



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO**  
**ESCOLA DE MINAS**  
**DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA**



## TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

U-PbMAT – UMA NOVA FERRAMENTA DE CORREÇÃO DE DADOS PARA LA-  
ICP-MS

João Paulo Alves da Silva

**MONOGRAFIA nº 225**

**Ouro Preto, maio de 2017**



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

---





## **FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO**

**Reitora**

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cláudia Aparecida Marlière de Lima

**Vice-Reitor**

Prof. Dr. Hermínio Arias Nalini Júnior

**Pró-Reitora de Graduação**

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Tânia Rossi Garbin

**ESCOLA DE MINAS**

*Diretor*

Prof. Dr. Issamu Endo

*Vice-Diretor*

Prof. Dr. José Geraldo Arantes de Azevedo Brito

**DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA**

*Chefe*

Prof. Dr. Luís Antônio Rosa Seixas



**MONOGRAFIA**

**Nº 225**

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

**João Paulo Alves da Silva**

*Orientador*

**Cristiano de Carvalho Lana**

*Co-orientador*

**Gladston Juliano Prates Moreira**

Monografia do Trabalho de Conclusão de curso apresentado ao Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para avaliação da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso – TCC 402, ano 2016/2

**OURO PRETO**

**2017**

---

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/>  
Campus Morro do Cruzeiro s/n - Bauxita  
35.400-000 Ouro Preto, Minas Gerais  
Tel. (31) 3559-1600, Fax: (31) 3559-1606

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.

Revisão geral: João Paulo Alves da Silva

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

S586u Silva, João Paulo Alves da.  
U-PbMAT - uma nova ferramenta de correção de dados para LA-ICP-MS  
[manuscrito] / João Paulo Alves da Silva. - 2017.

39f.: il.: color; graf.; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano de Carvalho Lana.

Coorientador: Prof. Dr. Gladston Juliano Prates Moreira.

Monografia (Graduação). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Geologia.

1. Geocronologia. 2. Geoquímica Isotópica. 3. Datação química. I. Lana, Cristiano de Carvalho. II. Moreira, Gladston Juliano Prates. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 551.7

Catálogo: [ficha@sisbin.ufop.br](mailto:ficha@sisbin.ufop.br)

## Ficha de Aprovação

---

### TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**TÍTULO:** U-PBMAT – Uma Nova Ferramenta de Correção de Dados para LA-ICP-MS

**AUTOR:** JOÃO PAULO ALVES DA SILVA

**ORIENTADOR:** Prof. Cristiano de Carvalho Lana

**Aprovada em:** 19 de maio de 2017

#### **BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Cristiano de Carvalho Lana  DEGEO/UFOP

Prof. Stefano Albino Zincone  DEGEO/UFOP

Guilherme de Oliveira Gonçalves  DEGEO/UFOP

**Ouro Preto, 19/05/2017**



Aos meus pais



## Agradecimentos

---

Agradeço aos meus pais, por seu apoio incondicional, sem eles não teria chegado até aqui.

À Escola de Minas e UFOP pelo ensino gratuito, público e de qualidade. À Fundação Gorceix por assistir seus alunos de forma única. Aos mestres pelo aporte de conhecimento e por me permitirem compreender o sistema dinâmico que é o nosso planeta.

Ao meu orientador Cristiano Lana pela oportunidade, apoio e ensinamentos.

Ao LOPAG e ao AIR Group pela amizade e aprendizados.

À República Kaos, meu lar e meus irmãos caóticos. À todas as pessoas que de alguma forma estiveram comigo ao longo dessa caminhada.

À cidade de Ouro Preto pela experiência de vida ímpar.



# SUMÁRIO

---

<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>1.1.GENERALIDADES</b> .....	1
<b>1.2.JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TRABALHO</b> .....	2
<b>1.3.OBJETIVOS</b> .....	6
<b>2 - METODOLOGIA</b> .....	7
<b>2.1.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	7
<b>2.2.A LINGUAGEM MATLAB</b> .....	7
<b>3 - ESTADO DA ARTE</b> .....	9
<b>3.1. INTRODUÇÃO</b> .....	9
<b>3.2.MODELO DE DATAÇÃO PELO MÉTODO U-Th-Pb</b> .....	9
<b>3.2.1.O CÁLCULO DAS IDADES U-Pb</b> .....	10
<b>3.2.2.PRESENÇA DE Pb INICIAL</b> .....	11
<b>3.2.3.DESEQUILÍBRIO NO SISTEMA U-Th-Pb</b> .....	12
<b>3.3.ZIRCÕES UTILIZADOS COMO MATERIAL DE REFERÊNCIA</b> .....	16
<b>3.3.1.ZIRCÃO GJ-1</b> .....	16
<b>3.3.2.ZIRCÃO PLEŠOVICE</b> .....	17
<b>3.3.3.ZIRCÃO BLUE BERRY (BB)</b> .....	17
<b>4 - RESULTADOS</b> .....	19
<b>4.1.TRATAMENTO DOS DADOS</b> .....	19
<b>4.2.CORREÇÃO DE CHUMBO COMUM</b> .....	23
<b>4.3.CÁLCULO E PROPAGAÇÃO DE INCERTEZAS</b> .....	25
<b>5 - DISCUSSÃO</b> .....	29
<b>6 - CONCLUSÕES</b> .....	35
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	37
<b>APÊNDICES</b> .....	41



## ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>FIGURA 1.1</b> - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO LA-ICP-MS. ....	3
<b>FIGURA 1.2</b> - SOFTWARE DE REDUÇÃO DE DADOS, GLITTER.....	5
<b>FIGURA 1.3</b> - PLANILHA DE EXCEL COM MACROS ISOPLOT PARA REDUÇÃO DE DADOS .....	6
<b>FIGURA 3.1</b> - SÉRIE DE DECAIMENTO RADIOATIVO DO $^{238}\text{U}$ (RADIOATIVO) PARA $^{206}\text{Pb}$ (ESTÁVEL) .....	10
<b>FIGURA 3.2</b> - DIAGRAMA CONCÓRDIA E PRINCIPAIS FATORES QUE AFETAM O PLOT DO DADO.....	13
<b>FIGURA 3.3</b> - IMAGENS DE FRAGMENTOS CASTANHO-CLARO TRANSLÚCIDOS DO ZIRCÃO BB: .....	18
<b>FIGURA 3.4</b> - ZIRCÕES BB E RP SOB LUZ TRANSMITIDA E CATODO LUMINESCÊNCIA.....	18
<b>FIGURA 4.1</b> - DADOS EXPORTADOS NO FORMATO XLS.....	19
<b>FIGURA 4.2</b> - BACKGROUND E SINAL (INÍCIO E FIM) A SER ANALISADO DE $^{238}\text{U}$ .....	20
<b>FIGURA 4.3</b> - BACKGROUND E SINAL (INÍCIO E FIM) A SER ANALISADO DE $^{206}\text{Pb} / ^{238}\text{U}$ .....	21
<b>FIGURA 4.4</b> - BACKGROUND E SINAL (INÍCIO E FIM) A SER ANALISADO DE $^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$ .....	21
<b>FIGURA 4.5</b> - DIAGRAMA CONCORDIA GERADO, SEM AS IDADES DAS AMOSTRAS.....	28
<b>FIGURA 5.1</b> - AS AMOSTRAS SELECIONADAS SÃO CARREGADAS EM VARIÁVEIS UTILIZADAS PELO ALGORITMO. ....	29
<b>FIGURA 5.2</b> - TELA INICIAL DA INTERFACE GRÁFICA DE INTERAÇÃO COM O ALGORITMO .....	30
<b>FIGURA 5.3</b> - CONCÓRDIA DAS IDADES CALCULADAS PARA O MATERIAL DE REFERÊNCIA .....	31
<b>FIGURA 5.4</b> - CONCÓRDIA DAS IDADES CALCULADAS PARA AS AMOSTRAS E PARA OS MATERIAIS DE REFERÊNCIA UTILIZADOS DURANTE A RODADA (BB, GJ-1, PLEŠOVICE) COM O SINAL ABERTO...32	
<b>FIGURA 5.5</b> - CONCÓRDIA DAS IDADES CALCULADAS PARA AS AMOSTRAS E PARA OS MATERIAIS DE REFERÊNCIA UTILIZADOS DURANTE A RODADA (BB, GJ-1, PLEŠOVICE) COM O SINAL CORTADO. ....	33
<b>FIGURA 5.6</b> - GRÁFICOS DAS IDADES $^{206}\text{Pb} / ^{238}\text{U}$ DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIAS UTILIZADAS PARA CONTROLE.....	34



## ÍNDICE DE TABELAS

---

<b>TABELA 3.1</b> - RELAÇÕES DE DECAIMENTO DE ISÓTOPO PAI-FILHO DE URÂNIO E TÓRIO. ....	10
<b>TABELA 5.1</b> - ZIRCÕES UTILIZADOS COMO MATERIAIS DE REFERÊNCIA CONHECIDOS E SUAS RESPECTIVAS IDADES.....	30
<b>TABELA 5.2</b> - TABELA COMPARATIVA DOS RESULTADOS OBTIDOS COM O MÉTODO DESENVOLVIDO E OUTROS JÁ UTILIZADOS. ....	33



## Resumo

---

A aquisição de dados por *Laser Ablation-Inductively Coupled -Mass Spectrometry* (LA-ICP-MS), seja por *peak jumping* em sistema monocolletor ou aquisição simultânea por sistema multicoletor demandam de um tratamento dos mesmos. A redução de dados consiste no cálculo das razões, incertezas e nas correções que devem ser aplicadas subsequentemente a rodada analítica (ex.: fracionamento induzido pelo laser, interferências isobáricas). Em geral, quanto menos o dado precisar ser reduzido (ou corrigido), menor serão as incertezas que deverão ser propagadas, resultando em incertezas totais menores. Atualmente há diversos softwares disponíveis para este propósito (ex.: *Glitter*, *Iolite*), que possuem uma interface amigável e permitem a redução de dados *on-line*. Por outro lado, essas ferramentas não permitem correções de Pb comum (no primeiro caso) ou o controle do *dead time* para os contadores de íons, dentre outras limitações. Outra abordagem possível é a redução de dados *off-line* por meio de macros em planilhas de *Excel*. Neste caso, é possível aplicar todas as correções e parâmetros desejados, porém a redução não é alcançada de forma direta ou dinâmica. O objetivo deste trabalho, então, foi a utilização da linguagem de programação MatLAB para o desenvolvimento de um software de redução de dados obtidos para sistema de *multi collector* (MC) LA-ICP-MS, direcionado para geocronologia U-Th-Pb. A opção de se utilizar a linguagem de programação MatLAB se deve à sua interface amigável para o desenvolvimento de algoritmos e construção de interfaces gráficas, além de ferramentas próprias do ambiente a fim de se lidar com o tratamento estatísticos de dados. Os procedimentos e equações para cálculo de concentrações e razões foram retiradas da literatura, assim como as correções de diversas interferências e propagação de incertezas. Foram avaliados os métodos e equações já utilizadas, buscando-se eliminar componentes da correção, de forma que foram obtidas incertezas melhores. Foram analisados dados previamente cedidos de projetos realizados por pesquisadores do Departamento de Geologia (DEGEO) da Universidade Federal de Ouro preto (UFOP) comprovando assim a eficácia deste software e seus algoritmos. Os dados reduzidos pelo U-PbMAT foram comparados com outros métodos já utilizados pelo Departamento, resultando em uma redução de dados com menores incertezas e com uma interface gráfica amigável, permitindo que o processo de redução de dados fosse mais eficiente e confiável.

Palavras chave: Geocronologia, Geoquímica Isotópica, Datação U-Th-Pb, LA-ICP-MS. 5, Data reduction.



# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

---

### 1.1 GENERALIDADES

O tempo é a peça-chave para as ciências que, como a geocronologia, dependem dele direta e indiretamente para a locação de eventos em um determinado momento ou sua duração. É o principal objetivo de estudo no que remete ao entendimento e compreensão dos processos que levaram à formação e desenvolvimento do cosmos e sistemas planetários. Portanto, fornece ampla contribuição nos estudos de eventos geológicos e processos evolutivos da Terra sólida, hidrosfera, biosfera e atmosfera. As geociências remetem ao estudo dos constituintes da dinâmica da Terra, tanto internos quanto externos. Seu estudo engloba o uso de outros ramos das ciências exatas, tal como a química, matemática, física e estatística a fim de validar suas conjecturas e teorias com base nos dados obtidos.

A determinação de tempo dos processos sempre despertou a curiosidade dos cientistas desde a medição de segundos, minutos ou horas. Há, entretanto, um outro tempo que corresponde a prolongados períodos e eras, responsável por moldar eventos cósmicos de larga escala: o tempo profundo. No ocidente esse conceito foi primeiramente usado por James Hutton e Charles Lyell no século XIX, ao argumentarem que rochas sedimentares contendo diferentes camadas necessitariam de um tempo de formação infinitamente grande, da ordem de milhares de anos, reforçando o conceito de que a idade do planeta era maior do que aquela até então defendida pela Igreja. Nesse contexto enquadra-se a geocronologia, ciência que faz uso de diferentes métodos para a datação de rochas, fósseis, sedimentos, eventos relacionados à história da Terra e a sua própria idade. Métodos estes baseados nas análises matemáticas, estatísticas, físicas e químicas das amostras de interesse. Existe uma larga variedade de ferramentas, equipamentos e técnicas a serem empregadas nos métodos geocronológicos para datação e estimativa qualitativa e quantitativa dos dados obtidos (Gerald, 2010).

Dentre os métodos geocronológicos utilizam-se os sistemas de decaimentos de isótopos como Sm-Nd, Rb-Sr, Re-Os, Lu-Hf, Ar-Ar, K-Ar, Pb-Pb,  $^{14}\text{C}$ , U-Th-Pb, e os métodos analíticos *Chemical Abrasion-Isotope Dilution - Thermal-Ionisation Mass Spectrometry* (CA-ID-TIMS) (Tilton *et al.*, 1955; Wetherill, 1956), *Secondary Ion Mass Spectrometer* (SIMS), *Sensitive High Resolution Ion Microprobe* (SHRIMP) (Moorbarth, 1983; Ireland,

1995; Compston *et al.*, 1984), *Laser Ablation-Inductively Coupled-Mass Spectrometry* (LA-ICP-MS) (Feng *et al.*, 1993; Fryer *et al.*, 1993).

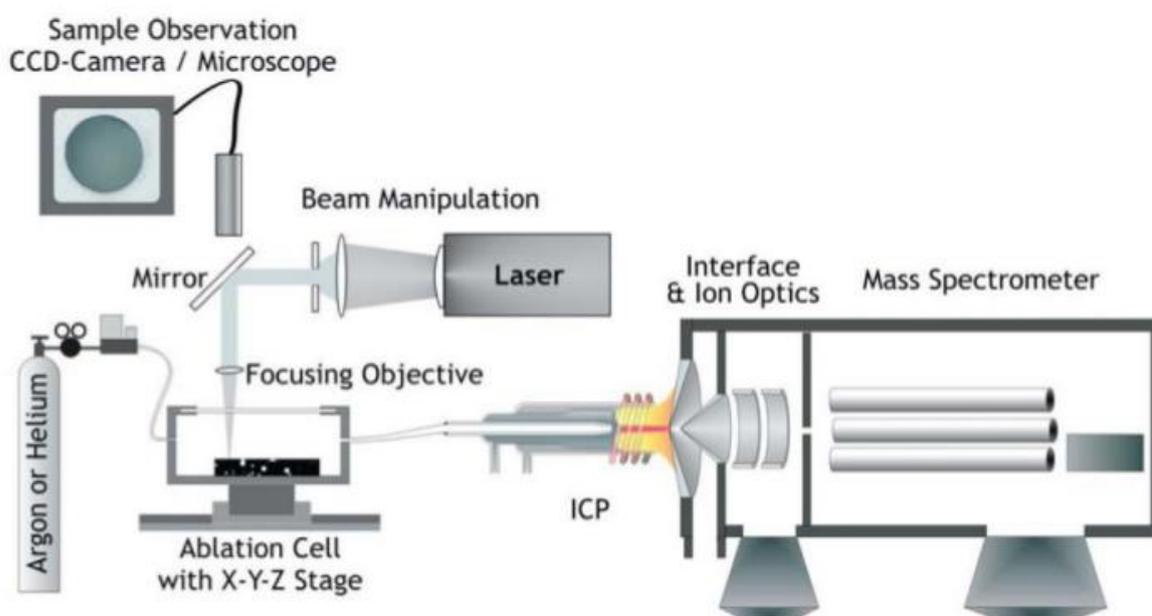
CA-ID-TIMS apresenta uma grande precisão (0.1 – 0.01% das idades), sendo aplicado principalmente na datação de zircões de rochas vulcânicas e plutônicas e calibração de colunas estratigráficas (Schaltegger *et al.* 2015). Os métodos de alta resolução espacial (SIMS e SHRIMP) apresentam também uma alta precisão (2% das idades) sendo aplicado principalmente em zircões detríticos mais complexos (de domínios magmáticos e metamórficos) que necessitam de uma maior resolução espacial (Schaltegger *et al.* 2015).

O sistema U-Th-Pb se destaca e é comumente aplicado na datação de grãos de zircões através do método LA-ICP-MS. A utilização deste método destaca-se devido pela agilidade na geração de dados (sem necessidade de tratamento químico das amostras), à alta sensibilidade de análises de íons monoatômicos, possibilitando as análises in-situ através da ablação a laser. (*Mass Spectrometry*). Possui larga aplicabilidade onde os demais métodos são limitados pelo tamanho, quantidade de dados necessários e complexidade interna das amostras utilizadas, além de uma boa precisão para multi coletor (0.5% das idades) e Quadrupolo (2% das idades) (Schaltegger *et al.* 2015).

## 1.2 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TRABALHO

A aquisição de dados por LA-ICP-MS consiste de um sistema onde a amostra, que se encontra na célula de ablação, passa por ablação *laser*, onde seus íons são liberados e carregados pelo gás carreador (He) até o ICP, onde as partículas geradas (um aerossol) são atomizadas e ionizadas (Figura 1.1) (Günther & Hattendorf, 2005). Após a ionização, os átomos são direcionados por vácuo para um analisador de massa. Os analisadores podem ser setormagnético (Multicoletor-MC) ou Monocoletor (SF)) ou quadrupolo (Q). A escolha pelo sistema LA-MC-ICP-MS, mesmo não atingindo a alta precisão do que o TIMS ou a pequena resolução espacial do SHRIMP (Dickin, 2005), se deve ao fato de uma menor necessidade de correção das interferências isobáricas e da maior sensibilidade do equipamento. Possui uma boa resolução espacial ( $\sim 30\mu m$ ) além da vantagem de ser de rápida execução e valor relativamente baixo para ser executado. Seja a análise dos dados por *peak jumping*, quando o *background* (leitura realizada antes da ablação *laser* da amostra analisada) deve ser extraído de cada leitura de cada um dos elementos analisados em diferentes intervalos de tempo, em

sistema de detecção monocoletor (SF); ou aquisição simultânea por sistema de detecção multicoletor (MC), necessita de um tratamento dos mesmos (Takenaka 2013). No entanto, existem fatores externos e internos que podem vir a prejudicar a leitura dos dados ou mesmo a interpretação dos resultados, tais como a fracionamento no tempo e o fracionamento estático. Primeiramente, a calibragem do LA-ICP-MS pode vir a variar no decorrer do dia em que se esteja analisando as amostras. Para corrigir tal eventualidade são realizadas análises de materiais de referência para que essa variação possa ser corrigida com base na divergência dos dados. Em segundo lugar, a variação na medição das interferências isobáricas (interferências de elementos distintos com mesma massa atômica, como. Ex.:  $^{204}\text{Hg}$  e  $^{204}\text{Pb}$ ).

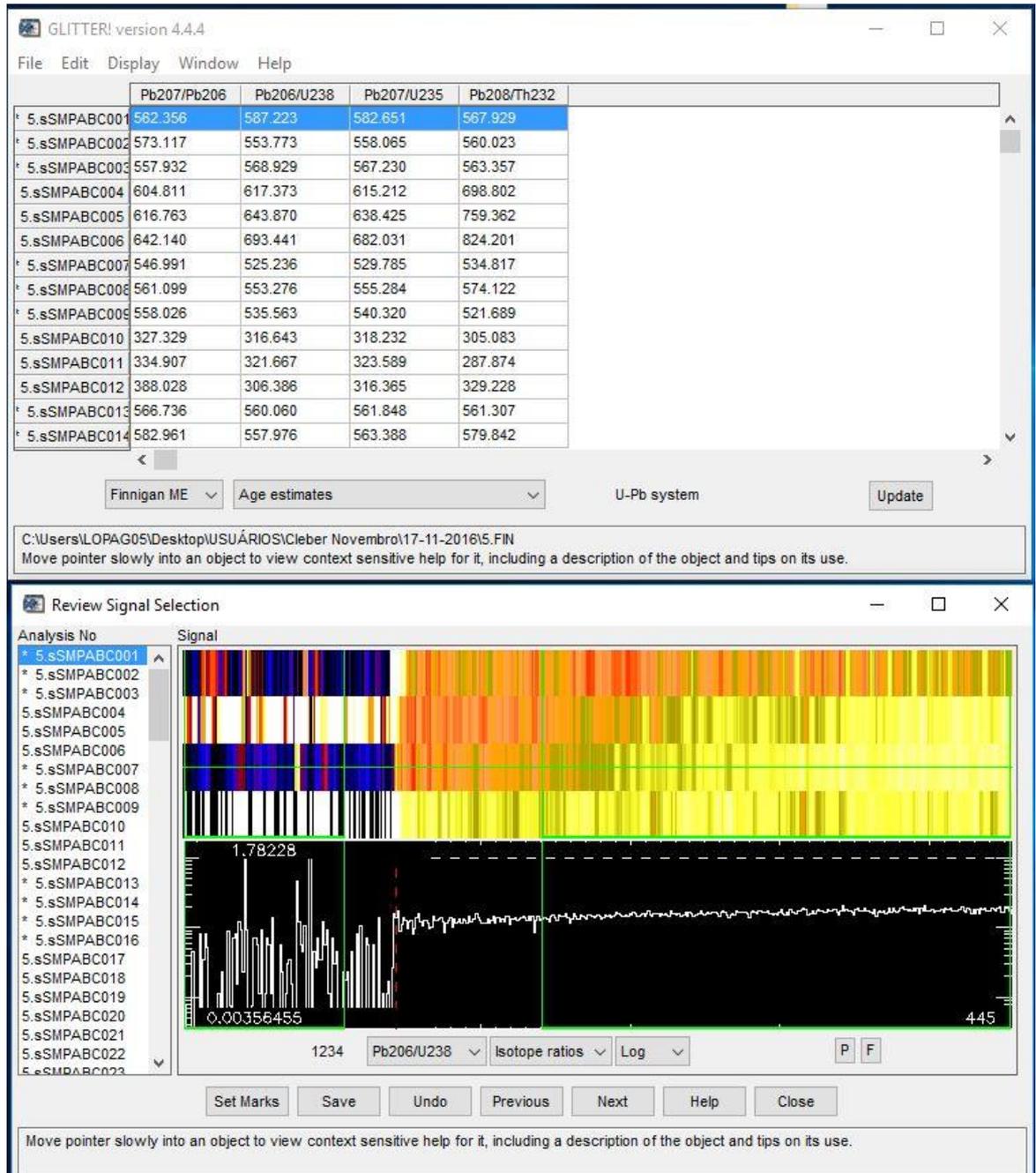


**Figura 1.1** - Representação esquemática do LA-ICP-MS. (Modificado de Günther & Hattendorf 2005).

A redução de dados consiste no cálculo das razões, incertezas e nas correções que devam ser aplicadas aos dados (ex.: fracionamento de massa induzido pelo laser e interferências isobáricas). Em geral, quanto menos o dado precisar ser reduzido (ou corrigido), menor serão as incertezas que deverão ser propagadas, resultando incertezas totais menores. Atualmente há diversos softwares disponíveis para este propósito (ex.: *Glitter* (Figura 1.2), *Iolite*), que possuem uma interface amigável e permitem a redução de dados *on-line*. Por outro lado, essas ferramentas não permitem correções para  $^{204}\text{Pb}$ , além de apresentarem uma interface gráfica amigável (Figura 1.2), demanda um tempo prolongado de interação usuário-software e está sujeito ao erro humano na seleção dos dados (no primeiro caso) ou o controle do *dead time* para os contadores de íons (no segundo caso), dentre outras

limitações. Outra abordagem possível é a redução de dados *off-line* por meio de macros em planilhas de *Excel*. Neste caso, é possível aplicar todas as correções e parâmetros desejados, porém a redução não é alcançada de forma direta ou dinâmica (no caso de seleção de partes do sinal, etc) além da necessidade de um tempo maior de interação usuário - interface.

Dentre as ferramentas disponíveis para o tratamento e redução de dados, pode-se observar vantagens e desvantagens. Assim, faz-se necessária a aplicação de uma ferramenta que utilize de maneira eficaz tais métodos, porém, sem as barreiras de suas limitações. Utilizando-se do modelo de Stacey & Kramers (1975) para a correção de  $^{204}\text{Pb}$  nas razões medidas de  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$ , levando-se em consideração a interferência do fracionamento isobárico de Hg com a massa total 204, trabalhando em meio as correções da razão  $^{202}\text{Hg} / ^{204}\text{Hg}$ , a propagação da incerteza no cálculo das idades antes e após as correções de  $^{204}\text{Pb}$  comprova a eficiência da aplicação de tal método (Storey *et al.* 2006). Com tratamento *off-line* dos dados efetua-se menos correções para os mesmos. Utiliza-se, para tanto, materiais de referência junto às amostras analisadas, o que permite um controle de qualidade dos dados obtidos (Figura 1.3) (Gehrels & Zeh, 2006) medindo assim as variações do aparelho no decorrer do dia em que se realizaram as análises. As correções para as taxas elevadas de  $^{204}\text{Pb}$  devem ser aplicadas devido à interferência isobárica, podendo esta ser causada devido ao zircão analisado ser muito jovem, por razões cristalográficas ou alterações hidrotermais do zircão (Horstwood *et al.* 2003). Logo, torna-se essencial a determinação dos dados contidos no sinal lido durante a ablação laser para a redução, tratamento e determinação de idades e propagação de incertezas, levando em consideração os pontos expostos acima.



**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.

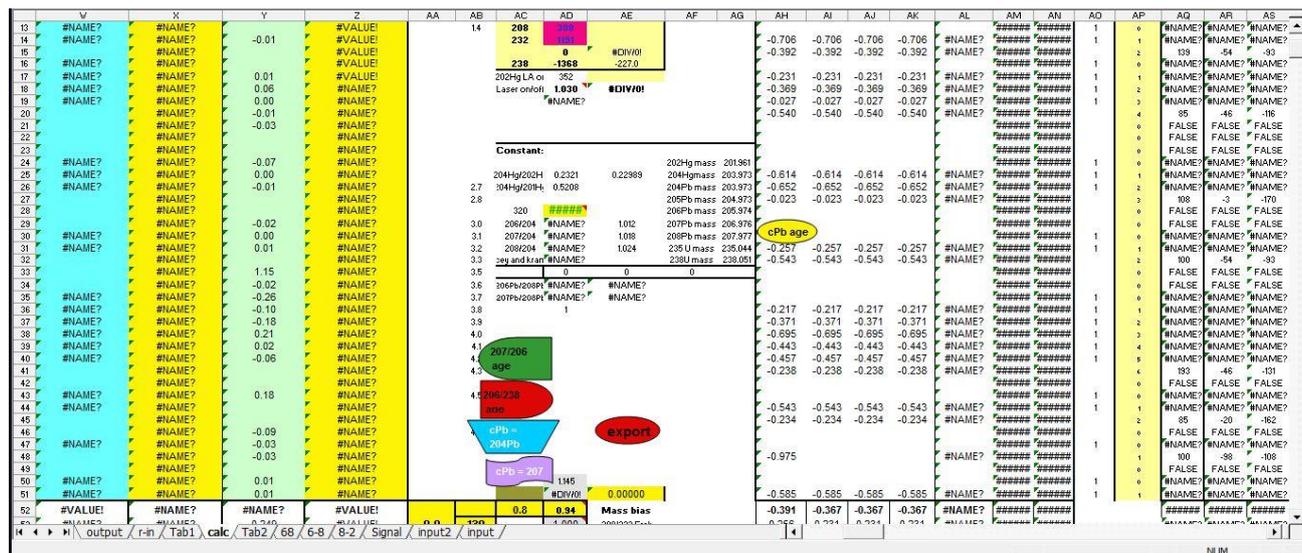


Figura 1.3 - Planilha de Excel com macros *Isoplot* para redução de dados e correção para chumbo comum (Gehrels & Zeh, 2006).

### 1.3 OBJETIVOS

O presente trabalho possui como proposta a criação de uma ferramenta para a redução dos dados adquiridos pela ablação de grãos de zircão no *Neptune LA-MC-ICP-MS* através de tratamento *off-line*, com uma interface gráfica amigável. Possibilitando assim uma redução de dados de maneira dinâmica e ágil.

Cálculo de idades e incertezas com tempo reduzido de interação *software-usuário* que permita a visualização gráfica dos dados em diagrama um diagrama concórdia, sem a necessidade de se exportar os dados e fazer uso de macros de *Excel* no processo. Visualização do intervalo do sinal selecionado, graficamente, correção para  $^{204}\text{Pb}$  e exportação dos dados obtidos em forma de tabelas.

E por fim, a compreensão e aprendizado do método geocronológico U-Th-Pb em zircão na geocronologia.

## CAPÍTULO 2

### METODOLOGIA

---

#### 2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma compilação bibliográfica foi efetuada, a fim de levantar informações sobre o estado da arte do tema, além de uma pesquisa prévia a respeito da metodologia empregada no processo de tratamento dos dados e redução para o sistema U-Th-Pb e cálculo de idade. Outro tema investigado foi acerca das características de cada método, pontos positivos e limitações.

#### 2.2 A LINGUAGEM MATLAB

A escolha pela linguagem computacional MATLAB (Matrix Laboratory) foi realizada devido a sua aplicabilidade para computação numérica e criação de gráficos. Esse ambiente de programação dispensa a necessidade de declaração de variáveis, utilização de ponteiros e alocação e pré-alocação de memória. Além da capacidade de se trabalhar com um grande volume de dados e matrizes de maneira rápida e eficiente a visualização dos dados e valores de variáveis é importante no que diz respeito a desenvolvimento de ferramentas experimentais e solução de problemas e ser um ambiente interativo que destina-se a cálculos numéricos, matriciais e facilidade de manipulação dos mesmos. O ambiente possui ferramentas que auxiliam de maneira eficaz a criação de gráficos científicos, com uma demanda menor de tempo de processamento, comparando-se com programas desenvolvidos em outras linguagens como *Fortran*, *Basic* ou *C* e possuir uma gama de ferramentas e possibilidades. (Costa, 2003).

No ambiente MATLAB são encontradas funções matemáticas-estatísticas já implementadas e otimizadas para seu uso no tratamento dos dados adquiridos. O presente trabalho tornou-se capaz de ser desenvolvido com o uso de uma licença de estudante, que mesmo possuindo limitações quanto as ferramentas disponíveis, se mostrou suficiente para a tarefa proposta. Outra característica do ambiente está relacionada com a praticidade da criação de uma interface gráfica. De maneira dinâmica, e depuração de linhas de código de maneira direta e precisa (Costa, 2003).



# CAPÍTULO 3

## ESTADO DA ARTE

---

### 3.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo possui ênfase sobre os principais aspectos do uso do sistema U-Th-Pb na geocronologia, a importância das correções para  $^{204}\text{Pb}$ , remobilização de Pb radiogênico ( $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}$ ), razões das massas isotópicas, idades obtidas e a necessidade do uso de materiais de referência nas análises.

### 3.2 MODELO DE DATAÇÃO PELO MÉTODO U-Th-Pb

A determinação da idade de eventos geológicos, assim como a idade da Terra, possibilita uma melhor compreensão da evolução crustal do planeta e das consequências de determinados eventos no passado geológico da Terra, propiciando a elaboração de modelos para tais. Devido à alta temperatura de fechamento, resistência ao intemperismo físico e químico dos minerais que possuem concentrações de U-Pb, estes minerais possuem uma ampla aplicação na geocronologia.

O Urânio possui três isótopos radioativos que ocorrem naturalmente ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$ ) e o Tório existe primariamente como um isótopo radioativo ( $^{232}\text{Th}$ ). Devido ao fato do  $^{234}\text{U}$  ocorrer como parte da série de decaimento do  $^{238}\text{U}$ , sendo um isótopo radiogênico “filho” intermediário. Têm-se que  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  são isótopos radiogênicos “pais”. Cada um destes três isótopos “pais” têm o fim de sua série de decaimento em isótopos radiogênicos estáveis (“filhos”) de Pb ( $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}$ ) (Holmes, 1948). Em meio essa cadeia de decaimento existe vários elementos químicos que, devido ao seu curto tempo de meia-vida (Figura 3.1), são ignorados quando se trata da datação de eventos na escala de tempo geológico, os quais envolvem milhões de anos (Tabela 3.1).

**Tabela 3.1** - Relações de decaimento de isótopo pai-filho de Urânio e Tório. Alterado de Jaffey *et al.* (1971) em Dickin 2005.

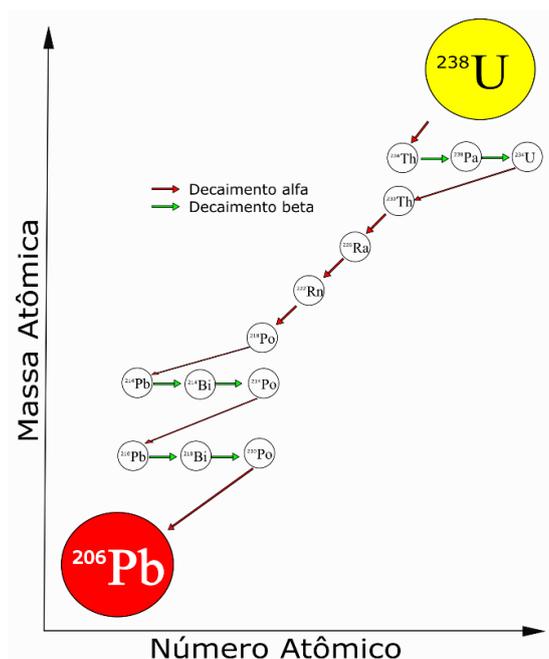
Caminho de Decaimento	$t_{1/2}$ , Bilhões de anos	Constante de Decaimento $\lambda$ , 1/ano
$^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$	4.47	$1.55125 \times 10^{-10}$
$^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$	0.704	$9.8485 \times 10^{-10}$
$^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$	14.01	$0.49475 \times 10^{-10}$

### 3.2.1 O CÁLCULO DAS IDADES U-Pb

O caminho seguido pelas relações de decaimento de isótopo pai-filho e elementos intermediários (Figura 3.1) ocorre devido ao equilíbrio secular (Krane, 1987) que se atinge após o ciclo de tempo de cinco meias-vidas. Sendo assim, o número de átomos de um isótopo radioativo é controlado pelo número de isótopos iniciais, conforme a equação (3.1).

$$N_{\text{pai}} \times \lambda_{\text{pai}} = N_{\text{filho}} \times \lambda_{\text{filho}} \quad (3.1)$$

Onde têm-se que  $N_{\text{pai}}$  representa o número de isótopos pai,  $N_{\text{filho}}$  o número de isótopos filhos,  $\lambda_{\text{pai}}$  a constante de decaimento do isótopo pai e  $\lambda_{\text{filho}}$  a constante de decaimento do isótopo filho. No equilíbrio secular, a produção de isótopos – filho iguala-se à taxa de



**Figura 3.1** - Série de decaimento radioativo do  $^{238}\text{U}$  (Radioativo) para  $^{206}\text{Pb}$  (estável) através de emissão de partículas Alfa e Beta. (Modificado de Krane, 1987).

decaimento radioativo (Faure, 1986).

A partir do pressuposto de que o a razão  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  de um sistema que se manteve fechado para a adição e remobilização de U, por difusão, e seus demais isótopos filhos, são utilizadas as equações (3.2), (3.3) e (3.4) como base para o cálculo das idades.

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda_{238}t} - 1) \quad (3.2)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda_{235}t} - 1) \quad (3.3)$$

$$\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda_{232}t} - 1) \quad (3.4)$$

Onde índice “0” representa o tempo inicial da cristalização do grão mineral a ser analisado, “t” representa o tempo decorrido a partir da cristalização do mineral e  $\lambda_{238}$ ,  $\lambda_{235}$ ,  $\lambda_{232}$  a constante de decaimento específica de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ . (Tabela 1).

Para a normalização das idades é utilizado o único isótopo não radiogênico estável,  $^{204}\text{Pb}$ . Uma vez realizada a normalização, é possível focar apenas em sua razão que pode ser medida com uma precisão maior em comparação com a sua concentração. Com o conhecimento da concentração de  $^{204}\text{Pb}$  em  $t=0$ , e utilizando as equações acima descritas, conseqüentemente são encontradas as idades com base nas razões das massas dos isótopos pai-filho.

### 3.2.2 PRESENÇA DE Pb INICIAL

Um dos principais desafios na geocronologia por U-Pb é o de decifrar a proporção inicial de Pb inicial na amostra. Minerais como apatita, titanita e columbita-tantalita tendem a concentrar em sua estrutura, uma quantidade suficiente de Pb inicial (por exemplo  $\left[\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i - \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i\right]$ ) que deve ser calculado antes de chegar ao cálculo das idades.

A correção de  $^{204}\text{Pb}$  leva em consideração a idade da diferenciação magmática e de resfriamento, solidificação da Terra e o cálculo idades toma como base a idade da Terra e a

idade a partir de fechamento do sistema cristalino e início do equilíbrio secular. Este cálculo pode ser baseado na equação (3.5) de Stacey & Kramers (1975) que pode ser aplicada analogamente para os outros geocronômetros.

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_t = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda_{238}T} - e^{\lambda_{238}t}) \quad (3.5)$$

Onde

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_t = \text{Razão isotópica de } ^{206}\text{Pb} \text{ para a idade } t;$$

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i = \text{Razão isotópica de } ^{206}\text{Pb} \text{ na idade da Terra } T \text{ anos atrás};$$

$\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}$  = Razão isotópica destes elementos em uma região em particular com a presença de  $^{204}\text{Pb}$  no tempo atual;

t = tempo decorrido desde a remoção de  $^{204}\text{Pb}$  de sua fonte primordial;

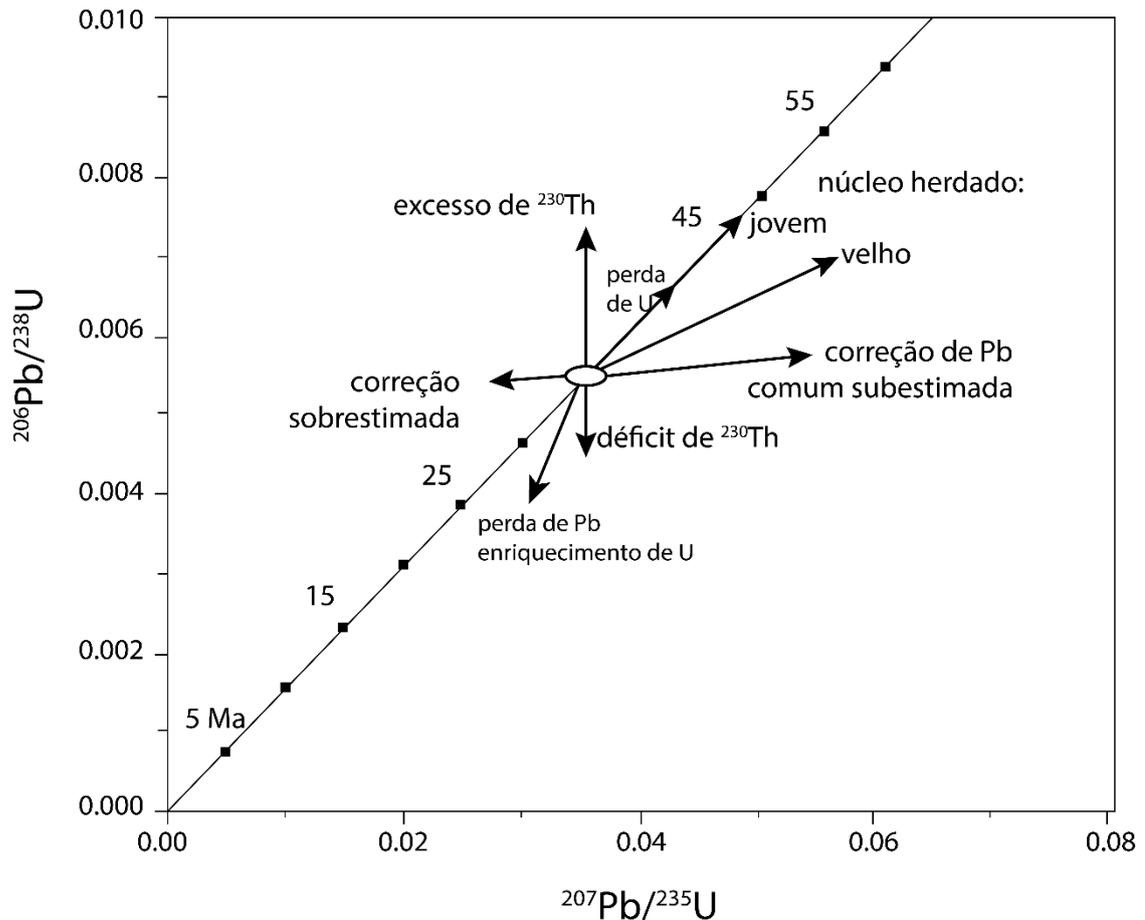
T = idade da Terra;

### 3.2.3 DESEQUILÍBRIO NO SISTEMA U-Th-Pb

As razões obtidas para as massas  $^{206}\text{Pb}$  e  $^{207}\text{Pb}$  permitem a elaboração de um diagrama definido como concordia (Wetherill, 1956). O eixo Y corresponde à razão  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  e o eixo X à razão  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ . A relação entre as razões é não-linear e há uma série de fatores que interferem na mobilidade dos dados plotados em relação à concordia. Entre eles, encontram-se a perda de Pb ou enriquecimento em U, as correções de Pb comum ( $^{204}\text{Pb}$ ), a presença de núcleos herdados e as variações nos valores de Th do reservatório no momento de cristalização do mineral (ex.: Faure, 1986, Harrison & Watson, 1984; Harrison *et al.* 2002, Cherniak *et al.* 2001). O uso do diagrama concordia permite a fácil correção de alguns desses fatores (Figura 3.2).

O excesso de  $^{230}\text{Th}$  tende a deslocar o ponto no diagrama para cima, verticalmente, da mesma forma que o déficit de  $^{230}\text{Th}$  descola o ponto para baixo. A perda de U torna a idade da amostra mais antiga enquanto a perda de Pb torna o dado mais jovem. A presença de núcleos

herdados faz com que a idade do ponto seja mais antiga. Núcleos herdados mais jovens deslocam o ponto sobre a concordia, enquanto núcleos herdados mais antigos, além de deslocar o dado sobre o diagrama, superestimam os valores da razão  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ . Sobre a presença de chumbo comum e suas correções, o *plot* do ponto estudado desloca-se horizontalmente.



**Figura 3.2** - Diagrama concórdia e principais fatores que afetam o plot do dado no diagrama (Modificado de Harrison *et al.*, 2002).

Caso o equilíbrio secular seja interrompido durante a etapa de cristalização ou de fusão parcial, o sistema cristalográfico não mais será um sistema fechado. Portanto, as idades medidas podem se mostrar discordantes. As idades obtidas pela datação do sistema de decaimento U-Th-Pb podem ser anormalmente antigas ou jovens. Infelizmente, o sistema U-Th-Pb, raramente permanece fechado, especialmente em rochas silicatadas, ocorrendo assim uma remobilização de Pb no sistema, sendo de entrada de U no sistema, perda de Pb radiogênico ou mesmo a acreção de  $^{204}\text{Pb}$  ao sistema (Dickin, 2005).

Com o aumento da temperatura à qual o mineral possa vir a ser submetido, sendo suficiente alta, o Pb pode vir a migrar para fora do cristal por difusão, que em sólidos cristalinos tendem a causar a formação de defeitos pontuais.

A perda de Pb radiogênico em minerais ricos em urânio como o zircão, pode vir a causar a discordância nas idades  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  e  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  (Holmes, 1954). Ao se levar em consideração, que a perda de  $^{204}\text{Pb}$  ocorreu próximo ao tempo presente, a idade  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  representa, normalmente, as idades mínimas, uma vez que bem definida a curva discórdia das idades através da origem do gráfico. Entretanto, se os dados exibirem discordância reversa, então a idade  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  será a idade máxima (Wetherill, 1956).

Sendo assim, para se calcular as idades para as razões isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  e  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ , após correção de massa para  $^{204}\text{Pb}$ , são utilizadas as equações (3.6) e (3.7). Devido ao fato de não haver como prever com exatidão o instante onde ocorre o decaimento radioativo dos isótopos, é utilizada uma relação exponencial para a aproximação do momento (Dickin, 2005).

$$\frac{^{206}\text{Pb}^*}{^{238}\text{U}} = (e^{\lambda_{238}t} - 1) \quad (3.6)$$

$$\frac{^{207}\text{Pb}^*}{^{235}\text{U}} = (e^{\lambda_{235}t} - 1) \quad (3.7)$$

A perda de Pb do sistema U-Th-Pb, a inferência nas idades pode ser minimizada através da idade relacionada à razão  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e a relação da diferença dos tempos de meia-vidas de seus isótopos “pais”. A idade  $\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)^*$  é calculada pela equação (3.8), sendo tomadas como base as equações (3.6) e (3.7). Entretanto, a equação (3.8) não possui solução algébrica, sendo necessária a aplicação do método de Newton-Raphson de iteração linear com processo iterativo. Este método matemático de derivação contribui para a aproximação da idade calculada de acordo com o número de interações. Normalmente 10 iterações lineares deste método são suficientes para uma estimativa apropriada da idade desta razão isotópica (Dickin, 2005).

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)^* = \frac{1}{137.88} \times \left[ \frac{(e^{\lambda_{235}t} - 1)}{(e^{\lambda_{238}t} - 1)} \right] \quad (3.8)$$

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$$

Onde

- $x_1 = Idade e^{*}_{206/238}$
- $f(x_n) = \frac{(e^{(\lambda_{235} * x_0) - 1})}{(137.88 * (e^{(\lambda_{238} * x_0) - 1})} - \left(\frac{^{207}Pb}{^{206}Pb}\right)^*$
- $Idade \left(\frac{^{207}Pb}{^{206}Pb}\right)^* = x_{10}$

Como minerais capazes de conter uma grande concentração de Urânio e pouco Chumbo não radiogênico ( $^{204}Pb$ ), a Uraninita e Monazita foram os primeiros minerais utilizados na geocronologia U-Pb, porém, devido a sua baixa distribuição em suítes rochosas, seu uso se torna um tanto quanto restrito. Entretanto, o zircão é um mineral que possui concentrações de Urânio com uma ampla distribuição estando presente nas rochas intermediárias à ácidas, tornando-se assim o principal material utilizado para datação U-Th-Pb.

Após realizadas correções para as concentrações das frações de massa de  $^{204}Pb$  (chumbo inicial não radiogênico) e ao se utilizar das relações de razões de massas isotópicas  $^{206}Pb/^{204}Pb$  e  $^{207}Pb/^{204}Pb$  (Stacey & Kramers, 1975) é possível estimar as concentrações iniciais de  $^{207}Pb$  e  $^{206}Pb$  incorporado ao sistema cristalino do zircão, conforme equações (3.9) e (3.20).

$$\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right) = [e^{\lambda_{235} * T} - e^{\lambda_{235} * (t_{75})}] * \left(\frac{^{235}U}{^{204}Pb}\right) + 15.628 \quad (3.9)$$

$$\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right) = [e^{\lambda_{238} * T} - e^{\lambda_{238} * (t_{68})}] * \left(\frac{^{238}U}{^{204}Pb}\right) + 18.700 \quad (3.10)$$

Onde T é a idade da Terra utilizada, 3.7 G.a ou 4.57 G.a devido ao fato de se observar uma diferenciação das rochas constituintes de toda a crosta da Terra em dois pontos distintos do passado geológico do planeta (Stacey & Kramers 1975). Tem que  $t_{75}$  é a idade da razão  $^{207}Pb/^{235}U$  e  $t_{68}$  é a idade da razão  $^{206}Pb/^{238}U$ .

### 3.3 ZIRCÕES UTILIZADOS COMO MATERIAL DE REFERÊNCIA

Para que um mineral seja utilizado como material de referência em geocronologia, este deve ser homogêneo, possuir razões e idades U-Th-Pb concordantes, baixa quantidade de  $^{204}\text{Pb}$  e moderada concentração de U, possuir dimensões que propiciam a alocação de repetidos pontos de ablação e possuir uma quantidade suficiente para sua distribuição. Logo, estas propriedades o tornam apto para ser utilizado em um processo de medição analítica de forma precisa.

Na questão da utilização como material de referência, os minerais servem como base para a calibração de equipamentos, devido ao fato que os mesmos podem vir a apresentar variações nas leituras realizadas no decorrer de uma rodada de análises ou do dia. Além disso, são empregados na validação de valores medidos e calculados obtendo-se assim os valores para os fatores de correção empregados nas amostras, corrigindo assim a variação das leituras dos aparelhos. Os valores e fatores de correções, obtidos através de análises de materiais de referência, são empregados nas correções de fracionamento de massa (*mass bias*).

Os usos dos valores obtidos através de análises de materiais de referência auxiliam no cálculo de menores incertezas de medição. Como são efetuadas diversas medições, vários pontos em mais de uma amostra, trabalha-se com incertezas de múltiplas medidas e suas dispersões. Assim, cada medição realizada proporciona uma incerteza aleatória, ou seja, são estimados parâmetros da distribuição dos erros aleatórios, para tal faz-se uso de modelos matemáticos.

Nesse estudo, foram utilizados dados de análises realizadas em três conjuntos de grãos minerais de zircão, distintos entre si, utilizados como material de referência. Além dos grãos utilizados como material de referência, foram utilizados grãos minerais de zircão de amostras não identificadas. Todos os dados, assim como as análises, foram realizadas no Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto, segundo Lana *et al.*, (*In prep*).

#### 3.3.1 ZIRCÃO GJ-1

Segundo Jackson *et al.*, (2004) GJ-1 é um zircão de qualidade gemológica, cuja coloração chega a variar de vermelho amarelado, marrom e vermelho a vermelho rosado, derivado do pegmatito Leste Africano (Jackson *et al.*, 2004, Elhlou *et al.*, 2006). O zircão GJ-1 foi fornecido pelo *G&J Gem Merchants* (Sydney, Austrália), grupo GEMOC. As análises

realizadas anteriormente neste zircão, em ID-TIMS, mostram uma idade, com alta precisão, de  $608.5 \pm 0.4$  Ma para a razão  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e uma idade relativamente mais jovem de  $599.8 \pm 4.5$  Ma para a razão  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  Ma (Jackson *et al.*, 2004). A desvantagem deste material de referência está no fato de que ele não é concordante e, enquanto as idades TIMS das razões  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  e  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  para fragmentos de grãos individuais variam menos que 0.6%, existem pequenas variações, destas razões, entre os grãos (*ca.* 1%).

Grupos de diferentes cores deste material de referência mostram, entre si, uma pequena variação quanto a concentração de elementos traço. Segundo Elhlou *et al.*, (2006), a variação vermelha que foi estudada, é utilizada como material de referência para datação U-Pb, devido ao seu alto conteúdo de U ( $230 \pm 13$  ppm) e maior concentração de Th ( $18 \pm 3$  ppm) do que as outras variedades do zircão GJ-1.

Logo, com os estudos realizados por Jackson *et al.*, (2004) e Elhlou *et al.*, (2006), os zircões desta variedade são adequados para serem utilizados como materiais de referência, devido à sua semelhança química e isotópica.

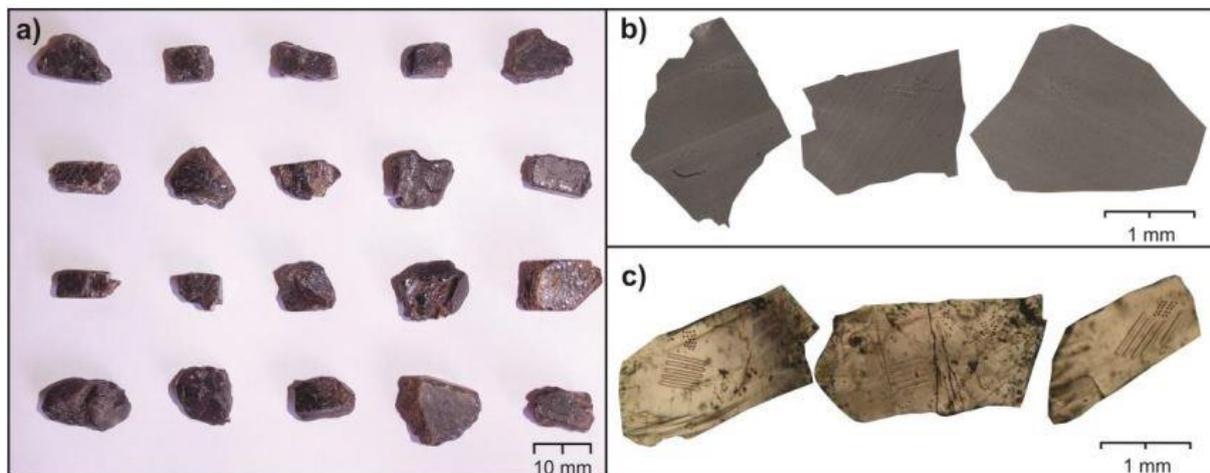
### 3.3.2 ZIRCÃO PLEŠOVICE

Segundo Sláma *et al.*, (2008) o zircão Plešovice é coletado de uma rocha potássica de fácies granulito da porção sul do Maciço Boêmia (Plešovice, República Checa). Os cristais do zircão Plešovice são idiomorfos, prismáticos, de coloração rosada a marrom com aproximadamente 0.5cm (Santos *et al.*, 2017). Utilizando de diversas técnicas (ID-TIMS, SIMS e LA ICP-MS) e laboratórios, foram encontradas idades concordantes de U-Pb,  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ , de  $337.13 \pm 0.37$  Ma. (Sláma *et al.*, 2008).

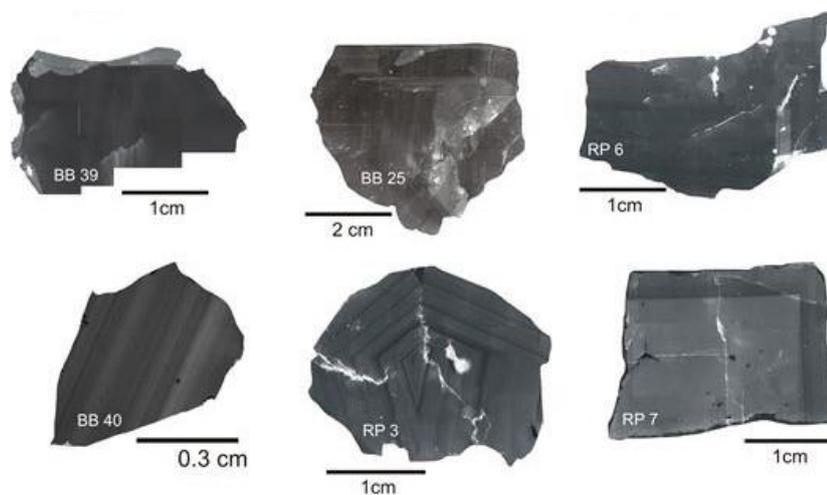
### 3.3.3 ZIRCÃO BLUE BERRY (BB)

Este zircão possui qualidade gemológica, sendo homogêneo, possuindo altas concentrações de U e Pb foi utilizado como material de referência para análises geocronológicas de U-Pb e geoquímica de Hf. O zircão BB foi coletado de rochas presentes em um depósito secundário do tipo placer no Complexo Highland no Sri Lanka (Kröner *et al.* 1994b). Segundo Santos *et al.* (2017), as análises em diversos laboratórios utilizando técnicas como Isotope Dilution-Thermal Ionization Mass Spectrometry (ID-TIMS) e LA-ICP-MS mostram que os resultados obtidos apontam que as amostras possuem uma idade U-Pb concordante, sendo a idade  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  de  $562.58 \pm 0.26$  Ma. Para as análises realizadas por

Lana *et al.*, (*In prep*) foram selecionadas 5 amostras (BB38-BB39-BB40-BB41-BB42) (Figuras 3.3 e 3.4).



**Figura 3.3** - Imagens de fragmentos castanho-claro translúcidos do zircão BB: (a) grãos de zircão BB utilizados; (b) imagem de catodo luminescência; (c) imagem de luz transmitida. Os pontos e linhas presentes nas imagens são referentes às análises realizadas por LA



**Figura 3.4**- Zircões BB e RP sob luz transmitida e catodo luminescência. (Modificado de Lana *et al.*, (*in prep*)).

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS

### 4.1 TRATAMENTO DOS DADOS

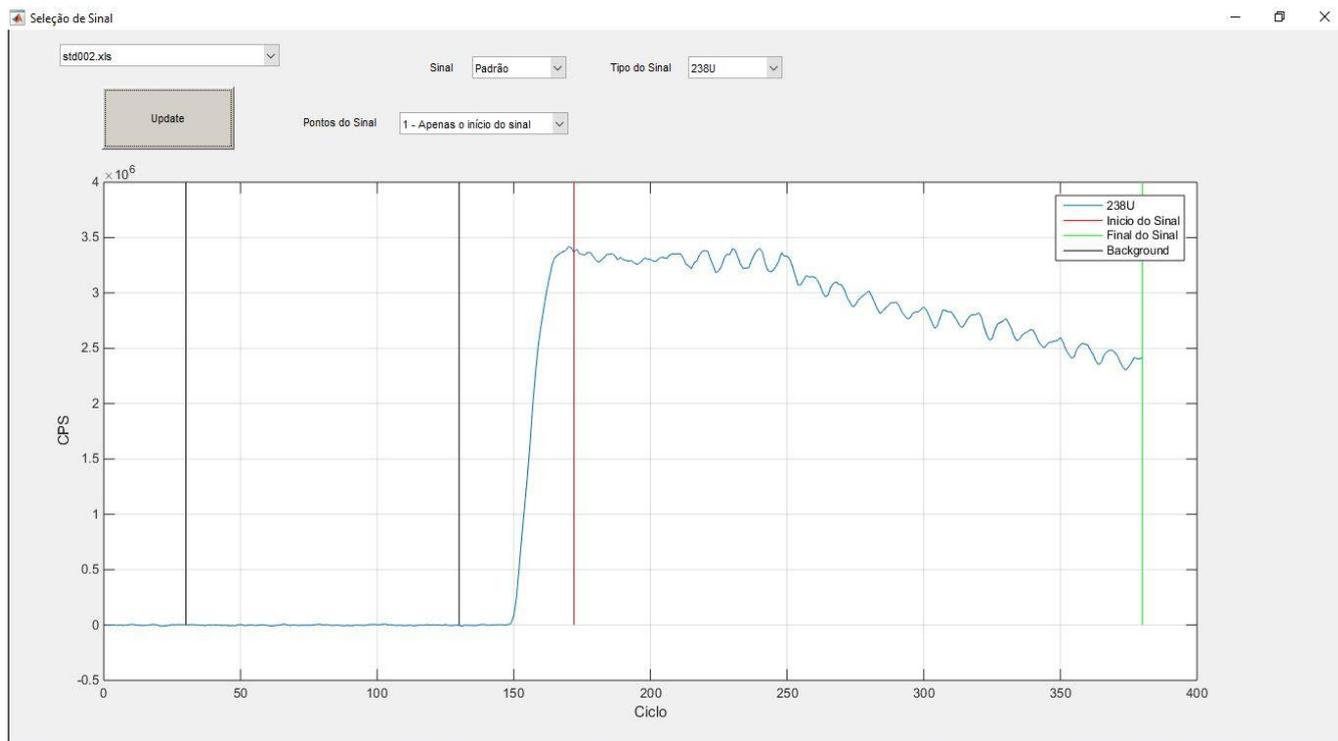
Os dados adquiridos através do Neptune LA-ICP-MS podem ser exportados na extensão XLS (Figura 4.1), a qual pode ser aberta tanto no Microsoft Excel quanto no *LibreOffice*. Neste *output* têm-se os valores em CPS (contagem por segundo) de cada elemento radioisótopo no decorrer do tempo da perfuração de cada ponto alocado no grão mineral de zircão. Para o presente trabalho, foram cedidos os dados de análises em grãos de zircão, material de referência e amostras, presentes em Lana *et al.*, (*in prep*).

Cycle	Time	232Th	238U	207Pb	206Pb	202Hg	204Pb	208Pb	207Pb/206Pb	232Th/238U	Delta 207Pb	Delta 206Pb	Delta 208Pb/232Th (3)
1	0	-2.99E-05	1.58E-04	-7.66E-05	3.82E+01	1.53E+01	2.90E+03	7.99E+02	3.71E+01	X2.494036	-3.20E-03	3.75E-03	0.00E+00
2	0.134	-6.45E-05	-1.68E-04	-7.41E-05	0.00E+00	3.83E+01	2.95E+03	5.83E+02	2.20E+01	0.00E+00	-8.27E-03	-2.10E-03	0.00E+00
3	0.269	7.40E-05	7.69E-05	3.81E-05	3.82E+01	4.60E+01	3.18E+03	6.12E+02	1.45E+01	8.31E-01	1.93E-02	3.01E-03	0.00E+00
4	0.403	2.81E-05	1.20E-04	2.90E-05	3.06E+01	6.90E+01	3.17E+03	7.17E+02	5.98E+01	4.43E-01	3.80E-02	7.98E-03	0.00E+00
5	0.537	-1.56E-04	1.29E-05	3.68E-05	6.88E+01	7.67E+01	3.23E+03	6.20E+02	5.22E+01	8.98E-01	3.33E-02	6.46E-02	0.00E+00
6	0.671	-5.80E-05	-6.66E-05	1.60E-05	1.53E+01	1.53E+01	3.16E+03	8.07E+02	7.49E+01	9.98E-01	1.54E-02	-1.80E-02	0.00E+00
7	0.805	-2.27E-04	-1.30E-04	3.79E-05	5.35E+01	9.97E+01	3.10E+03	6.50E+02	5.98E+01	5.37E-01	4.21E-02	-7.38E-03	0.00E+00
8	0.939	3.84E-05	-9.68E-05	2.86E-05	7.65E+00	3.83E+01	3.23E+03	7.40E+02	2.96E+01	2.00E-01	2.15E-02	-4.89E-03	0.00E+00
9	1.073	-4.11E-05	-1.74E-04	3.48E-05	3.06E+01	7.67E+01	3.23E+03	8.74E+02	2.96E+01	3.99E-01	3.52E-02	-2.73E-03	0.00E+00
10	1.207	-3.74E-05	-8.30E-05	7.48E-05	3.82E+01	3.07E+01	3.39E+03	7.25E+02	4.47E+01	X1.247018	6.56E-03	-8.61E-03	0.00E+00
11	1.341	1.54E-04	4.49E-05	-8.31E-05	3.06E+01	5.37E+01	3.35E+03	7.10E+02	5.22E+01	5.70E-01	-1.03E-02	1.86E-02	0.00E+00
12	1.475	5.15E-05	1.21E-04	1.72E-05	1.53E+01	3.83E+01	3.25E+03	7.77E+02	5.22E+01	3.99E-01	3.57E-02	6.92E-03	0.00E+00
13	1.609	-2.74E-04	5.13E-05	-4.02E-05	2.29E+01	2.30E+01	3.13E+03	6.50E+02	3.71E+01	9.98E-01	-9.15E-03	1.16E-02	0.00E+00
14	1.743	-1.52E-04	6.14E-05	-4.59E-05	2.29E+01	4.60E+01	3.13E+03	7.84E+02	5.98E+01	4.99E-01	-1.60E-02	1.56E-02	0.00E+00
15	1.877	-7.29E-05	-1.10E-04	-1.32E-05	3.06E+01	3.83E+01	3.29E+03	6.80E+02	6.90E+00	7.98E-01	-4.65E-02	-9.99E-04	0.00E+00
16	2.011	1.54E-04	-5.65E-05	3.57E-05	4.59E+01	5.37E+01	3.27E+03	7.02E+02	1.45E+01	8.55E-01	2.41E-02	-4.09E-03	0.00E+00
17	2.145	2.18E-04	-9.01E-06	-4.26E-05	6.12E+01	6.13E+01	2.99E+03	6.72E+02	2.20E+01	9.98E-01	-2.30E-02	-3.91E-02	0.00E+00
18	2.279	1.17E-04	6.87E-05	5.29E-05	2.29E+01	3.07E+01	3.06E+03	8.44E+02	2.20E+01	7.48E-01	9.28E-03	5.13E-03	0.00E+00
19	2.413	-5.14E-05	1.96E-04	1.67E-06	4.59E+01	6.90E+01	3.31E+03	5.68E+02	2.20E+01	6.65E-01	6.60E-01	1.80E-03	0.00E+00
20	2.547	-2.21E-04	3.31E-04	-2.28E-05	4.59E+01	4.60E+01	2.81E+03	7.25E+02	5.22E+01	9.98E-01	-3.23E-02	2.52E-03	0.00E+00
21	2.682	-7.48E-05	1.20E-05	1.73E-05	3.06E+01	3.83E+01	3.23E+03	7.25E+02	4.47E+01	7.98E-01	3.55E-02	5.95E-02	0.00E+00
22	2.816	1.19E-04	6.96E-05	4.78E-05	1.53E+01	2.30E+01	3.03E+03	7.62E+02	1.45E+01	6.65E-01	7.69E-03	3.32E-03	0.00E+00
23	2.95	1.41E-05	6.96E-05	-7.48E-06	1.53E+01	3.83E+01	3.43E+03	6.12E+02	1.45E+01	3.99E-01	-8.20E-02	3.32E-03	0.00E+00
24	3.084	6.27E-05	-5.11E-05	-2.13E-05	4.59E+01	3.83E+01	3.47E+03	7.02E+02	1.45E+01	1.20E+00	-2.88E-02	-4.53E-03	0.00E+00

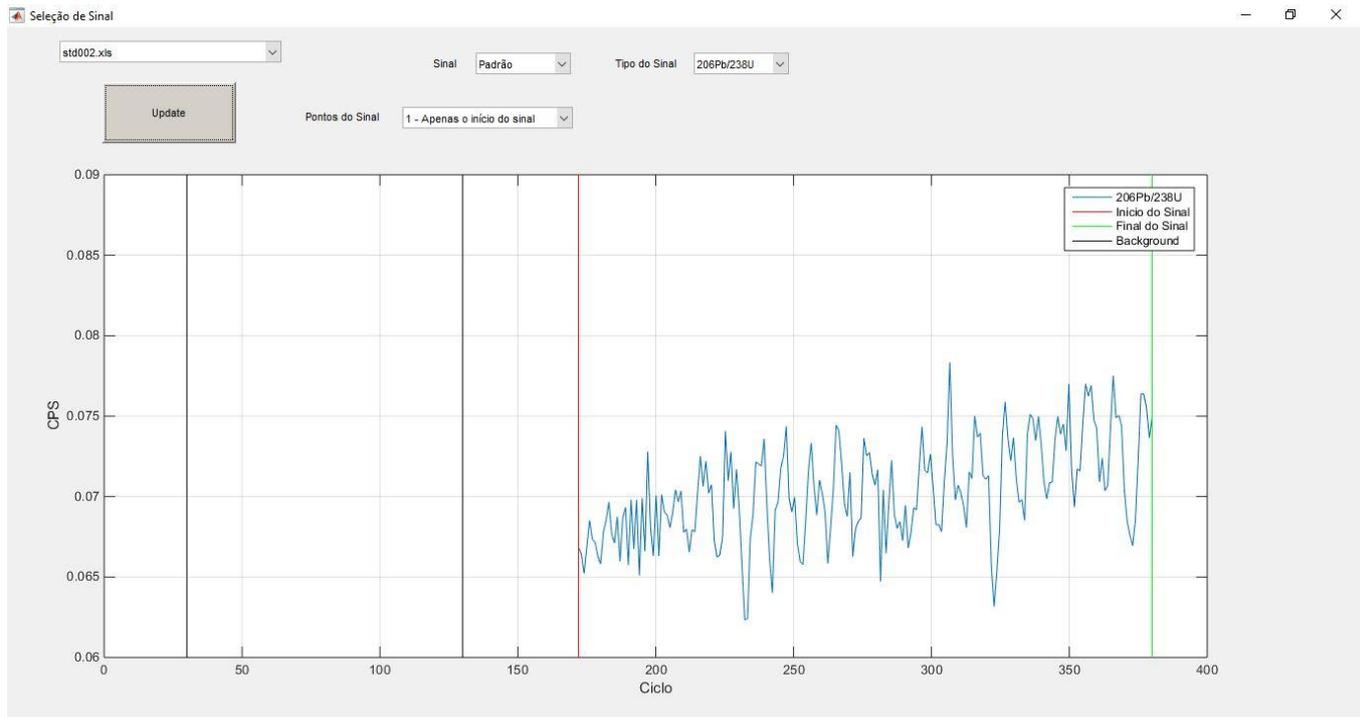
Figura 4.1 - Dados exportados no formato XLS, onde encontram-se selecionados os dados de interesse a serem trabalhados.

Por padrão, as leituras da câmara de ablação que contém as amostras, são realizadas do início ao fim do processo, sendo portanto uma leitura constante e ininterrupta. Estas leituras são realizadas no decorrer do tempo, que vai do Ciclo 0 ao Ciclo 403. A partir do início das leituras, Ciclo 0, até por volta do Ciclo 172, aproximadamente, marca a leitura do *background*, o momento em que até então se efetua a leitura do gás carreador. Após este

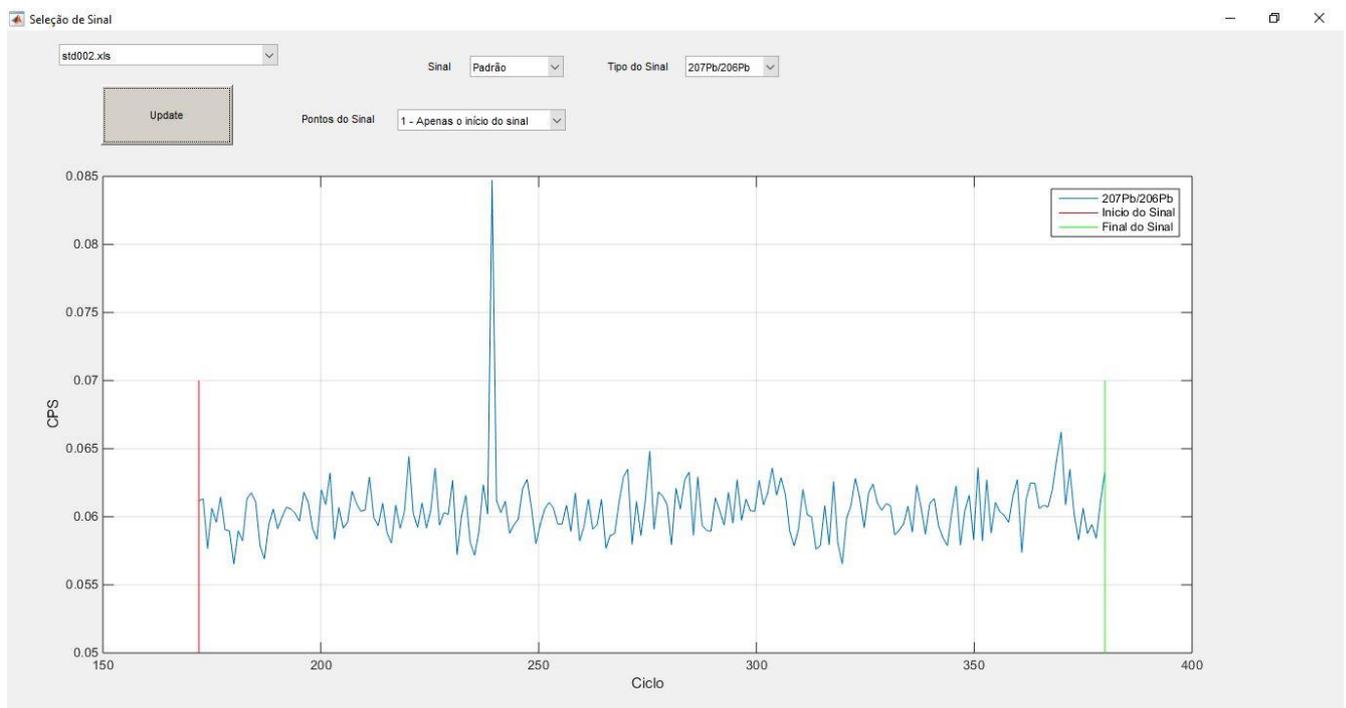
intervalo de tempo observa-se um pico nos valores de CPS (Contagem por Segundo) da massa de cada elemento e em seguida seguem uma normalização em um sinal aperiódico. O sinal propriamente dito a ser analisado é então separado do *background* (Figura 2), a escolha do tipo do sinal pode ser realizada para uma análise mais acurada do comportamento da leitura das massas dos elementos como o sinal de  $^{238}\text{U}$  (Figura 4.2), das razões  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  (Figura 4.3) e  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (Figura 4.4).



**Figura 4.2** – Background e Sinal (início e fim) a ser analisado de  $^{238}\text{U}$ . Onde o intervalo de ambas as partes do sinal pode ser alterado na interface gráfica do algoritmo.



**Figura 4.3** - *Background* e Sinal (início e fim) a ser analisado de  $^{206}\text{Pb} / ^{238}\text{U}$ . Onde o intervalo de ambas as partes do sinal pode ser alterado na interface gráfica do algoritmo.



**Figura 4.4** - *Background* e Sinal (início e fim) a ser analisado de  $^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$ . Onde o intervalo de ambas as partes do sinal pode ser alterado na interface gráfica do algoritmo.

Para o tratamento dos dados, os mesmos são trabalhados de maneira matemática e estatística com base nos parâmetros utilizados para tal (início e fim de *background* e sinal).

Seguido do tratamento apropriado, tanto nas conversões de valores lidos de  $\mu\text{EV}$  para CPS relações fundamentais quanto para as correções que devem ser realizadas para  $^{204}\text{Pb}$ .

Antes de ser iniciado o tratamento dos dados, são selecionados os arquivos com os valores de cada furo da amostra em questão e os materiais de referência analisados no decorrer da análise para o banco de dados a ser utilizado. Após o banco de dados estar carregado, são selecionados aqueles arquivos dentre os quais são materiais de referência que foram analisados durante o procedimento e os arquivos da amostra a serem trabalhados. O valor da idade da terra (T) é estipulado em 3.7 G.a (bilhões de anos) (Stacey & Kramers, 1975); o valor de integração para os conjuntos dos dados, podendo variar de 1 a 7, influenciando diretamente no cálculo das incertezas e das idades calculadas; o valor certificado (VC) assim como o valor de mass-bias  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (MB 207/206) do material de referência datado e a o Valor de correção aplicado nas idades das amostras (em %) são inseridos manualmente.

O primeiro passo a ser tomado, tanto para os materiais de referência selecionados quanto para as amostras, é a correção dos valores lidos para  $^{232}\text{Th}$  e  $^{238}\text{U}$ , uma vez que os valores para estes dois radioisótopos são obtidos em  $\mu\text{EV}$  os mesmo devem ser convertidos para CPS. Após a correção destes dois valores é realizado o cálculo das médias (M) (equação (4.1)) e desvio padrão (SD) (equação (4.2)) de cada um dos elementos, tanto do background (gás) quanto para o sinal a ser trabalhado de cada um dos elementos ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{202}\text{Hg}$ ,  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ) e para as razões brutas (ou seja, sem correções para  $^{204}\text{Pb}$ )  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ .

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (4.1)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{X})^2}{N}} \quad (4.2)$$

Onde  $\bar{X}$  representa a média de N valores e  $\sigma$  o desvio padrão. O segundo passo se trata do cálculo médio das razões brutas dos materiais de referência analisados e do Fator de Correção (FC), conforme equação (3.5), sendo aplicado na correção na média bruta  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ , sendo este último a razão entre o Valor Certificado (VC) e o cálculo médio das razões brutas de  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  e  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  dos materiais de referência. Porém, os valores para  $^{235}\text{U}$  são obtidos através da relação fundamental com  $^{238}\text{U}$ , pela taxa de decaimento e seu isótopo filho ( $^{207}\text{Pb}$ ), logo a razão bruta de  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  é obtida pela equação (3.6) e o valor de

FC é aplicado conforme equação (3.5). Assim, a razão  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  recebe a correção pelo valor de MB equação (3.4), onde a razão  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  é uma constante, em 137.88 (Andersen, 2002).

Dando continuidade no algoritmo, passa-se a calcular os parâmetros e valores a serem utilizados na determinação das idades. Calculando-se as idades  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  e  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  sem as correções de chumbo comum ( $^{204}\text{Pb}$ ) para  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}$  (Dickin, 2005), onde  $\lambda_{235}$  e  $\lambda_{238}$  são as constantes de decaimento de  $^{235}\text{U}$  (equação (3.7)) e  $^{238}\text{U}$  (equação (3.6)) respectivamente.

A partir do modelo de dois estágios (Stacey & Kramers, 1975), adotando a idade da Terra (T) como 3.7Ga, são calculadas as razões isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (equação (3.10)) e  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (equação (3.9)).

## 4.2 CORREÇÃO DE CHUMBO COMUM

Devido à interferência isobárica de  $^{204}\text{Hg}$  durante a leitura do *background* das amostras torna-se fundamental a correção do total de massa de  $^{204}\text{Hg}$  da massa de  $^{204}\text{Pb}$  e conseqüentemente dos demais isótopos de chumbo presentes (Storey *et al.* 2005), traçando-se assim o histórico de perda de  $^{204}\text{Pb}$  na fase mineral analisada. Não sendo necessária a preparação química de amostras anterior à ablação laser aumentando a precisão das idades calculadas e colaborando para a redução na propagação das incertezas.

Durante as análises realizadas podem ocorrer variações dos dados obtidos, resultante de variáveis relacionadas com a calibragem do aparelho utilizado. A fim de se corrigir essas flutuações nas leituras é empregado o uso de amostras minerais certificadas e com idades já datadas e reconhecidas. São utilizados materiais de referência primários e secundários após uma série de análises efetuadas, logo são conferidos os valores lidos e comparados com aqueles já descritos anteriormente, utilizando assim o Valor Certificado (VC) e o *mass-bias* (MB), variação do fracionamento de massas, daquele material de referência para o *Neptune* LA-MC-ICP-MS. Para a normalização dos valores então, são utilizados esses parâmetros nas amostras analisadas.

Primeiramente, efetua-se a correção para  $^{207}\text{Pb}$  utilizando-se da equação (4.7). Em seguida a correção para  $^{206}\text{Pb}$ , para a qual são necessários os valores previamente calculados

pela interação do modelo de dois estágios (Stacey & Kramers, 1975) fazendo uso da equação (3.5). Obtendo-se assim as razões isotópicas corrigidas para chumbo comum conforme nas equações (3.9), (3.10) e (3.11).

Assim, as idades são calculadas, com as devidas correções para chumbo comum (Dickin, 2005), inserindo nas equações (3.6) e (3.7) os valores corrigidos para  $^{204}\text{Pb}$  das razões isotópicas.

Posteriormente, calcula-se a idade  $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$  através do método de Newton-Raphson de iteração linear com processo iterativo. No estudo proposto, utilizou-se 10 iterações lineares deste método com o objetivo de estimar-se de maneira mais apropriada a idade desta razão isotópica, conforme descrito na equação (3.8).

$$FC = \frac{VC}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)_p} \quad (4.3)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right) * MB \quad (4.4)$$

Onde o valor do Fator de Correção (FC) é empregado nas correções das leituras.

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right) = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right) * FC \quad (4.5)$$

A razão isotópica  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  é encontrada a partir da relação fundamental entre os isótopos de  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$  (Andersen, 2002) conforme a equação:

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}\right) = \frac{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)}{\left(\frac{\frac{1}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)}}{137.88}\right)} \quad (4.6)$$

Após as correções, com os valores dos materiais de referência analisados, é realizada a correção de massa de  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}$  para  $^{204}\text{Pb}$ , conforme equações:

$$^{207}\text{Pb}^* = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right) * ^{206}\text{Pb} \quad (4.7)$$

$${}^{206}\text{Pb}^* = ({}^{206}\text{Pb} - {}^{207}\text{Pb}^*) * \frac{\left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)}{\left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}}\right)} \quad (4.8)$$

Onde  ${}^{207}\text{Pb}^*$  é a massa de  ${}^{207}\text{Pb}$  após corrigida para chumbo comum e  ${}^{206}\text{Pb}^*$  é a massa de  ${}^{206}\text{Pb}$  corrigida para chumbo comum. Logo, com as massas dos isótopos radiogênico de Pb corrigidas para chumbo comum, as correções para as razões isotópicas, corrigidas, podem ser obtidas

$$\left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}}\right)^* = \left(\frac{{}^{207}\text{Pb}^*}{{}^{206}\text{Pb}^*}\right) * MB \quad (4.9)$$

$$\left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{238}\text{U}}\right)^* = \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}^*}{{}^{238}\text{U}}\right) * FC \quad (4.10)$$

$$\left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{235}\text{U}}\right)^* = \frac{\left(\frac{{}^{207}\text{Pb}^*}{{}^{206}\text{Pb}^*}\right)^*}{\left(\frac{\left(\frac{{}^{206}\text{Pb}^*}{{}^{238}\text{U}}\right)^*}{137.88}\right)} \quad (4.11)$$

### 4.3 CÁLCULO E PROPAGAÇÃO DE INCERTEZAS

O cálculo das incertezas auxilia na compreensão entre os valores verdadeiros e os medidos das razões e idades calculadas no decorrer do tratamento dos dados obtidos. Levando-se em consideração os vários fatores que contribuem para a ocorrência e propagação dos erros, dentro dos processos instrumentais de medição, tais como a calibração do instrumento (a qual pode apresentar variações no decorrer das medições realizadas com as amostras em mãos), interação objeto-instrumento e variáveis que não se pode (ou não se deseja) controlar. Mesmo não sendo possível neutralizar todas as fontes de erros durante o processo de medição, deve-se almejar controlá-los uma vez que sendo inevitáveis pode-se atingir grandezas de ordem toleráveis.

Independente da série de medições realizadas, a propagação das incertezas deve ser considerada e calculada de maneira cuidadosa. Assim, mesmo com a inevitabilidade da ocorrência dos erros, tem-se a garantia de medições e tratamento de dados sem desleixos.

Para tanto, com o intuito de se conseguir calcular a incerteza com o qual se está trabalhando, no ato das medições utiliza-se a análise de materiais de referência cujas idades e incertezas são conhecidos previamente. Desta maneira, é possível controlar as medições com base na calibração dos equipamentos e sua variação no decorrer daquele dia.

Assim sendo, são calculados os erros para as razões e idades obtidas durante o tratamento e redução de dados.

$$\varepsilon_{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)} = \sqrt{A^2 + B^2 + C^2 + D^2} \quad (4.12)$$

Onde

$$A = \frac{\bar{X} \sigma \text{ da razão bruta } \frac{^{206}}{^{238}} \text{ dos materiais de referência analisados}}{\bar{X} \text{ da razão bruta } \frac{^{206}}{^{238}} \text{ dos materiais de referência analisados}} * 100$$

$$B = \frac{\frac{\sigma \text{ da razão bruta } \frac{^{206}}{^{238}} \text{ dos materiais de referência analisados}}{\bar{X} \text{ da razão bruta } \frac{^{206}}{^{238}} \text{ dos materiais de referência analisados}}}{\text{Intervalo do Sinal Analisado}}$$

$$C = 0.05 * \left( \frac{\left( \frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)}{\left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)} \right)$$

Onde se adiciona aos cálculos 0.05 e 0.01, sendo o parâmetro de correção para o Neptune LA-MC-ICP-MS.

$$D = 0.01 * \text{Valor Certificado dos Materiais de referência}$$

$$\varepsilon_{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)} = \text{Erro da Razão Bruta dos materiais de referência analisados}$$

$$\varepsilon_{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)} = \sqrt{A^2 + E^2 + C^2 + D^2} \quad (4.13)$$

Onde

$$E = \frac{\left(\frac{\sigma_{207}}{\sigma_{206}}\right)}{\text{Intervalo do Sinal analisado}}$$

$$\varepsilon_{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)} = \text{Erro da razão } \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)^* \text{ calculada}$$

Logo, têm-se que

$$\varepsilon_{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}\right)} = \sqrt{\left(\varepsilon_{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)}\right)^2 + \left(\varepsilon_{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)}\right)^2} \quad (4.14)$$

Onde

$$\varepsilon_{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}\right)} = \text{Erro da razão } \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}\right)^* \text{ calculada}$$

$$\varepsilon_{t_{68}}^* = \text{Idade}_{206/238}^* - \frac{1}{\lambda_{238}} * \log\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} * FC - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} * \frac{FC}{100} * \varepsilon_{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)}\right)\right)$$

Onde

$$\varepsilon_{t_{68}}^* = \text{Erro da Idade } \frac{^{206}\text{Pb}^*}{^{238}\text{U}} \text{ calculada}$$

$$\varepsilon_{t_{75}}^* = t_{75}^* - \frac{1}{\lambda_{235}} * \log\left(\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}\right)^* - \left(\frac{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}\right)}{\left(100 * \varepsilon_{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}\right)}\right)}\right)\right) \quad (4.15)$$

Onde

$$\varepsilon_{t_{75}}^* = \text{Erro da Idade } \frac{^{207}\text{Pb}^*}{^{235}\text{U}} \text{ calculada;}$$

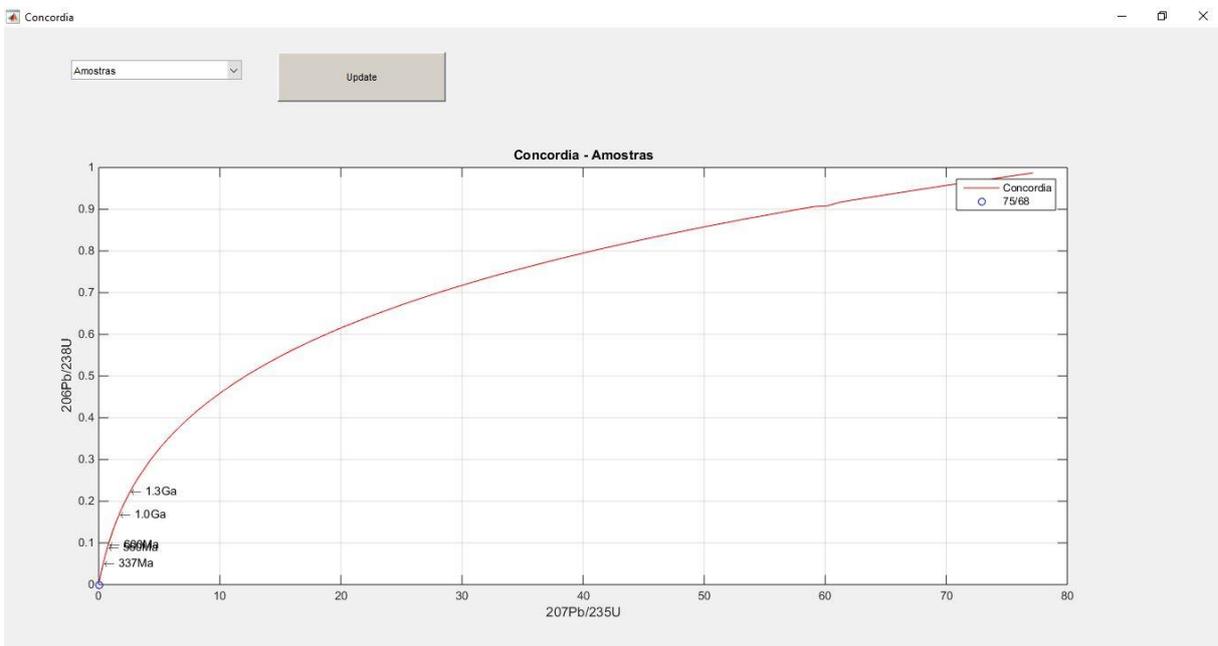
$$\varepsilon_{t_{76}}^* = \sqrt{(\varepsilon_{t_{68}}^*)^2 + (\varepsilon_{t_{75}}^*)^2} \quad (4.16)$$

Onde

$$\varepsilon_{t_{76}^*} = \text{Erro da Idade } \frac{{}^{207}\text{Pb}^*}{{}^{206}\text{U}} \text{ calculada}$$

$$\text{Concordância} = 100 + \left( \frac{(t_{68}^* - t_{76}^*)}{(t_{68}^* * 100)} \right) \quad (4.17)$$

Onde, com o uso das idades  $t_{68}^*$  e  $t_{76}^*$  e suas equações, é criado um diagrama binário, denominado Diagrama Concórdia (Figura 4.5), no qual as idades calculadas podem ser concordantes ou coincidentes. Para a construção deste diagrama é necessário a interpolação de numerosos pontos que correspondem às idades das amostras. Estas podem ser obtidas através de determinados valores das razões  ${}^{207}\text{Pb} / {}^{206}\text{Pb}$  e  ${}^{207}\text{Pb} / {}^{206}\text{Pb}$  aplicadas nas equações de idades (equações (3.6) e (3.7)). A determinação de uma idade concordantes ou coincidente ocorre devido ao grau de fracionamento de U-Pb no sistema. Entretanto, os minerais (ou suas frações) analisados podem não vir a ter suas idades plotadas exatamente em cima da linha do Diagrama Concórdia, esse fato se deve a uma série de fatores, sobretudo o fato de que o sistema isotópico U-Pb não ter sido totalmente fechado (Wetherill, 1956).



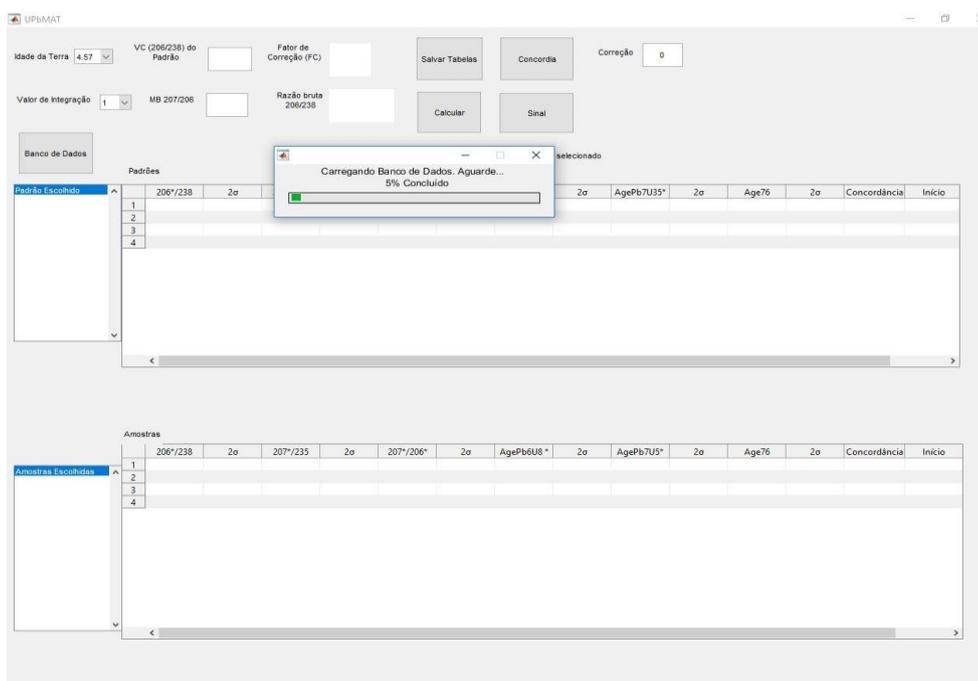
**Figura 4.5** - Diagrama Concordia gerado, sem as idades das amostras calculadas.

## CAPÍTULO 5

### DISCUSSÃO

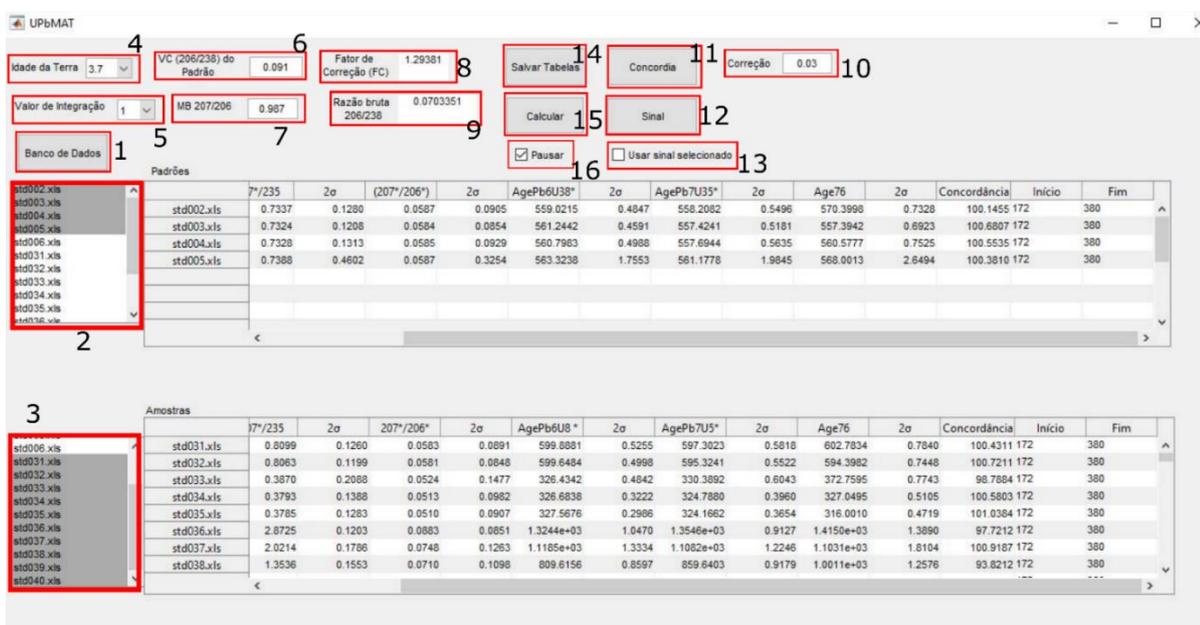
O algoritmo desenvolvido e utilizado no presente trabalho é capaz de calcular as funções e aplicar simultaneamente as correções cabíveis. O tempo de processamento levado pelo mesmo é reduzido e chega a aproximadamente 0.8 segundos, após o banco de dados estar totalmente carregado (Figura 5.1), o qual pode levar até 2 minutos para estar completamente pronto de acordo com a quantidade de arquivos a serem carregados. Nos testes realizados foram utilizados 40 arquivos de amostras para zircão, analisadas, tratadas e reduzidas incluindo materiais de referência previamente conhecidos.

Com a proposta da criação de um novo método capaz de reduzir dados obtidos através do método LA-ICP-MS, realizar correções de massa dos isótopos-filho radiogênicos ( $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ) e não radiogênico ( $^{204}\text{Pb}$ ) o presente trabalho foi desenvolvido (Figura 5.2).



**Figura 5.1** - As amostras selecionadas são carregadas em variáveis utilizadas pelo algoritmo, que devido à quantidade de dados, devem ser carregados previamente às análises.

Durante a ablação laser das amostras analisadas, foram inseridos materiais de referência, cujas idades são conhecidas (Tabela 5.1), a fim de estimar a calibragem do equipamento além de possíveis desvios e erros que possam ter corrido na leitura dos dados na câmara isobárica.



**Figura 5.2** - Tela inicial da interface gráfica de interação com o algoritmo têm-se que:(1) seleciona-se os arquivos a serem tratados, assim como os materiais de referência; (2) a lista dos arquivos selecionados, dentre os quais serão selecionados os materiais de referência; (3) a lista dos arquivos selecionados, dentre s quais serão selecionados as amostras; (4) a idade da Terra; (5) valor de integração a ser utilizado do tratamento dos dados; (6) Valor Certificado do Material de Referência (VC); (7) valor de Mass-Biass (MB) dos materiais de referência; (8) exibição do Fator de Correção dos materiais de referência (FC); (9) Razão Bruta dos Materiais de referência (RB) calculada. (10) A correção em porcentagem para as idades das amostras; (11) Abre uma nova janela da interface gráfica com a concordia das idades; (12) Abre uma nova janela da interface gráfica para seleção do sinal; (13) Controlador para uso da faixa de sinal modificado; (14) Exporta os resultados da tabela de amostras e resultados em planilha; (15) Executa, de maneira cíclica, os cálculos; (16) Condicional para pausa do processamento.

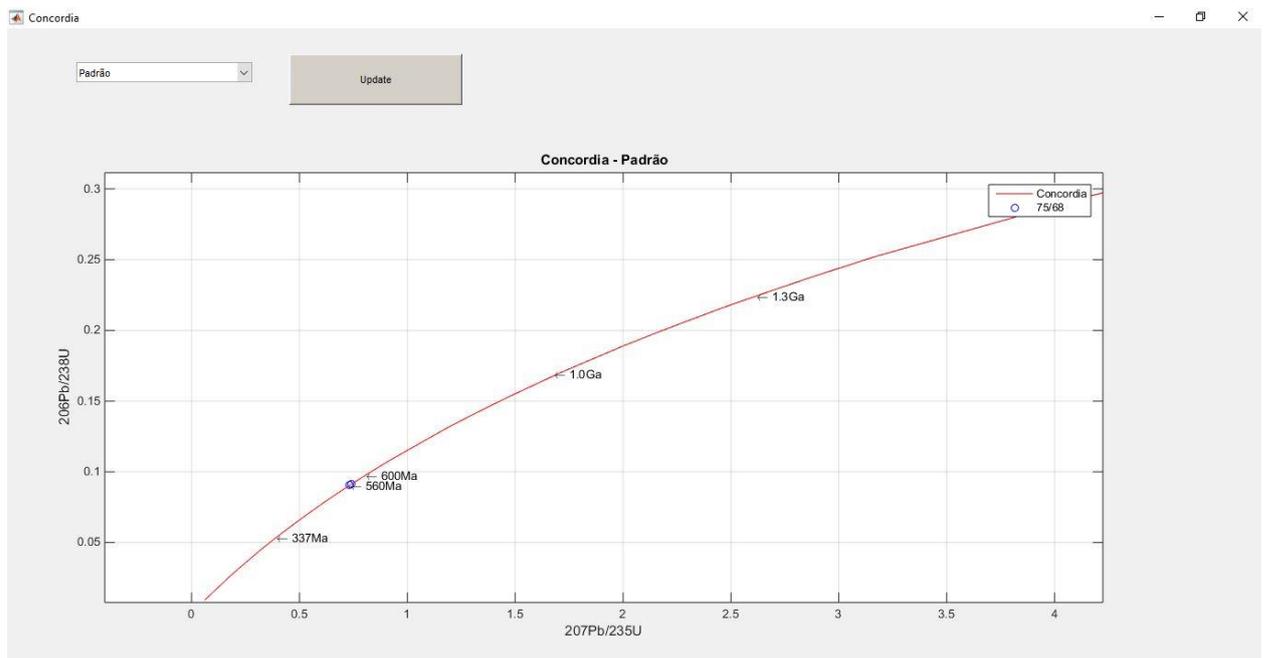
**Tabela 5.1** - Zircões utilizados como materiais de referência conhecidos e suas respectivas idades.

Materiais de referência Utilizados	Idades (M.A)
PLEŠOVICE (Sláma <i>et al.</i> 2008)	337.13±0.37 Ma
BLUE BERRY –BB (Santos <i>et al.</i> 2016)	562.58 ± 0.26 Ma
GJ-1 (Horstwood <i>et al.</i> 2016)	599.8 ± 4.5 Ma

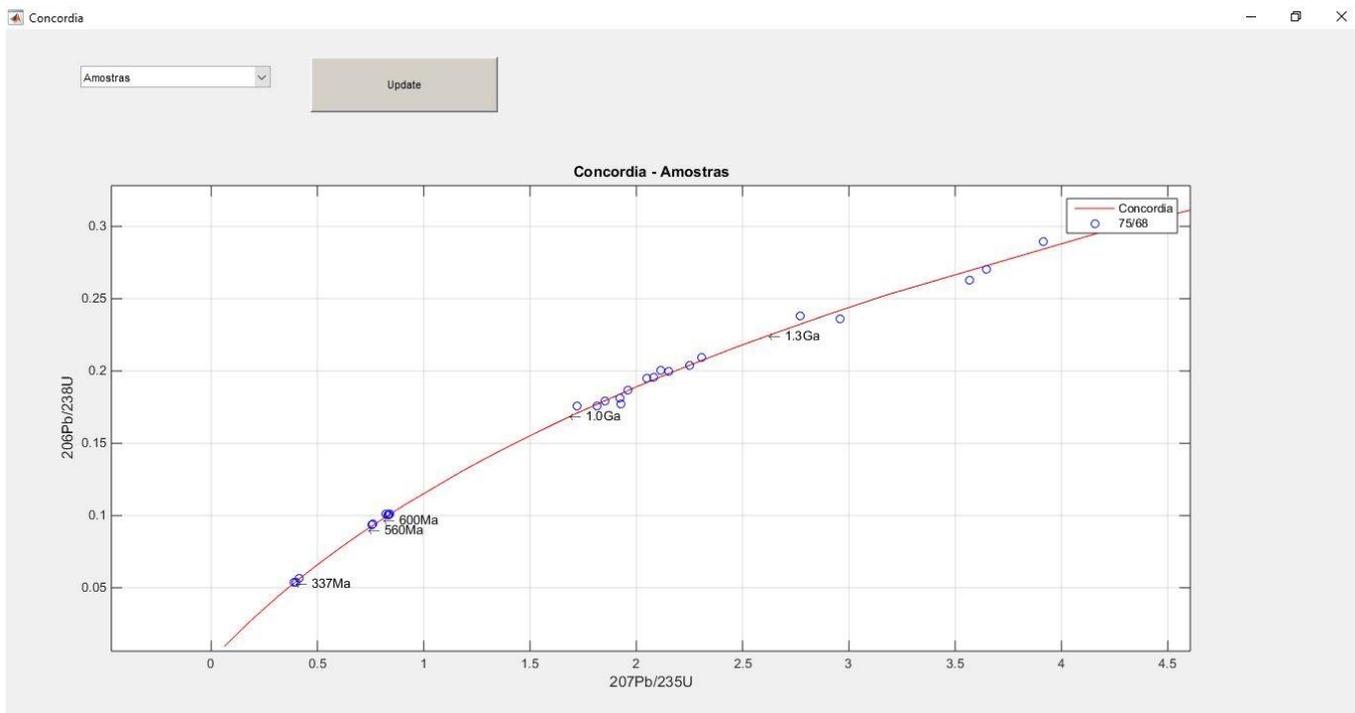
Durante a redução, os dados foram utilizados com o sinal aberto, o que significa que não houveram alterações quanto a faixa do sinal analisado, ficando assim restrito o “início” do

sinal em 172 ciclos e o “fim” do sinal em 380 ciclos, tanto para os materiais de referência (Apêndice 1) quanto para as amostras (Apêndice - 2).

Sendo assim a idade média  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ , do material de referência BB 561,09 Ma ( $2\sigma = 0.799469$ ); material de referência GJ-1, situado em meio as amostras analisadas, como material de referência secundário, GJ-1 601,54 Ma ( $2\sigma = 0.612408$ ; BB 561.4364 Ma ( $2\sigma = 0.730274$ ), Plešovice 335.7909 Ma ( $2\sigma = 0.583093$ ). Estando como parâmetros utilizados nos cálculos e equações, Idade da Terra = 3.7G.a; Valor de Integração = 1; Valor Certificado do material de referência certificado = 0.091; Mass Bias = 0.9868; FC = 1.29381; Razão 206/238 = 0.070335 e correção percentual das idades das amostras igual a 3%. Na Figura 5.3 estão plotadas as idades calculadas para o zircão BB, material de referência, da rodada e na Figura 5.4 estão plotadas as idades das amostras e dos materiais de referência utilizados em meio a rodada (BB, GJ-1, Plešovice).



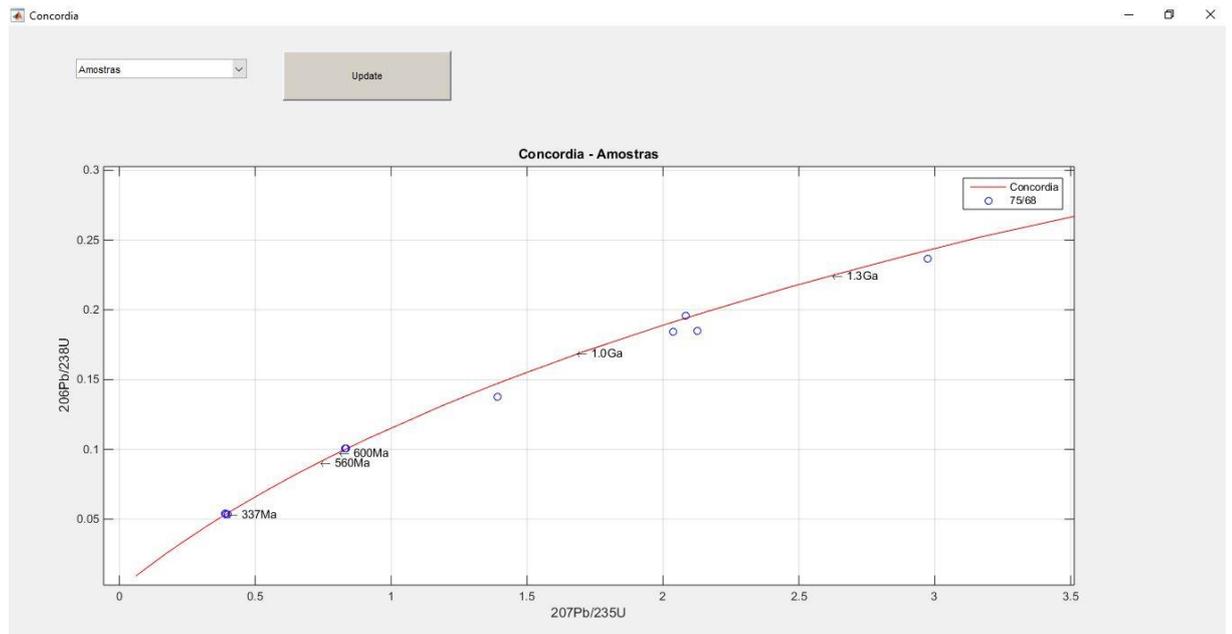
**Figura 5.3** - Concórdia das idades calculadas para o material de referência BB utilizado na redução com sinal aberto.



**Figura 5.4** - Concórdia das idades calculadas para as amostras e para os materiais de referência utilizados durante a rodada (BB, GJ-1, Plešovice) com o sinal aberto.

Contudo, como fica evidente na Figura 5.5, utilizando o sinal aberto para todas as amostras, algumas idades não se mostraram com um grau de concordância satisfatória (Tabela 4), sendo assim, uma nova redução foi realizada, porém desta vez com a seleção de faixas dos sinais das amostras (sinal cortado), onde o “início” e o “fim” do sinal analisado são alterados conforme a faixa mais favorável do sinal para os materiais de referência (Apêndice - 3) e para as amostras e demais materiais de referência (Apêndice - 4). Assim, a idade média do zircão BB, usado como material de referência foi de 561,12 Ma ( $2\sigma = 0.799513605$ ); Plešovice 335,48 Ma ( $2\sigma = 0.590753$ ); GJ-1 602,64Ma ( $2\sigma = 0.614822$ ). Sendo os parâmetros empregados anteriormente para o sinal aberto, os mesmo para o sinal cortado. As idades do material de referência para esta redução ficaram próximas, assim o Diagrama concórdia resultante o mesmo daquele mostrado na Figura 5.4. Para as idades das amostras e materiais de referência analisados, o Diagrama Concórdia exibe idades coincidentes e concordantes e maior quantidade do que aqueles plotados anteriormente (Figura 5.5).

Na primeira situação, sinal aberto, o tempo de execução dos comandos de inserção dos parâmetros, *input* do Banco de Dados e cálculos somaram em aproximadamente 4 minutos. No segundo caso, sinal cortado, os passos descritos juntamente com a seleção das seções dos sinais somaram aproximadamente 20 minutos.



**Figura 5.5** - Concórdia das idades calculadas para as amostras e para os materiais de referência utilizados durante a rodada (BB, GJ-1, Plešovice) com o sinal cortado.

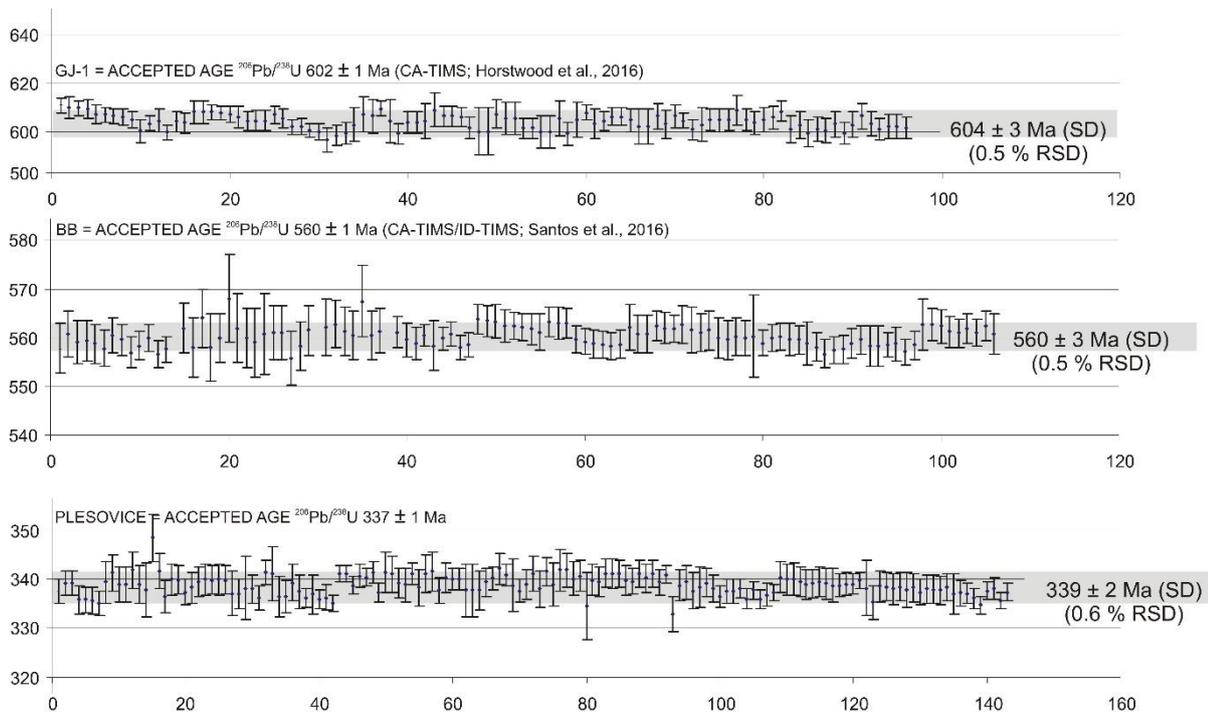
Após o tratamento e a redução dos dados com o U-PbMAT, tanto em condição de sinal aberto quanto de sinal cortado, pode-se observar a acurácia do método no tratamento matemático e estatístico dos dados (Tabela 5.2). Na situação do sinal cortado onde foram selecionadas apenas partes dos sinais, considerada com menos flutuações de leituras de massas e picos, as idades das amostras datadas mostram concordância entre 96.1% e 101.9%. Nesse caso, os materiais de referência utilizados tiveram a concordância de suas idades calculadas pelo software entre 99.9% e 100.5%.

**Tabela 5.2** - Tabela comparativa dos resultados obtidos com o método desenvolvido e outros já utilizados.

Material de referência utilizado	Idades(Ma) – Idade certificada	Idades (Ma) – Método atualmente utilizado (Lana et al. In prep)	Idades (Ma) – U-PbMAT
PLEŠOVICE (Sláma <i>et al.</i> , 2008)	337 ± 1 Ma	339 ± 2 Ma	335.79 ± 2 Ma
BLUE BERRY –BB (Santos <i>et al.</i> , 2016)	560 ± 1 Ma	560 ± 3 Ma	561.44 ± 3 Ma
GJ-1 (Horstwood <i>et al.</i> 2016)	602 ± 1 Ma	604 ± 3 Ma	602.64 ± 3 Ma

Dessa maneira o tempo de interface software-usuário, no que diz respeito ao tratamento dos dados, é consideravelmente menor em relação aos métodos atualmente disponíveis. As idades encontradas no presente trabalho foram comparadas às análises realizadas previamente com outros softwares. O resultado final se mostrou semelhante quando

comprado aqueles obtidos pelos métodos utilizados atualmente (Figura 5.6) (Tabela 5.2), com desvio de até 2% das idades dando credibilidade à metodologia proposta.



**Figura 5.6** – Gráficos das idades  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  dos materiais de referências utilizadas para controle. Pontos individuais são as idades com as correções de  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ . Modificado de Lana *et al.*, (*in prep*).

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES

---

A partir da revisão bibliográfica e a identificação das limitações presentes nos métodos utilizados, buscou-se a implementação de uma solução que atendesse as necessidades mostradas. A escolha da linguagem de programação MATLAB deve-se às ferramentas e recursos desta linguagem que permitem com que se manipule de maneira ágil uma grande quantidade de dados numéricos e operações, as quais podem ter seus resultados exibidos com grande precisão em notação científica. O software U-PbMAT mostrou-se capaz de fornecer resultados precisos com baixo tempo de interface software-usuário sem que o mesmo interfira diretamente nos resultados obtidos.

Logo, com seus resultados e as possibilidades de melhorias em sua infraestrutura, talvez até mesmo explorando as fronteiras e integrações com outras linguagens de programação e métodos a serem usados em conjunto com os atuais, possa vir a se construir uma ferramenta que auxilie nas análises quantitativas e qualitativas com rigor estatístico em todos os aspectos da geocronologia, desde as correções das razões isotópicas até as propagações de erros.

Pretende-se, assim que a exportação do conjunto de funções e código esteja completa, disponibilizar o programa em versão de teste e incentivar o seu uso nas análises laboratoriais. Promover a análise e comparação de resultados com demais métodos utilizados por outros, a fim de dar continuidade na evolução dessa ferramenta e métodos que a mesma envolve. Montando-se assim uma estratégia para a evolução e desenvolvimento desta ferramenta e daquelas que por ventura advirem dela.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- Andersen, T., 2002. Correction of common lead in U–Pb analyses that do not report  $^{204}\text{Pb}$ . *Chemical Geology* 192 (2002) 59–79.
- 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.
- Chang, Z. Jeffrey D. Vervoort, William C. McClelland, Charles Knaack. 2006. U-Pb Dating of Zircon by LA-ICP-MS. *G<sup>3</sup> (Geochemistry Geophysics, Geosystems)*.
- Cherniak, D.J. & Watson E.B. 2001. Pb diffusion in zircon. *Chem. Geol.*, 172: 5-24.
- Costa, A. O. S.; 2003, MATLAB – Dicas Iniciais de Utilização. M.Sc. – Programa de Engenharia Química-COPPE - UFRJ - Janeiro e 2003. ([http://www2.peq.coppe.ufrj.br/Pessoal/Professores/Arge/COQ897/Matlab/Apostila\\_Matlab\\_Andrea.pdf](http://www2.peq.coppe.ufrj.br/Pessoal/Professores/Arge/COQ897/Matlab/Apostila_Matlab_Andrea.pdf))
- Déruelle, B, Harmon, R.S., and Moorbath., 1983. Combined Sr-O isotope relationships and petrogenesis of Andean volcanics of South America. *Nature*, v.302, 814-816.
- Dickin, A. P., 2005. *Radiogenic Isotope Geology*. Cambridge, School of Geography and Earth Sciences McMaster University, Hamilton, Ontario, 508p.
- Dirk, Frei, Axel Gerdes. 2009. Precise and Accurate in situ U-Pb Dating of Zircon With High Sample Throughput by automated LA-SF-ICP-MS. *Chemical Geology*.
- Elhlou, S., Belousova E., Griffin W.L., Pearson N.J., O'reilly S.Y. 2006. Trace element and isotopic composition of GJ red zircon standard by laser ablation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70: A158.
- Faure, G. 1986. *Principles of isotope geology*. John Wiley & Sons, 2, New York, 589p.
- Feng, R., Machado, N., Ludden, J., 1993. Lead geochronology of zircon by laserprobeinductively coupled plasma mass spectrometry (LP-ICPMS). *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3479–3486
- 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. *Chem. Geol.* 109, 1–8.
- Geraldes M. C.. *Introdução à Geocronologia*. 1. ed. São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 2010. v. 1100. 146p.
- 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 (2006) 47-61.
- Gehrels, G. E. Victor A. Valencia, Joaquim Ruiz. 2008. Enhanced Precision, Accuracy, Efficiency and Spatial Resolution of U-Pb Ages by Laser Ablation – multiCollector – Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *G<sup>3</sup> (Geochemistry Geophysics, Geosystems)*
- 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. *Contribuições às Ciências da Terra Série M74*, vol. 327, 139p
- 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 Sylvester, P., ed, p. 204-207 Appendix 2. *Mineralogical Association of Canada Short Course Series Volume 40*, Vancouver, BC.
- Günther, D. & Hattendorf B. 2005. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Trends Anal. Chem.*, 24: 255-265.
- Harrison, T.M., & Watson, E.B., 1984. The behaviour of apatite during crystal anatexis: Equilibrium and kinetics considerations. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 48, 1467-1477.
- Hirata, T. and Nesbitt, R. W. (1995) U-Pb isotope geochronology of zircons: Evaluation of the laser probe inductively coupled plasma-mass spectrometry technique. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 2491–2500.
- Holmes, A. & Lawson R.W. 1927. Factors involved in the calculation of the ages of radioactive minerals. *Am. J.Sci.*, 13: 327–344.

- Holmes, A. 1911. The association of lead with uranium in rock-minerals and its application to the measurement of geological time. *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 85: 248-256.
- 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., Gavin L. Foster, Randal R. Parrish Stephen R. Noble and Geoff M. Nowell. 2003. Common-Pb corrected in situ U-Pb accessory mineral geochronology by LA-MC-ICP-MS. *JAAS* (<http://www.rsc.org/jaas>)
- Horstwood M. S. S., Kosler. 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., 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*. Vol. 40 – Nº3. P.311-332.
- 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*, vol. 2, pp. 1–118.
- Jackson S.E., Pearson N.J., Griffin W.L., Belousova E.A. 2004. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U–Pb zircon geochronology. *Chem. Geol.*, 211: 47–69.
- Jaffey A.H., Flynn K.F., Glendenin L.E., Bentley W.C., Essling A.M. 1971. Precision measurement of half-lives and specific activities of <sup>235</sup>U and <sup>228</sup>U. *Phys. Ver. Sec.*, C 4: 1889–1906.
- Krane K.S. 1987. *Introductory Nuclear Physics*. John Wiley & Sons, 2, New York, 835 p.
- Krogh TE (1982) Improved accuracy of U-Pb zircon ages by the creation of more concordant systems using an air abrasion technique. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46: 637-649
- Kröner A., Kehelpannala K.V.W., Kriegsman L.M. 1994b. Origin of compositional layering and mechanism of crustal thickening in the high-grade gneiss terrain of Sri Lanka. *Precamb. Res.*, 66: 21-37.
- Lana, C., Farina, F., Schaltegger, U., Alkmim, A., Gonçalves, G., Buick, I., Gerdes, A., Jardim, A.C., 2017 (in prep) Characterization of zircon reference materials via high precision U-Pb LA-MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Spectroscopy*
- McDowell, Fred W. William C. McIntosh, Kenneth A. Farley. 2005. A precise <sup>40</sup>Ar–<sup>39</sup>Ar reference age for the Durango apatite (U–Th)/He and fission-track dating standard. *Chemical Geology* 214 (2005) 249 – 263.
- Santos, A.C.O. 2014. Caracterização de Padrão de Monazita para Geocronologia por U-Pb em LA-ICP-MS. Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Trabalho Final de Graduação, XXXp.
- 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, Tese de Mestrado, Contribuições às Ciências da Terra, Série M, vol. 74, 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 (2015) 89–110.
- Sláma J., Košler, J., Condon D. J., Crowley J.L., Gerdes, A., Hancher J. M., Horstwood, M.S.A., Morris, G.A., Nasdala, L., Norberg, N., Schaltegger, U., Schoenej, B., Tubrett, M.N., Whitehouse, M.K., 2008. Plešovice zircon — A new natural reference material for U–Pb and Hf isotopic microanalysis. *Chemical Geology* 249 (2008) 1–35.
- 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 Smith. 2005. Common Lead-Correct Laser Ablation ICP-MS U-Pb Systematics and Geochronology of Titanite. *Chemical Geology*.
- Takenaka, L. B., 2013. Otimização da Metodologia de Datação U-Pb por Espectrometria de Massa com Ablação à Laser (LA-Q-ICP-MS). Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Trabalho Final de Graduação, XXXp.

- 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: 1131-1148
- Thomson, Stuart N. George E. Gehrels, and Joaquin Ruiz. 2012. Routine low-damage apatite U-Pb dating using laser ablation–multicollector–ICPMS. *G<sup>3</sup>* (Geochemistry Geophysics, Geosystems).Q0AA21, doi:10.1029/2011GC003928 ISSN: 1525-2027.
- Wetherill, G. W. 1956. Discordant Uranium-Lead Ages, I. *Eos Transactions American Geophysical Union*. Vol. 37, No 3.



## APÊNDICES

Apêndice 1 - Material de referência Blue Berry (BB) utilizado na rodada de redução com sinal aberto.

Material de referência - BLUE BERRY (BB)															
Ponto	206*/2 38	2 $\sigma$	207*/2 35	2 $\sigma$	(207*/2 06*)	2 $\sigma$	AgePb6 U38*	2 $\sigma$	AgePb7 U35*	2 $\sigma$	Age76	2 $\sigma$	Conco rdânci a	Iníci o	Fi m
<b>std00 2.xls</b>	0.09039 4785	0.09051 2583	0.73356 462	0.12800 4122	0.05885 6404	0.09051 2583	557.871 5162	0.48372 0976	558.133 1605	0.54955 9003	574.695 3373	0.732 12094 7	99.953 09956	172	380
<b>std00 3.xls</b>	0.09077 0049	0.08541 7463	0.73222 5251	0.12079 8535	0.05850 606	0.08541 7463	560.089 6954	0.45822 8355	557.349 0787	0.51807 2649	561.699 7862	0.691 64477 6	100.48 93175	172	380
<b>std00 4.xls</b>	0.09069 4746	0.09285 8402	0.73268 6889	0.13132 1612	0.05859 1554	0.09285 8402	559.644 6386	0.49776 7688	557.619 3951	0.56341 4536	564.880 865	0.751 80357 2	100.36 18803	172	380
<b>std00 5.xls</b>	0.09112 1313	0.32539 5814	0.73864 602	0.46017 9174	0.05879 1578	0.32539 5814	562.165 318	1.75188 9071	561.102 3698	1.98425 6064	572.298 6886	2.646 95814 9	100.18 90811	172	380

Apêndice 2 - Amostras reduzidas com sinal aberto tendo como material de referência o zircão Blue Berry (BB).

Amostras															
Ponto	206*/23 8	2 $\sigma$	207*/23 5	2 $\sigma$	207*/2 06*	2 $\sigma$	AgePb 6U8*	2 $\sigma$	AgePb 7U5*	2 $\sigma$	Age76	2 $\sigma$	Conco rdância	Iníci o	Fi m
<b>std00 7.xls</b>	0.09811 5671	0.18884 6376	0.81385 7958	0.26706 9106	0.05835 5353	0.18884 6376	602.511 4622	1.11831 9209	599.503 4138	1.2364 52785	603.47 98269	1.6671 6926	100.499 2516	172	380

<b>std00</b>	0.09790	0.08464	0.81516	0.11971	0.05857	0.08464	601.285	0.50029	600.223	0.5546	611.29	0.7469	100.176	172	380
<b>8.xls</b>	6243	9832	3331	2941	3977	9832	2989	9413	228	2616	88269	33518	6334		
<b>std00</b>	0.05488	0.09145	0.40362	0.12933	0.05173	0.09145	344.156	0.31571	342.350	0.3855	345.85	0.4983	100.524	172	380
<b>9.xls</b>	3846	375	0187	5134	6709	375	8947	4795	1563	64651	90074	33153	9752		
<b>std01</b>	0.05480	0.10064	0.40072	0.14233	0.05143	0.10064	343.703	0.34699	340.275	0.4221	333.05	0.5464	100.997	172	380
<b>0.xls</b>	9512	4294	7007	2526	5521	4294	3473	7219	379	63028	71797	69297	3625		
<b>std01</b>	0.05486	0.50012	0.40155	0.70727	0.05148	0.50012	344.052	1.72609	340.871	2.1017	335.31	2.7197	100.924	172	380
<b>1.xls</b>	6697	1186	8011	8164	8464	1186	2626	2103	7622	56998	51064	01533	4236		
<b>std01</b>	0.23064	0.08369	2.68877	0.11836	0.08201	0.08369	1333.88	1.03650	1306.37	0.8826	1277.2	1.3613	102.062	172	380
<b>2.xls</b>	4892	6083	129	4136	2581	6083	228	1801	4829	05046	20156	6977	2098		
<b>std01</b>	0.16996	0.08376	1.67218	0.11845	0.06921	0.08376	1009.57	0.80507	986.054	0.7606	950.32	1.1075	102.330	172	380
<b>3.xls</b>	2663	0821	4577	5688	5147	0821	9861	3604	5937	61795	33	87411	2037		
<b>std01</b>	0.19409	0.08702	2.05042	0.12307	0.07431	0.08702	1140.56	0.93542	1117.70	0.8477	1089.4	1.2624	102.003	172	380
<b>4.xls</b>	298	645	2922	3986	9723	645	0131	1585	7722	46294	10224	13292	6128		
<b>std01</b>	0.17326	0.64607	1.79608	0.91369	0.07292	0.64607	1027.69	6.31367	1031.14	6.0275	1052.6	8.7288	99.6635	172	380
<b>5.xls</b>	9316	6962	4192	0801	4841	6962	1545	0411	8995	20653	66566	8534	712		
<b>std01</b>	0.28012	0.08383	3.79865	0.11856	0.09539	0.08383	1586.41	1.21109	1567.07	0.9583	1556.0	1.5443	101.219	172	380
<b>6.xls</b>	7145	7352	1195	392	9189	7352	9566	2079	7883	45676	09209	99708	2035		
<b>std01</b>	0.26164	0.08429	3.53937	0.11920	0.09516	0.08429	1493.27	1.15436	1512.06	0.9493	1551.6	1.4946	98.7417	172	380
<b>7.xls</b>	3987	0611	8566	4925	7074	0611	8242	3044	6958	78379	01149	14781	8061		
<b>std01</b>	0.19362	0.08436	2.08793	0.11930	0.07586	0.08436	1138.04	0.90495	1129.85	0.8265	1129.0	1.2256	100.719	172	380
<b>8.xls</b>	4598	1941	4717	5801	2447	1941	3672	6382	3408	55352	22648	18131	6792		
<b>std01</b>	0.17034	0.08765	1.76046	0.12396	0.07270	0.08765	1011.70	0.84415	1018.39	0.8109	1046.7	1.1705	99.3386	172	380
<b>9.xls</b>	9845	7155	1435	5937	3486	7155	3303	739	4047	85043	51816	97471	6547		
<b>std02</b>	0.25432	0.08688	3.46341	0.12287	0.09580	0.08688	1456.03	1.16352	1495.35	0.9739	1563.6	1.5173	97.2996	172	380
<b>0.xls</b>	9414	3832	9032	2294	2956	3832	1653	3279	0115	97128	45438	84865	1493		
<b>std02</b>	0.19763	2.86016	2.18312	4.04488	0.07770	2.86016	1159.58	31.2464	1160.01	28.611	1175.1	42.366	99.9623	172	380
<b>1.xls</b>	9622	5714	7179	5143	9745	5714	2249	5513	857	16286	1064	72749	7259		
<b>std02</b>	0.17116	0.09487	1.87059	0.13416	0.07688	0.09487	1016.18	0.91737	1057.30	0.8965	1154.6	1.2826	95.9538	172	380
<b>2.xls</b>	7944	2167	3345	9505	2485	2167	768	1713	4588	06198	47692	90229	0768		
<b>std02</b>	0.20269	0.08577	2.23994	0.12130	0.07774	0.08577	1186.60	0.95575	1177.59	0.8588	1175.9	1.2849	100.760	172	380
<b>3.xls</b>	7485	2512	0088	065	25	2512	9959	108	0805	70597	15104	58688	0774		
<b>std02</b>	0.18873	0.08548	1.98822	0.12089	0.07410	0.08548	1111.73	0.89767	1097.23	0.8244	1083.9	1.2188	101.304	172	380
<b>4.xls</b>	9112	8912	8524	9579	9665	8912	505	5464	3914	81318	34369	48097	3698		

<b>std02</b>	0.18074	0.08495	1.90154	0.12013	0.07401	0.08495	1068.45	0.86017	1067.96	0.8072	1081.4	1.1796	100.045		
<b>5.xls</b>	6287	0297	8104	7862	3065	0297	3105	6149	9755	1779	09414	20095	2383	172	380
<b>std02</b>	0.17563	0.19221	1.86360	0.27183	0.07464	0.19221	1040.63	1.89983	1054.88	1.8144	1097.8	2.6271	98.6309		
<b>6.xls</b>	8014	8355	4701	7805	5862	8355	3553	6218	0638	78324	72572	10436	2204	172	380
<b>std02</b>	0.09130	0.08493	0.73701	0.12011	0.05678	0.08493	562.510	0.47106	556.172	0.5261	546.20	0.7062	101.126		
<b>7.xls</b>	4682	7547	16	9832	7367	7547	5242	2816	8056	894	72319	4037	6844	172	380
<b>std02</b>	0.09074	0.13323	0.73246	0.18841	0.05678	0.13323	559.205	0.73476	553.549	0.8225	546.15	1.1029	101.011		
<b>8.xls</b>	3927	3022	6702	9947	5934	3022	7803	6716	3641	40672	39108	30317	5089	172	380
<b>std02</b>	0.09073	0.17784	0.73427	0.25150	0.05693	0.17784	559.149	0.98070	554.592	1.0995	551.57	1.4733	100.814		
<b>9.xls</b>	432	3939	2209	9311	1937	3939	1482	5837	3904	7052	77337	76825	945	172	380
<b>std03</b>	0.09773	0.08684	0.79802	0.12282	0.05744	0.08684	600.305	0.51250	590.729	0.5624	570.32	0.7609	101.595		
<b>0.xls</b>	8954	9798	3146	4162	0506	9798	6772	5166	5209	76992	30087	48035	2134	172	380
<b>std03</b>	0.09766	0.08911	0.80954	0.12602	0.05831	0.08911	599.882	0.52549	597.120	0.5816	601.95	0.7838	100.460		
<b>1.xls</b>	6651	0735	3992	161	2897	0735	2324	3925	8357	6404	68048	85783	3231	172	380
<b>std03</b>	0.09762	0.08478	0.80597	0.11991	0.05807	0.08478	599.642	0.49982	595.143	0.5521	593.57	0.7447	100.750		
<b>2.xls</b>	5721	9497	1008	0456	9869	9497	5137	0318	1214	19272	03418	52335	3458	172	380
<b>std03</b>	0.05198	0.14765	0.38686	0.20881	0.05235	0.14765	326.431	0.48417	330.275	0.6040	371.89	0.7741	98.8223		
<b>3.xls</b>	269	7784	78	964	6944	7784	2592	0045	4427	79719	63339	65964	6049	172	380
<b>std03</b>	0.05202	0.09817	0.37916	0.13884	0.05127	0.09817	326.680	0.32215	324.675	0.3958	326.17	0.5103	100.613		
<b>4.xls</b>	3493	591	8464	1703	4704	591	9082	6723	8587	78161	86572	96388	7639	172	380
<b>std03</b>	0.05216	0.09074	0.37831	0.12833	0.05101	0.09074	327.564	0.29856	324.054	0.3653	315.12	0.4718	101.071		
<b>5.xls</b>	7949	837	6463	7576	7825	837	6664	8215	2518	33544	83388	17314	6707	172	380
<b>std03</b>	0.22882	0.08508	2.87131	0.12032	0.08827	0.08508	1324.38	1.04696	1354.28	0.9126	1414.3	1.3888	97.7423		
<b>6.xls</b>	2528	4794	6411	807	805	4794	4104	3824	4657	38549	17486	99697	0507	172	380
<b>std03</b>	0.18998	0.12627	2.02057	0.17858	0.07482	0.12627	1118.46	1.33333	1107.93	1.2244	1102.3	1.8102	100.941		
<b>7.xls</b>	7336	8016	8615	4083	0664	8016	7345	6651	6404	11861	88497	406	551	172	380

Apêndice 3 - - Material de referência Blue Berry (BB) utilizado na rodada de redução com sinal aberto, porém os sinais das amostras foram cortados.

<b>Material de referência - BLUE BERRY (BB)</b>															
<b>Ponto</b>	<b>206*/238</b>	<b>2<math>\sigma</math></b>	<b>207*/235</b>	<b>2<math>\sigma</math></b>	<b>(207*/206*)</b>	<b>2<math>\sigma</math></b>	<b>AgePb6 U38*</b>	<b>2<math>\sigma</math></b>	<b>AgePb7 U35*</b>	<b>2<math>\sigma</math></b>	<b>Age7 6</b>	<b>2<math>\sigma</math></b>	<b>Concordância</b>	<b>Início</b>	<b>Fim</b>
<b>std00 2.xls</b>	0.090 5939	0.09051 2825	0.73518 0402	0.12800 4464	0.05885 6404	0.09051 2825	559.048 5314	0.48469 9249	559.078 2509	0.55025 8182	574.6 953	0.733 29218 5	99.994 68391	172	380
<b>std00 3.xls</b>	0.090 97	0.08541 7839	0.73383 8082	0.12079 9066	0.05850 6061	0.08541 7839	561.271 1893	0.45915 5541	558.293 1734	0.51873 3165	561.6 998	0.692 75385 7	100.53 05841	172	380
<b>std00 4.xls</b>	0.090 8945	0.09285 8648	0.73430 0737	0.13132 196	0.05859 1554	0.09285 8648	560.825 2344	0.49877 4081	558.563 8332	0.56413 1696	564.8 809	0.753 00740 7	100.40 32274	172	380
<b>std00 5.xls</b>	0.091 322	0.32539 5881	0.74027 2994	0.46017 9268	0.05879 1578	0.32539 5881	563.351 0024	1.75542 555	562.051 2239	1.98676 9149	572.2 987	2.651 18285 2	100.23 07227	172	380

Apêndice 4 - Amostras reduzidas com sinal cortado tendo como material de referência o zircão Blue Berry (BB).

<b>AMOSTRAS</b>															
<b>Ponto</b>	<b>206*/238</b>	<b>2<math>\sigma</math></b>	<b>207*/235</b>	<b>2<math>\sigma</math></b>	<b>207*/206*</b>	<b>2<math>\sigma</math></b>	<b>AgePb6 U8 *</b>	<b>2<math>\sigma</math></b>	<b>AgePb7 U5*</b>	<b>2<math>\sigma</math></b>	<b>Age7 6</b>	<b>2<math>\sigma</math></b>	<b>Concordância</b>	<b>Início</b>	<b>Fim</b>
<b>std00 6.xls</b>	0.098 0263	0.08685 218	0.81494 6593	0.12282 753	0.05848 6702	0.08685 218	601.988 0628	0.51388 7581	600.103 7497	0.56897 5741	608.1 823	0.76669 0185	100.313 015	172	380
<b>std00 7.xls</b>	0.098 3318	0.18884 6741	0.81565 0597	0.26706 9623	0.05835 5353	0.18884 6741	603.776 5165	1.12055 8006	600.491 7832	1.23793 5074	603.4 798	1.66977 0491	100.544 0313	172	380
<b>std00 8.xls</b>	0.098 1219	0.08465 0101	0.81695 8845	0.11971 3321	0.05857 3977	0.08465 0101	602.547 9031	0.50130 1773	601.212 4584	0.55529 115	611.2 988	0.74809 8743	100.221 6329	172	380
<b>std00</b>	0.055	0.09145	0.40450	0.12933	0.05173	0.09145	344.894	0.31637	342.986	0.38616	345.8	0.49921	100.553	172	380

<b>9.xls</b>	0047	3982	9219	5462	6709	3982	4221	3694	827	5016	59	5118	0954		
<b>std01</b>	0.054	0.10059	0.39978	0.14226	0.05153	0.10059	342.270	0.34543	339.595	0.42126	337.2	0.54478	100.781	163	372
<b>0.xls</b>	5748	8456	0735	7701	4765	8456	9582	2903	8314	5044	871	2642	5816		
<b>std01</b>	0.054	0.50012	0.40244	0.70727	0.05148	0.50012	344.789	1.72969	341.506	2.10503	335.3	2.72451	100.952	172	380
<b>1.xls</b>	9875	1328	25	8365	8464	1328	5706	0827	1331	1225	151	5887	3019		
<b>std01</b>	0.218	0.08399	2.51590	0.11879	0.08097	0.08399	1270.78	0.99587	1258.74	0.86994	1253.	1.32233	100.947	166	264
<b>2.xls</b>	591	8567	899	1913	167	8567	776	9304	9587	5563	156	9166	3001		
<b>std01</b>	0.159	0.08391	1.52970	0.11867	0.06762	0.08391	949.973	0.76245	931.508	0.73685	904.0	1.06032	101.943	152	336
<b>3.xls</b>	1477	4082	8983	2432	06	4082	2694	7094	5162	3727	99	7418	7129		
<b>std01</b>	0.189	0.08898	1.99351	0.12584	0.07415	0.08898	1113.76	0.93594	1098.99	0.85894	1085.	1.27034	101.326	155	331
<b>4.xls</b>	116	4508	9812	3098	8802	4508	8639	3805	243	8773	217	7905	6857		
<b>std01</b>	0.175	0.81302	1.82301	1.14978	0.07299	0.81302	1040.89	8.03950	1040.68	7.62752	1054.	11.0820	100.020	196	361
<b>5.xls</b>	6866	2809	3214	7883	979	2809	8787	2204	2545	8859	664	9331	7746		
<b>std01</b>	0.275	0.08402	3.71988	0.11882	0.09512	0.08402	1561.25	1.19681	1550.68	0.95633	1550.	1.53197	100.676	167	312
<b>6.xls</b>	1054	2259	3878	5419	6342	2259	0457	1252	8328	9757	826	3532	5172		
<b>std01</b>	0.286	0.08407	3.98420	0.11889	0.09788	0.08407	1617.39	1.23524	1604.64	0.97021	1602.	1.57071	100.788	210	380
<b>7.xls</b>	3353	1012	5056	4366	9765	1012	5225	922	1189	0626	486	6172	5541		
<b>std01</b>	0.194	0.08436	2.09253	0.11930	0.07586	0.08436	1140.33	0.90662	1131.33	0.82713	1129.	1.22723	100.789	172	380
<b>8.xls</b>	0511	2332	3692	6354	2447	2332	5075	1647	2215	5947	023	9457	4925		
<b>std01</b>	0.174	0.09605	1.80865	0.13583	0.07274	0.09605	1036.65	0.94599	1035.61	0.89717	1047.	1.30377	100.100	243	357
<b>9.xls</b>	9095	3288	6357	9863	6662	3288	609	4603	1355	6079	907	5558	7794		
<b>std02</b>	0.271	0.08582	3.72048	0.12137	0.09623	0.08582	1545.54	1.21163	1550.81	0.97688	1571.	1.55639	99.6590	204	380
<b>0.xls</b>	9818	407	2433	3564	4304	407	3875	6372	3908	5381	759	5754	1761		
<b>std02</b>	0.198	2.86016	2.18793	4.04488	0.07770	2.86016	1161.91	31.3036	1161.51	28.6306	1175.	42.4221	100.033	172	380
<b>1.xls</b>	075	5727	5829	5162	9745	5727	3117	7853	8102	5766	111	0329	9969		
<b>std02</b>	0.172	0.09533	1.87992	0.13482	0.07688	0.09533	1020.77	0.92567	1060.53	0.90240	1154.	1.29275	96.1053	177	380
<b>2.xls</b>	0054	461	2626	3499	9714	461	5069	4729	1089	6657	828	3449	1043		
<b>std02</b>	0.203	0.08577	2.24487	0.12130	0.07774	0.08577	1188.99	0.95751	1179.10	0.85945	1175.	1.28666	100.831	172	380
<b>3.xls</b>	144	4196	3876	3032	2501	4196	0143	0578	212	8394	915	0498	6321		
<b>std02</b>	0.189	0.08548	1.99260	0.12090	0.07410	0.08548	1113.97	0.89933	1098.68	0.82508	1083.	1.22047	101.372	172	380
<b>4.xls</b>	1548	9482	7882	0385	9666	9482	8062	6123	9582	1542	934	7371	422		
<b>std02</b>	0.181	0.08495	1.90573	0.12013	0.07401	0.08495	1070.61	0.86177	1069.40	0.80782	1081.	1.18120	100.113	172	380
<b>5.xls</b>	1444	0826	6536	8611	3066	0826	6063	8087	4001	2677	409	2332	2116		
<b>std02</b>	0.175	0.27788	1.86548	0.39299	0.07477	0.27788	1040.00	2.74512	1055.53	2.62460	1101.	3.79793	98.5064	176	312

<b>6.xls</b>	5222	8013	9551	2997	0648	8013	1578	9699	497	3281	098	0943	0695		
<b>std02</b>	0.091	0.08630	0.74234	0.12205	0.05690	0.08630	565.312	0.48092	559.243	0.53685	550.4	0.72076	101.073	195	347
<b>7.xls</b>	7804	5088	6845	3826	1974	5088	801	5705	5598	5242	662	5624	6076		
<b>std02</b>	0.090	0.15893	0.72847	0.22476	0.05676	0.15893	556.494	0.87242	551.240	0.97817	545.3	1.31070	100.944	176	339
<b>8.xls</b>	2841	0104	7049	1109	4286	0104	392	4756	6466	2068	481	4219	0788		
<b>std02</b>	0.090	0.17784	0.73588	0.25150	0.05693	0.17784	560.327	0.98268	555.525	1.10094	551.5	1.47572	100.856	172	380
<b>9.xls</b>	9342	4065	9548	9489	1937	4065	1824	1604	7763	8846	777	0671	8933		
<b>std03</b>	0.099	0.08837	0.80963	0.12497	0.05750	0.08837	608.022	0.52786	597.169	0.57686	572.5	0.78193	101.784	204	375
<b>0.xls</b>	0574	0694	2481	5034	0462	0694	3209	3184	766	7158	18	0469	8942		
<b>std03</b>	0.097	0.08911	0.80987	0.12602	0.05833	0.08911	599.888	0.52549	597.302	0.58179	602.7	0.78398	100.431	172	380
<b>1.xls</b>	6677	0735	2174	161	5933	0735	1466	8861	2918	2567	834	4467	0562		
<b>std03</b>	0.097	0.08478	0.80629	0.11991	0.05810	0.08478	599.648	0.49982	595.324	0.55224	594.3	0.74484	100.721	172	380
<b>2.xls</b>	6267	9497	7742	0456	2815	9497	4022	4995	1401	1515	982	6102	1329		
<b>std03</b>	0.052	0.16222	0.38755	0.22942	0.05241	0.16222	326.651	0.53229	330.776	0.66453	374.2	0.85143	98.7372	194	376
<b>3.xls</b>	0186	6554	822	2992	4134	6554	2171	1208	0191	7914	755	6768	4578		
<b>std03</b>	0.052	0.09817	0.37932	0.13884	0.05129	0.09817	326.683	0.32215	324.787	0.39599	327.0	0.51048	100.580	172	380
<b>4.xls</b>	024	591	2176	1703	5024	591	8006	9501	9627	3542	495	7639	3281		
<b>std03</b>	0.052	0.09074	0.37846	0.12833	0.05103	0.09074	327.567	0.29857	324.166	0.36544	316.0	0.47190	101.038	172	380
<b>5.xls</b>	1684	837	983	7576	8045	837	5542	0779	1746	0089	01	144	375		
<b>std03</b>	0.229	0.08656	2.88468	0.12242	0.08836	0.08656	1328.76	1.06839	1357.70	0.92965	1416.	1.41623	97.8220	169	315
<b>6.xls</b>	6626	9228	6291	7377	4711	9228	4111	2498	3646	2845	127	3364	7131		
<b>std03</b>	0.189	0.12627	2.02139	0.17858	0.07484	0.12627	1118.48	1.33335	1108.20	1.22457	1103.	1.81036	100.918	172	380
<b>7.xls</b>	9899	8016	7741	4083	9998	8016	0991	1509	5893	2863	145	0445	6654		

