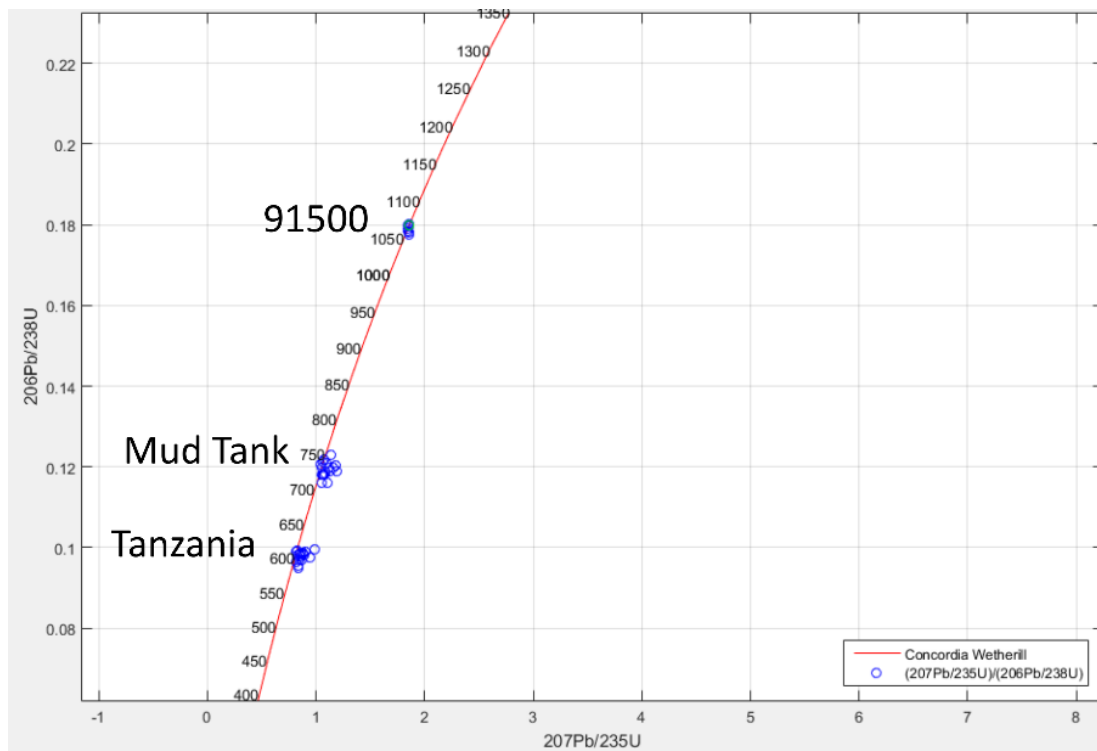


Figure 3.5 - Gráfico gerado na janela Plotagem de resultados, mostrando o gráfico Concordia U / Pb de Wetherhill. Neste exemplo, os resultados dos zircões 91500 (Wiedenbeck et al., 1995), Mud Tank (Black & Gulson, 1978) e Tanzânia (Santos et al., unpublished results.), analisados usando LA-MC-ICP-MS.

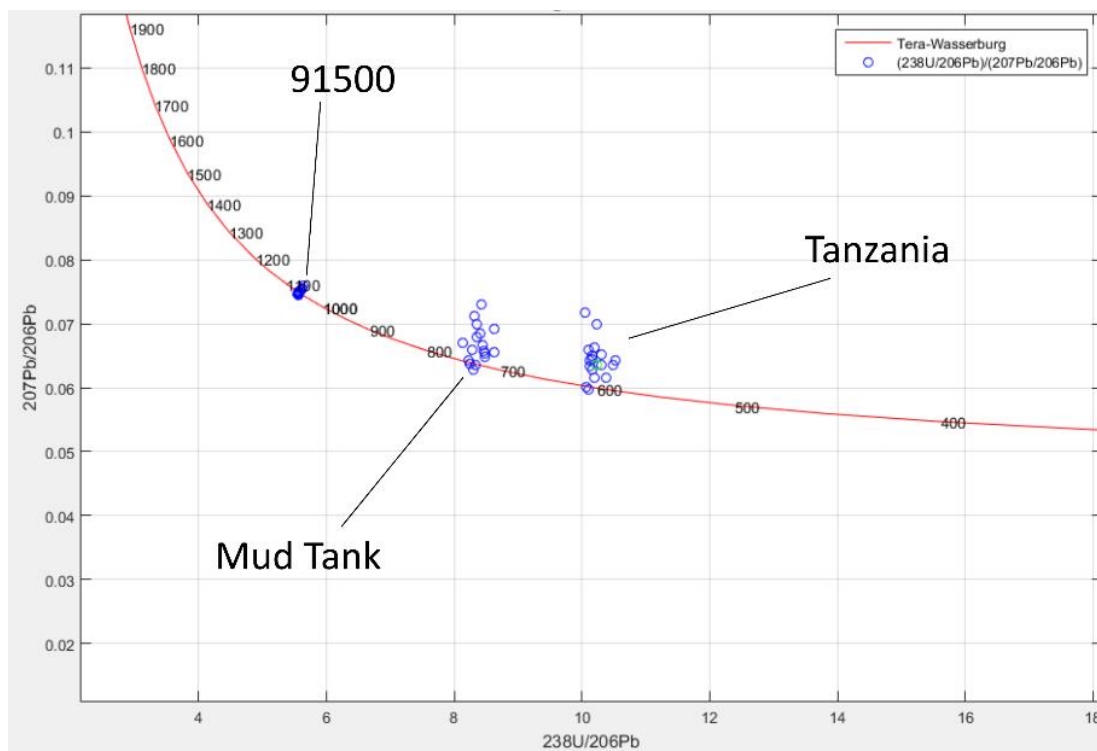


Figure 3.6 - Gráfico gerado na janela Plot de Resultados, exibindo a Concórdia Tera – Wasserburg para Neste exemplo são exibidos os resultados dos zircões 91500 (Wiedenbeck et al., 1995), Mud Tank (Black & Gulson, 1978) e Tanzânia (Santos et al., unpublished results.), analisados usando LA-MC-ICP-MS.

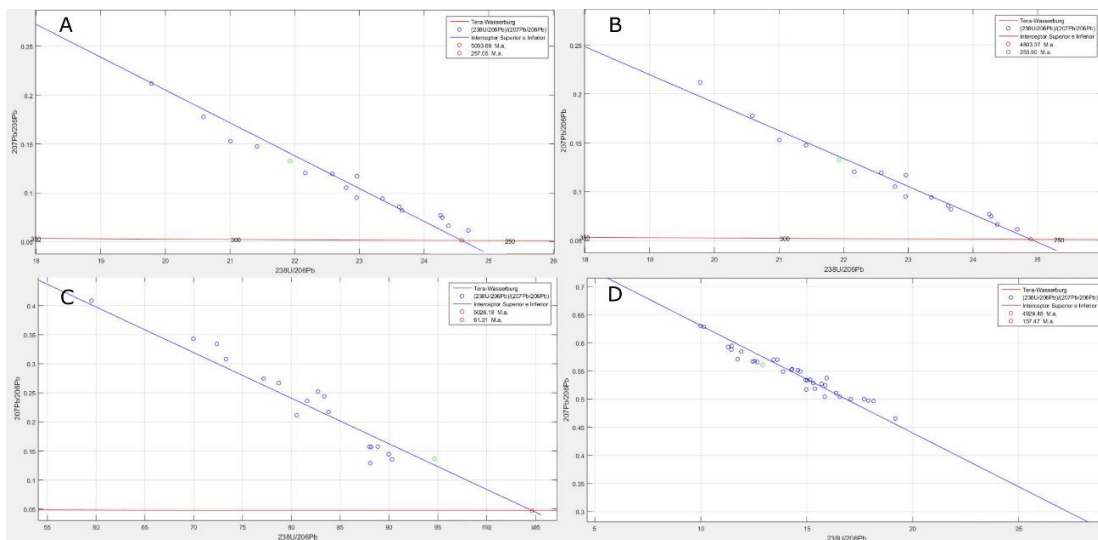


Figure 3.7 - Gráfico de Concordia Tera-Wasserburg para U-Pb, exibindo os resultados da calcita WC (Roberts et al., 2017) com idade de cristalização ancorada (A) e sem ancoragem (B). Resultados da calcita Rio Maior ancorada (C) e da matriz ancorada (D).

Em outra sessão analítica, usando zircões primários na Tanzânia (Santos et al., unpublished results) com idade U/Pb de 601.66 ± 0.65 Ma, e material de referência secundário zircões Bear Lake com idade $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 1049 ± 1.3 Ma (2σ), $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ de $1\ 048 \pm 0.7$ Ma (2σ), $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ de 1047 ± 0.4 Ma (2σ) (Sun et al., 2012). Com os resultados obtidos, foram plotados os gráficos de Concordia Wetherhill para zircões da Tanzânia com uma idade de cristalização de 600 Ma e gráfico de Concordia Tera-Wasserburg para os zircões de Bear Lake com 1047 idades de cristalização. Em ambas os gráficos, os resultados foram plotados com linhas retas interceptas, como o cálculo das idades de cristalização, além do valor do teste estatístico MSWD e do erro de elipses. Todos os parâmetros dentro do intervalo de confiança de 95%.

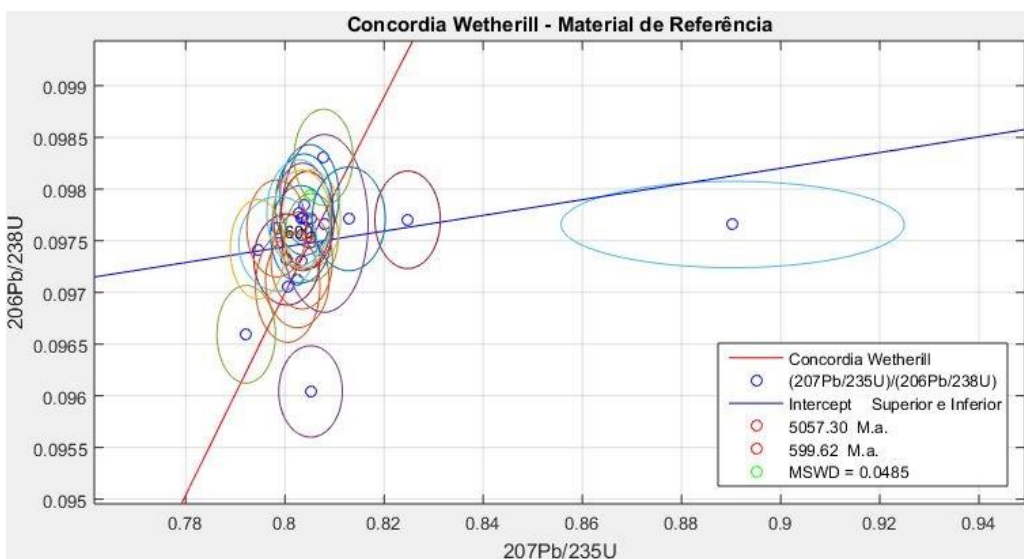


Figure 3.8 - Plot de gráfico Concórdia Wetherill para U-Pb, exibindo resultados de zircões Tanzania (Santos et al., unpublished results) com idade de cristalização ancorada, idades de intercept, elipses de erro (com 95% de intervalo de confiança), e MSWD.

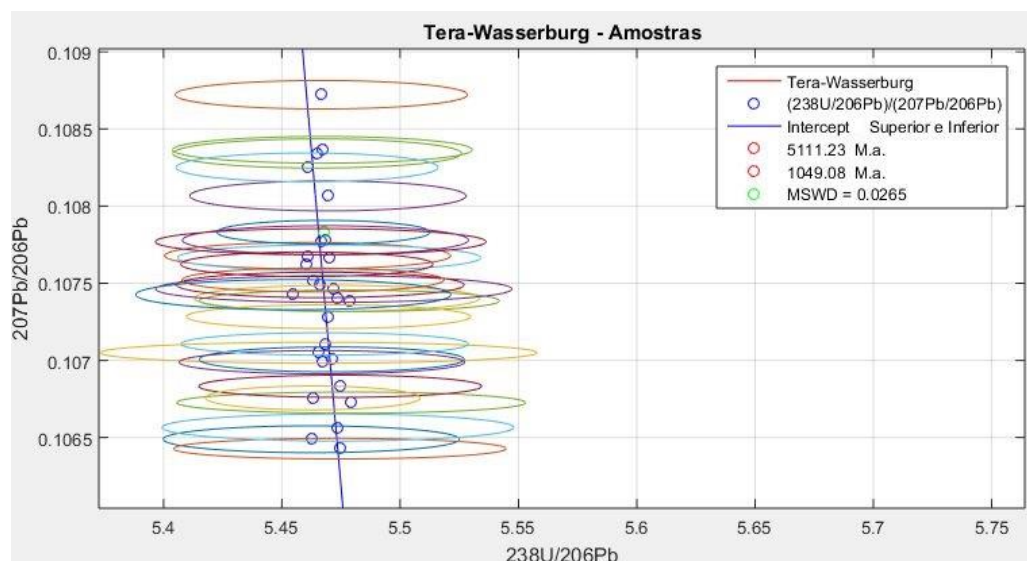


Figure 3.9 - Plot de gráfico Concórdia Tera-Wasserburg para U-Pb, exibindo resultados de zircões Tanzania (Santos et al., unpublished results) com idade de cristalização ancorada, idades de intercept, elipses de erro (com 95% de intervalo de confiança), e MSWD.

3.5. DISCUSSÕES

Se tratando de um software desenvolvido exclusivamente para redução de dados geocronológicos U-Th-Pb, SATURN é capaz de processar dados não somente de zircões, mas também de granadas, calcitas, titanitas e apatitas, dentre outras características que o difere dos softwares atualmente disponíveis (Tabela 3.5).

Utilizando as rotinas, de tratamento e redução de dados, disponíveis no SATURN, é possível aplicar aos dados o tratamento matemático estatístico, necessário para obtenção de resultados mais precisos e com um menor tempo de interação software – usuário. Com o SATURN é possível:

- Calcular idades e razões isotópicas de U e Th de cada amostra analisada;
- Aplicar correção para as contribuições iniciais de Pb comum no sistema;
- Correções de *mass-bias*;
- Correção de efeito matriz (*offset*);
- Correção de fracionamento de massa e *drift* instrumental e;
- Correções para razões isotópicas e devida propagação de erros e incertezas baseado naquelas observadas em materiais de referência primários, utilizados nas análises e suas variações.

SATURN proporciona o tratamento, e redução de dados, provenientes de analisadores de massa do tipo Multicoletor (MC) além de Sector Field (SF), oferecendo uma interface gráfica e rotinas de fácil

manuseio, sem a necessidade do usuário possua conhecimentos avançados sobre programação e redução de dados, e tratamento em tempo real das análises.

Tabela 3.5 - Comparativo com prós e contras de softwares utilizados para redução e tratamentos de dados geocronológicos U-Pb, para a técnica LA-ICP-MS.

SOFTWARE	PRÓS	CONTRAS
ComPbCorr	<ul style="list-style-type: none"> • Correção para Pb comum • Aceita entrada de idades de cristalização 	<ul style="list-style-type: none"> • Correção para ^{208}Pb questionável • Não realiza cálculo de concentração de elementos utilizando de padrões externos e rodada analítica • Não trabalha com dados de Multicoletor • Não realiza correção para efeito matriz • Não trabalha dados de granada e calcita • Não possui <i>Plot</i> de Concórdia Wetherhill e Tera-Wasserburg para U/Pb • Não efetua correção de mass-bias
IOLITE	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Plot</i> 3D do sinal para combinação de análises • Correção para Pb Comum 	<ul style="list-style-type: none"> • Valor da licença
GLITTER	<ul style="list-style-type: none"> • Reduz dados de monocoletor (SF) • Análises em tempo real • Seleção interativa do sinal • Detecção de pico do laser • Cálculo individual de incertezas • Cálculo para idades isotópicas ($^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) • <i>Plot</i> de Concordia Wetherhill para U/Pb • Visualização gráfica de resultados • Exportação de resultados em planilhas 	<ul style="list-style-type: none"> • Não reduz dados de Multicoletor (MC) • Não realiza cálculo de concentração de elementos utilizando de padrões externos e rodada analítica • Valor da licença • Não efetua correção para Pb Comum • Não realiza correção para efeito matriz • Não trabalha dados de granada e calcita • Não possui <i>Plot</i> de Concórdia Tera-Wasserburg para U/Pb • Não efetua correção de mass-bias

<p>LAMDATA AND LAMTOOL</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Reduz dados de monocolador (SF) • Reduz dados de Multicoletor (MC) • Análises em tempo real • Seleção interativa do sinal • Correção para <i>dead time</i> • Efetua correção para <i>drift</i> de equipamento • Correção para Pb Comum • Cálculo para idades isotópicas ($^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) • Cálculo individual de incertezas • Cálculo de taxas de U/Pb • Exportação de resultados em planilhas 	<ul style="list-style-type: none"> • Não realiza correção para efeito matriz • Não trabalha dados de granada, titanita e Calcita • Não possui <i>Plot</i> de Concórdia Tera-Wasserburg para U/Pb • Não possui <i>Plot</i> de Concórdia Wetherhill para U/Pb • Não efetua correção de <i>mass-bias</i>
<p>LAMTRACE</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Seleção interativa do sinal • Detecção de pico do laser • Cálculo individual de incertezas • Cálculo para idades isotópicas ($^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) • <i>Plot</i> de Concordia Wetherhill para U/Pb 	<ul style="list-style-type: none"> • Não realiza cálculo de concentração de elementos utilizando de padrões externos e rodada analítica • Não reduz dados de Multicoletor • Não efetua correção para Pb Comum • Não realiza correção para efeito matriz • Não trabalha dados de granada, titanita e Calcita • Não possui <i>Plot</i> de Concórdia Tera-Wasserburg para U/Pb • Não efetua correção de <i>mass-bias</i>
<p>SILLS</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Cálculo individual de incertezas • Tempo execução depende do número de análises • Interface para escolha de materiais de referência e amostras desconhecidas • Escolha do formato do input • Seleção interativa do sinal • Remoção de <i>outliers</i> (teste de Grubbs,1969). 	<ul style="list-style-type: none"> • Cálculo individual de incertezas podem conter erros • Controvérsias a respeito da modificação das leituras com a remoção de <i>outliers</i> (teste de Grubbs,1969). • Não realiza correção para efeito matriz • Não efetua correção para Pb Comum • Não efetua correção de <i>mass-bias</i>

	<ul style="list-style-type: none"> • Correção de <i>drift</i> de equipamento 	
SATURN	<ul style="list-style-type: none"> • Reduz dados de monocoletor (SF) • Reduz dados de Multicoletor (MC) • Reduz dados de Quadrupolo (Q) • Análises em tempo real • Seleção interativa do sinal • Interface para escolha de materiais de referência e amostras desconhecidas • Cálculo de concentração de elementos utilizando de padrões externos e rodada analítica • Detecção de pico do laser • Cálculo individual de incertezas • Cálculo de taxas de U/Pb • Cálculo de razões isotópicas • Cálculo para idades isotópicas ($^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) • Correção para efeito matriz (Offset) • Correção de <i>mass-bias</i> • <i>Plot</i> de Concordia Wetherhill para U/Pb • <i>Plot</i> de Concórdia Tera-Wasserburg para U/Pb • Visualização gráfica de resultados • Exportação de resultados em planilhas • Correção de <i>drift</i> de equipamento • Correção para <i>dead time</i> • Correção para Pb comum • Aceita entrada de idades de cristalização • Trabalha dados de zircão, granada, calcita, titanita e apatita 	

Além da interface possibilitar a seleção gráfica do sinal analisado, SATURN possui rotinas que o possibilitam reconhecer nas análises o pico de leitura atribuído ao laser; visualização gráfica de resultados a partir do plot de gráficos concórdia U-Pb Wetherhill e Tera-Wasserburg, durante alteração de parâmetros nas correções aplicadas e ajustes na faixa do sinal de cada amostra; inserção de idade de cristalização e cálculos de idades de intercept superior e inferior durante a visualização e comportamento dos resultados. Os resultados obtidos pela redução, e disponíveis na interface gráfica, podem ser exportados em planilhas de Excel, e as mesmas podem ser utilizadas para dar continuidade, do ponto de parada, no projeto de redução com todos os parâmetros definidos anteriormente e limites aplicados às faixas de sinal de cada amostra analisada.

De maneira geral, com todas as rotinas presentes no SATURN, e os resultados adquiridos com as análises realizadas, a sua eficácia, no que tange a redução de dados para geocronologia U-Th-Pb, é comprovada com a reprodutibilidade dos resultados. Esse novo software, como uma ferramenta em estágio final de desenvolvimento, vem a possuir aspectos que devem ser corrigidos e adequados para a sua larga aplicação em análises geocronológicas, mas que não deixa a desejar perante aquelas já existentes e que são utilizadas. Melhorias e atualizações acerca dos métodos geocronológicos, não apenas ao método U-Th-Pb deverão ser implementados constantemente, à medida que seja comprovada a eficácia de novas técnicas ou tratamento de dados. Além de funcionalidades para imageamento de amostras através de traços, e mesmo rotinas aplicadas no tratamento e redução de dados para os demais métodos geocronológicos.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

Com a utilização de materiais de referência, foram realizadas análises U-Pb tanto por LA-MC-ICP-MS quanto por LA-SF-ICP-MS. Aliado a boa resolução espacial e alta velocidade de aquisição de dados do equipamento, foi empregado o software SATURN para tratamento e redução dos dados adquiridos. Através dos quais, foi possível constatar a reprodutibilidade dos resultados, próximos, porém não semelhantes (Figuras 3.5, Figura 3.6 e Figura 3.7), daqueles outrora obtidos por métodos de alta precisão (ID-TIMS) e alta resolução espacial (SHRIMP).

Se tratando de um software desenvolvido exclusivamente para redução de dados geocronológicos U-Th-Pb, SATURN é capaz de processar dados não somente de zircões, mas também de granadas, calcitas, titanitas e apatitas, dentre outras características que o difere dos softwares atualmente disponíveis (Tabela 1).

Utilizando as rotinas, de tratamento e redução de dados, disponíveis no SATURN, é possível aplicar aos dados o tratamento matemático estatístico, necessário para obtenção de resultados mais precisos e com um menor tempo de interação software – usuário. Com o SATURN é possível, calcular idades e razões isotópicas; calcular concentrações de U e Th de cada amostra analisada; aplicar correção para as contribuições iniciais de Pb comum no sistema; correções de *mass-bias*; correção de efeito matriz (*offset*); correção de fracionamento de massa e *drift* instrumental; correções para razões isotópicas e devida propagação de erros e incertezas baseado naquelas observadas em materiais de referência primários, utilizados nas análises e suas variações. SATURN também proporciona o tratamento, e redução de dados, provenientes de analisadores de massa do tipo Multicoletor (MC) além de Sector Field (SF), oferecendo uma interface gráfica e rotinas de fácil manuseio, sem a necessidade do usuário possua conhecimentos avançados sobre programação e redução de dados, e tratamento em tempo real das análises.

Além da interface possibilitar a seleção gráfica do sinal analisado, SATURN possui rotinas que o possibilitam reconhecer nas análises o pico de leitura atribuído ao laser; visualização gráfica de resultados a partir do plot de concórdias U-Pb Wetherhill e Tera-Wasserburg, durante alteração de parâmetros nas correções aplicadas e ajustes na faixa do sinal de cada amostra; inserção de idade de cristalização e cálculos de idades de intercept superior e inferior durante a visualização e comportamento dos resultados. Os resultados obtidos pela redução, e disponíveis na interface gráfica, podem ser exportados em planilhas de Excel, e as mesmas podem ser utilizadas para dar continuidade, do ponto de parada, no projeto de redução com todos os parâmetros definidos anteriormente e limites aplicados às faixas de sinal de cada amostra analisada.

De maneira geral, com todas as rotinas presentes no SATURN, e os resultados adquiridos com as análises realizadas, a sua eficácia, no que tange a redução de dados para geocronologia U-Th-Pb, é comprovada com a reprodutibilidade dos resultados. Esse novo software, como uma ferramenta em estágio final desenvolvimento, vem a possuir aspectos que devem ser corrigidos e adequados para a sua larga aplicação em análises geocronológicas, mas que não deixa a desejar perante aquelas já existentes e que são utilizadas

Referências

- Andersen, C.A. & Hinthorne, J.R. 1972a. Ion microprobe mass analyzer. *Science* **175**: 853–860.
- Andersen, C.A. & Hinthorne J.R. 1972b. U, Th, Pb and REE abundances and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages of individual minerals in returned lunar material by ion microprobe mass analysis. *Earth and Planetary Science Letters* **14**: 195–200.
- Andersen, T. 2002. Correction of common lead in U–Pb analyses that do not report ^{204}Pb . *Chemical Geology* **192**: 59–79.
- Andersen, T. 2008. ComPbCorr – Software for Common Lead Correction of U-Th-Pb Analyses that do not Report ^{204}Pb , In *Laser Ablation ICP–MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues* (Sylvester, P., 2008). Mineral. Assoc. Can. Short Course Series **40**, 312-314.
- Black L.P. & Gulson B.L. 1978. The age of the Mud Tank carbonatite, Strangways Range, Northern Territory. *BMR J.Aust. Geol.Geophys.* 3: 227-232.
- Chemale, F., Kawashita K., Dussin I.A., Avila J.N., Justino D., Bertotti A. 2012. U-Pb zircon *in situ* dating with LA-MC-ICP-MS using a mixed detector configuration. *Anais Da Academia Brasileira de Ciências*, **84(2)**: 275–296.
- Cherniak, D.J. & Watson E.B. 2001. Pb diffusion in zircon. *Chemical. Geology.* **172(1-2)**: 5–24.
- Compston, W., Williams, I.S., Meyer, C.E., 1984. U–Pb geochronology of zircons from lunar breccia 73217 using a sensitive high mass-resolution ion microprobe. *J. Geophys. Res.* **89 (Suppl. (B))**: 525–534.
- Costa, A. O. S.; 2003, MATLAB® – Dicas Iniciais de Utilização. M.Sc. – Programa de Engenharia Química-COPPE - UFRJ - Janeiro de 2003. (http://www2.peq.coppe.ufrj.br/Pessoal/Professores/Arge/COQ897/MatLAB@/Apostila_MatLAB@_Andrea.pdf)
- Dickin, A. P., 2005. *Radiogenic Isotope Geology*. Cambridge, School of Geography and Earth Sciences McMaster University, Hamilton, Ontario, 508p.
- Faure, G. 1986. *Principles of isotope geology*. John Wiley & Sons, New York, 589p.
- Feng, R., Machado, N., & Ludden, J. 1993. Lead geochronology of zircon by LaserProbe-inductively coupled plasma mass spectrometry (LP-ICPMS). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57(14)**: 3479–3486.
- Frei D. & Gerdes A. 2009. Precise and accurate *in situ* U–Pb dating of zircon with high sample throughput by automated LA-SF-ICP-MS. *Chemical. Geology.* **261(3-4)**: 261–270.
- Fryer, B.J., Jackson, S.E., Longerich, H.P., 1993. The application of laser Ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to *in situ* (U)–Pb geochronology. *Chemical. Geology.* **109(1-4)**: 1–8.
- Gebel, A. 2008. Laser Ablation Data Reduction Software for Concentration Measurements – LARS-C, In *Laser Ablation ICP–MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues* (Sylvester, P., 2008). Mineral. Assoc. Can. Short Course Series **40**, 341-342.
- Gehrels, G. E. Victor A. Valencia, J. R. 2008. Enhanced Precision, Accuracy, Efficiency and Spatial Resolution of U-Pb Ages by Laser Ablation – multi Collector – Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *G³ (Geochemistry Geophysics, Geosystems)*. **9(3)**: 13 p
- Gerdes, A. Armin Zeh. 2006. Combined U-Pb and Hf Isotope LA-(MC)-ICP-MS Analyses of Detrital Zircons: Comparison With SHRIMP and New constrains for the provenance and Age of an Armorican metasediment in Central Germany. *ELSEVIER. Earth and Planetary Science Letters* **249(1-2)**: 47–61.

- Gonçalves, G. O. 2015. *Desenvolvimento de padrão para geocronologia U-Pb e traçador isotópico Sm- Nd em monazita por LA-ICP-MS, Orógeno Araçuaí*, leste do Brasil. Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, Dissertação de Mestrado, 139 p
- Gray A.L. 1985. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source-mass spectrometry. *The Analyst*, **110(5)**: 551–556.
- Griffin, W.L., Powell, W.J., Pearson, N.J., and O'Reilly, S.Y., 2008, Glitter: data reduction *software* for laser ablation ICP-MS, In *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues* (Sylvester, P., 2008). Mineral. Assoc. Can. Short Course Series **40**. 308-311.
- Günther, D. & Hattendorf B. 2005. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **24(3)**: 255–265.
- Harrison T.M. & Watson E.B., 1984. The behavior of apatite during crustal anatexis: Equilibrium and kinetic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48(7)**: 1467–1477.
- Harrison T.M., Catlos E.J. & Montel J.M., 2002. U-Th-Pb dating of phosphate minerals. *Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance*, **48**:523-558.
- Heaman, L.M. 2009. The application of U–Pb geochronology to mafic, ultramafic and alkaline rocks: An evaluation of three mineral standards. *Chemical Geology* **261**: 43-52.
- Heslop, D. An Introduction to MATLAB® for Geoscientists. Online Edition. November 2012. Acessado em abril de 2018 ([http:// people.rses.anu.edu.au/ heslop_d /An%20Introduction% 20 to % 20MATLAB® %20for %20 Geoscientists.pdf](http://people.rses.anu.edu.au/heslop_d/An%20Introduction%20to%20MATLAB%20for%20Geoscientists.pdf)).
- Hirata, T. 1997. Ablation Technique for Laser Ablation–Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytic Atomic Spectrometry*, **12(11)**: 1337–1342.
- Holmes, A. 1946. An estimate of the age of the Earth. *Nature*, **157**: 680-684.
- Holmes, A. 1954. The oldest dated minerals of the Rhodesian Shield *Nature* **173**: 612-17.
- Horstwood, M. S. A, Košler, J, Gehrels, G, Jackson, S. E, McLean, N. M, Paton, C, Pearson, N. J, Sircombe, K, Sylvester, P, Vermeesch, P, Bowring, J. F, Condon, D. J and Schoene, B. 2016. Community-Derived Standards for LA-ICP-MS U- (Th-) Pb Geochronology – Uncertainty Propagation, Age Interpretation and Data Reporting. *Geostandards and Geoanalytical Research* **40(3)**: 311-332.
- Horstwood, M. S. A., Gavin L. F., Randal R. Parrish S. R. N. and Geoff M. N. 2003. Common-Pb corrected *in situ* U-Pb accessory mineral geochronology by LA-MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **18(8)**: 837–846.
- Iizuka, T., and Hirata, T., 2004, Simultaneous determi-nations of U-Pb age and REE abundances for zir-cons using ArF excimer laser ablation-ICPMS: *Geochemical Journal*, **38(3)**: 229–241.
- Ireland, T.R., 1995. Ion microprobe mass spectrometry: techniques and applications in cosmochemistry, geochemistry, and geochronology. In: Hyman, M., Rowe, M. (Eds.), *Advances in Analytical Geochemistry*, **2**:1–118
- Ireland, T.R, Clement, S., Compston, W., Foster, J. J., Holden, P., Jenkins, B., Lanc, P., Schram , N., Williams, I.S., 2008. Development of Shrimp. Geological Society os Australia. *Australian Journal of Earth Sciences* **55**: 937 – 954)
- Jackson S.E., Pearson N.J., Griffin W.L., Belousova E.A. 2004. The application of Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado Associado a Ablação a laser to *in situ* U–Pb zircon geochronology. *Chem. Geol.*, **211**: 47–69.

- Jenner G.A., Foley S.F., Jackson S.E., Green T.H., Fryer B.J., Longerich H.P. 1993. Determination of partition coefficients for trace elements in high pressure-temperature experimental run products by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS). **57(23-24)**: 5099–5103.
- Klötzli U, Klötzli E, Günes Z, Kosler J. 2009. Accuracy of laser ablation U–Pb zircon dating: results from a test using five different reference zircons, *Geostandards and Geoanalytical Research*, **33(1)**: 5–15.
- Košler, J., Forst, L., Sláma, J. 2008. Lamdate and Lamtool: Spreadsheet-Based Data Reduction for Laser Ablation ICP-MS, In *Laser Ablation ICP–MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues* (Sylvester, P., 2008). Mineral. Assoc. Can. Short Course Series **40**. 315-317
- Krane K.S. 1987. *Introductory Nuclear Physics*. John Wiley & Sons, 2, New York, 835 p.
- Krogh T.E. 1982. Improved accuracy of U-Pb ages by the creation of more concordant systems using an air abrasion technique. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46(4)**: 637–649.
- Lana, C., Farina, Gerdes, A., F., Alkmim, A., Gonçalves, G., Jardim, A.C., 2017. Characterization of zircon reference materials via high precision U-Pb LA-MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **00**:19.
- Ludwig K.R. 2012. Isoplot v.3.75 - A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center, **5**:75.
- MATLAB® User's Guide. MATLAB® version 7.10.0. Natick, Massachusetts: The MathWorks Inc., 2015.
- McDowell, F.W., McIntosh, W.C., Farley, K.A. 2005. A precise ^{40}Ar – ^{39}Ar reference age for the Durango apatite (U–Th)/He and fission-track dating standard. *Chemical Geology*. 214: 249-263.
- Moldovan M., Krupp E.M., Holliday A.E., Donard O.F.X. 2004. High resolution sector field ICP-MS and multicollector ICP-MS as tools for trace metal speciation in environmental studies: a review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **19(7)**: 815–822.
- Mutchler, S. R., Fedele, L., Bodnar, R. J. 2008. Analisis Management System (AMS) for Reduction of Laser Ablation ICP-MS Data, In *Laser Ablation ICP–MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues* (Sylvester, P., 2008). Mineral. Assoc. Can. Short Course Series **40**, 318-327.
- Paton C, Woodhead JD, Hellstrom JC, Hergt JM, Greig A, Maas R. 2010. Improved laser ablation U–Pb zircon geochronology through robust downhole fractionation correction. *Geochem Geophys Geosyst* **11(3)**: 1-36.
- Roberts, N.M.W., Rasbury, E.T., Parrish, R.R., Smith, C.J., Hortswood, M.S.A., Condon, D.J. 2017. A calcite reference material for LA-ICP-MS U-Pb geochronology. *Agú Publications. Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **8**: 2806-2814.
- Russo R.E., Mao X.L., Liu H., Gonzalez J., Mao S.S. 2002. Laser ablation in analytical chemistry – a review. *Talanta*, **57(3)**: 425–451.
- Santos, M.M. 2015. *Desenvolvimento de Materiais de referência de zircão para Geocronologia U-Pb e Análises Isotópicas de Hf por Laser Ablation ICP-MS*. Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Dissertação de Mestrado, 115p.
- Schaltegger, U., Schmitt, A. K., Horstwood, M. S. A., 2015. U–Th–Pb zircon geochronology by ID-TIMS, SIMS, and laser Ablation ICP-MS: Recipes, interpretations, and opportunities. *Chemical Geology* **402**: 89–110.
- Schoene B. 2014. U-Th-Pb Geochronology. In: Rudnick R. (ed.) *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, Oxford, UK, **2**: 341-378.

- Schuch, C.S., 2018. *Caracterização de Apatitas da Província Borborema, NE do Brasil, como Materiais de Referência para Geocronologia U-Pb VIA LA-ICP-MS*. Trabalho de Conclusão de Curso. N. 280. 91p.
- Shimizu N, Semet MP, and Alle`gre CJ 1978 Geochemical applications of quantitative ion-microprobe analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **42(9)**: 1321–1334.
- Silva, J.P.A., 2017. *U-PbMAT – Uma Nova Ferramenta de Correção de Dados para LA-ICP-MS*. Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto. Trabalho de Conclusão de Curso. 39p.
- Simonetti A., Heaman L.M., Hartlaub R.P., Creaser R.A., MacHattie T.G., Böhm C. 2005. U-Pb zircon dating by laser ablation-MC-ICP-MS using a new multiple ion counting Faraday collector array. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **20**: 677-686.
- Spandler, C., Hammerli, J., Sha, P., Hilbert-Wolf, H., Hu, Y., Roberts, E., Schmitz, M. 2016. MKED1: A new titanite standard for *in situ* analysis of Sm–Nd isotopes and U–Pb geochronology. *Chemical Geology*. 425: 110-126.
- Stacey J.S. & Kramers J.D. 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet. Sci. Lett*, **26**: 207-221.
- Storey. C.D., Teresa E. Jeffries, Martin S. 2006. Common Lead-Correction Laser Ablation ICP-MS U-Pb Systematics and Geochronology of Titanite. *Chemical Geology*. **227(1-2)**: 37–52.
- Sun, J.F., Yang, J.H., Wu, F.Y., Xie, L.W., Yang, Y.H., Liu, Z.C., Li, X.H., 2012. *In situ* U-Pb dating of titanite by LA-ICP-MS. *Chinese Science Bulletin*. July 2012. 57(20): 2506-2516.
- Takenaka L.B. 2013. *Otimização da metodologia de datação U-Pb por espectrometria de massas acoplada à ablação a laser (LA-Q-ICP-MS)*. Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, Trabalho de Conclusão de Curso, 37p.
- Takenaka, L. B., 2015. *Refinamento do método U-Pb de datação in situ via LA-Q-ICP-MS: Aplicação no Complexo Alcalino Poços de Caldas – MG*. Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, Dissertação de Mestrado. 131 p.
- Takenaka, L. B., Lana, C., Scholz, R., Nalini, H. A. Jr., Abreu, A. T. 2015. Optimization of the in-situ UePb age dating method via LA-Quadrupole-ICP-MS with applications to the timing of U-Zr-Mo mineralization in the Poços de Caldas Alkaline Complex, SE Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*. **62**:70-79.
- Tera. F and Wasserburg G.J. 1972a. U–Th–Pb systematics in lunar highland samples from the Luna 20 and Apollo 16 missions. *Earth and Planetary Science Letters* **17**: 36–51.
- Tera F and Wasserburg GJ. 1972b. U–Th–Pb systematics in three Apollo 14 basalts and the problem of initial Pb in lunar rocks. *Earth and Planetary Science Letters* **14**: 281–304.
- Tilton, G. R., Patterson, C., Brown, H., Inghram, M., Hayden, R., Hess, D., & Larsen, E. 1955. Isotopic Composition and Distribution of Lead, Uranium, and Thorium in a Precambrian Granite. *Geological Society of America Bulletin*, **66(9)**: 1131-1148
- Tilton G.R. 1960. Volume diffusion as a mechanism for discordant lead ages. *J. Geophys. Res.*, **65**: 2933-2945.
- Wasserburg GJ. 1963. Diffusion processes in lead–uranium systems. *Journal of Geophysical Research* **68**: 4823–4846.
- Wetherill, G. W. 1956. Discordant Uranium-Lead Ages, I. *Eos Transactions American Geophysical Union*. **37(3)**: 1-7.
- Wiedenbeck M., Allé P., Corfu F., Griffin W.L., Meier M., Oberli F., von Quadt A., Roddick J.C., Spiegel W. 1995. Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses. *Geostand. Newsl.* 19: 1-23.

- Wiedenbeck M., Hanchar J.M., Peck W.H., Sylvester P., Valley J.W., Whitehouse M.J., Kronz A., Morishita Y., Nasdala L., Fiebig J., Franchi I., Girard J.P., Greenwood R.C., Hinton R., Kita N., Mason P.R.D., Norman M., Ogasawara M., Piccoli R., Rhede D., Satoh H., Schulz-Dobrick B., Skar O., Spicuzza M.J., Terada K., Tindle A., Togashi S., Vennemann T., Xie Q., Zheng Y.F. 2004. Further characterisation of the 91500-zircon crystal. *Geostand. Geoanal. Res.*, 28: 9-39.
- Williams I.S. 1998. U–Th–Pb geochronology by ion microprobe. *Geology. Research School of Earth Sciences, The Australian National University, Canberra, ACT, Australia CO*, **1**: 1-35
- Williams I.S., Compston W., Black L.P., Ireland T.R., Foster J.J. 1984. Unsupported radiogenic Pb in zircon: A cause of anomalously high Pb–Pb, U–Pb and Th–Pb ages. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **88(4)**: 322–327.