

CAPÍTULO I

1 – APRESENTAÇÃO DA PESQUISA

1.1 - Introdução

Ainda que eventos possam ser cíclicos e repletos de sobreposições, como a história da tectônica global e evolução dos continentes, os registros, por menores que sejam, podem apresentar assinaturas em diferentes escalas pesquisadas conforme o “método *zoom*”, adotado por muitos geocientistas (Figura 1.1). Tais escalas podem envolver o uso de imagens orbitais, mapas e seções regionais, descrição de afloramentos rochosos, e análises em amostras de mão, lâminas petrográficas ou até de um grão de um determinado mineral.

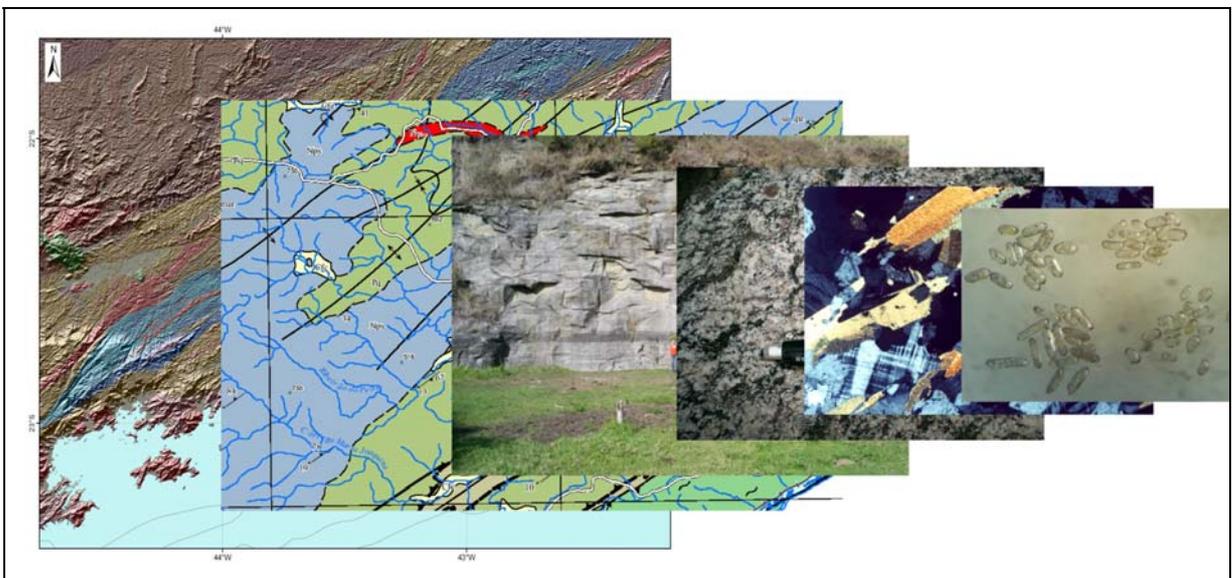


Figura 1.1 – Representação das diversas escalas estudadas segundo o “método *zoom*”.

Desta forma, esta tese de doutoramento desenvolvida através de diferentes escalas de investigação, colabora com o entendimento da evolução geológica do Terreno Paraíba do Sul no contexto do Orógeno Ribeira. Para tanto, foram integrados dados pré-existentes na literatura com os novos dados obtidos na atual pesquisa, com ênfase em geoquímica e geocronologia U-Pb.

O tema é apresentado em caráter regional, conduzido por uma investigação geocronológica U-Pb (LA-ICPMS) de forma sistemática para o embasamento (Complexo Quirino), para a cobertura metassedimentar (Grupo Paraíba do Sul) e para granitóides neoproterozóicos.

1.2 - Justificativa do estudo

1.2.1 - Exposição do problema a ser abordado

As primeiras propostas litoestratigráficas para as rochas que compõem o segmento central do Orógeno Ribeira datam da década de 50 a partir dos trabalhos pioneiros de Rosier (1957) e Ebert (1955). Ao longo dos anos, com a evolução do conhecimento associado ao aperfeiçoamento das ferramentas de pesquisa, alguns modelos para a evolução deste setor foram apresentados, gerando diferentes denominações e terminologias que por vezes se sobrepõem.

Segundo Heilbron *et al.* (2005), os últimos 20 anos foram marcados por significativos avanços no conhecimento do Orógeno Ribeira na região correspondente ao estado do Rio de Janeiro e adjacências, tais como: a) reorganização litoestratigráfica com base na identificação de protólitos, que resultou na separação entre rochas do embasamento pré-1,8 Ga, cobertura metassedimentar neoproterozóica e granitóides brasileiros; b) identificação de distintos terrenos tectônicos, amalgamados na colagem brasileira, separados por zonas de cisalhamento; c) caracterização de um arco magmático (Rio Negro), com longa duração geológica (ca. 790 a 600 Ma); d) identificação dos diferentes episódios tectono-metamórficos e magmáticos do orógeno, com base em determinações geocronológicas U-Pb e Sm-Nd; e) reconhecimento de três distintas etapas orogênicas na evolução do orógeno (ca. 630 Ma, 580 Ma e 520 Ma); e f) proposta de evolução tectônica do orógeno.

Assim sendo, cinco principais terrenos tectônico-estratigráficos são reconhecidos (Ocidental, Paraíba do Sul, Embu, Oriental e Cabo Frio) segundo Heilbron *et al.* (2004), limitados entre si por falhas de empurrão e submetidos a diversos estágios de metamorfismos em consequência da Orogenia Brasileira durante a amalgamação do supercontinente Gondwana. Tais eventos metamórficos sobrepuseram assinaturas de outros orógenos e ambientes tectônicos pretéritos indicando uma complexa evolução das rochas da região (ver capítulo 4).

A despeito destes importantes avanços, muitas questões continuam em aberto, dentre as quais se pode destacar a procedência do Terreno Paraíba do Sul, considerado como uma *klippe* por alguns autores. Situado na porção superior da “Megassinforme Paraíba do Sul” (Heilbron *et al.*, 1991), a *Klippe* ou Terreno Paraíba do Sul, segundo o atual modelo tectônico, poderia ser considerado como um

fragmento de outro continente (ou microcontinente) ou ainda um pedaço desmembrado do continente São Franciscano.

Mapeamentos geológicos de detalhe na região N-NE do estado do Rio de Janeiro caracterizaram o prolongamento de diversas unidades, inclusive as que compõem o Terreno Paraíba do Sul, para aquele setor. A extrapolação dessas unidades a partir de características petrográficas e relações de contato por centenas de quilômetros deve ser cuidadosa, considerando-se as variações texturais, o aumento do grau de metamorfismo e certa similaridade com rochas de outros domínios tectônicos. Além disso, a carência de dados geocronológicos publicados das rochas fonte e de deposição da Bacia Paraíba do Sul, juntamente com as reduzidas idades de precisão (U-Pb em zircão) obtidas para o seu embasamento (Complexo Quirino) em rochas amostradas numa região restrita deste terreno (Volta Redonda e Valença), justificam o estudo.

Nos últimos anos, várias foram as tentativas de se datar os metassedimentos do Grupo Paraíba do Sul (cobertura do terreno homônimo). Porém, a necessidade de se obter uma quantidade expressiva de grãos de zircão para uma avaliação estatística relacionada ao estudo de proveniência, segundo a metodologia LA-ICPMS, requeria a coleta de amostras em afloramentos de quartzitos, muito raros nesta unidade. Além disso, deve-se distinguir a ocorrência de *metacherts* de silicificação secundária, comuns no Terreno Paraíba do Sul, e de aspecto similar aos quartzitos detríticos investigados (Noronha, 1999), para que não ocorra erro durante a amostragem.

A proposta de uma investigação geocronológica regional sistemática para o Terreno Paraíba do Sul, associada às informações litogeoquímicas, pretende, além de apoiar outros critérios utilizados na delimitação das unidades tectono-estratigráficas mapeadas, gerar resultados que permitam inserir estas unidades no contexto do processo evolutivo do Orógeno Ribeira.

1.2.2 – Objetivos da pesquisa

No intuito de contribuir para o melhor entendimento da constituição, origem e evolução geológica das unidades que compõem o Terreno Paraíba do Sul, o presente trabalho se propõe a alcançar os seguintes objetivos específicos:

- Caracterização litogeoquímica dos ortognaisses do Complexo Quirino (embasamento do Terreno Paraíba do Sul), com identificação de possíveis suítes magmáticas cogenéticas;
- Determinação das idades U-Pb de cristalização e de herança preservadas nos zircões das diferentes suítes identificadas no Complexo Quirino;
- Identificação e caracterização de granitóides neoproterozóicos dentro do Terreno Paraíba do Sul
- Determinação das idades U-Pb dos diferentes eventos metamórficos registrados nos zircões analisados;
- Determinação de idades de deposição e fonte dos sedimentos da Bacia Paraíba do Sul;
- Comparação e correlação do Terreno Paraíba do Sul com os demais terrenos tectono-estratigráficos vizinhos;
- Complementação do modelo evolutivo do Terreno Paraíba do Sul no contexto geodinâmico do Orógeno Ribeira.

1.3 - Localização da área de estudo

A área pesquisada situa-se na região sudeste brasileira, em grande parte no estado do Rio de Janeiro, podendo ser enquadrada, aproximadamente, entre as coordenadas geográficas 21°30' a 23°00'S e 41°30' a 45°00'W (Figura 1.2). Essas coordenadas delimitam o Terreno Paraíba do Sul (Heilbron *et al.*, 2004), no segmento central do Orógeno Ribeira. Este terreno apresenta-se alongado, segundo a estrutura regional NE-SW do Orógeno Ribeira, tem cerca de 300 km de comprimento por 30 km de largura média, estendendo-se desde a porção SW do estado do Rio de Janeiro, próximo à divisa com o estado de São Paulo na Serra da Bocaina, até o limite fluminense e mineiro, a NE, ao longo do vale do rio Paraíba do Sul até a região da Zona da Mata Mineira.

Os principais acessos correspondem às rodovias federais e estaduais pavimentadas, que transpassam tanto transversal quanto longitudinalmente a área de estudo, bem como as diversas estradas vicinais não pavimentadas existentes na região (Figura 1.3). A partir do município do Rio de Janeiro, para se chegar à região NE da área, recomenda-se a BR-116 até Além Paraíba (MG); o acesso à porção central pode ser feito pela BR-040 até Três Rios (RJ), enquanto que a porção SW da

área pode ser percorrida pelas rodovias estaduais secundárias a partir da Via Dutra. A rodovia BR-393 (Rio-Bahia) atravessa longitudinalmente quase que toda a área pesquisada.

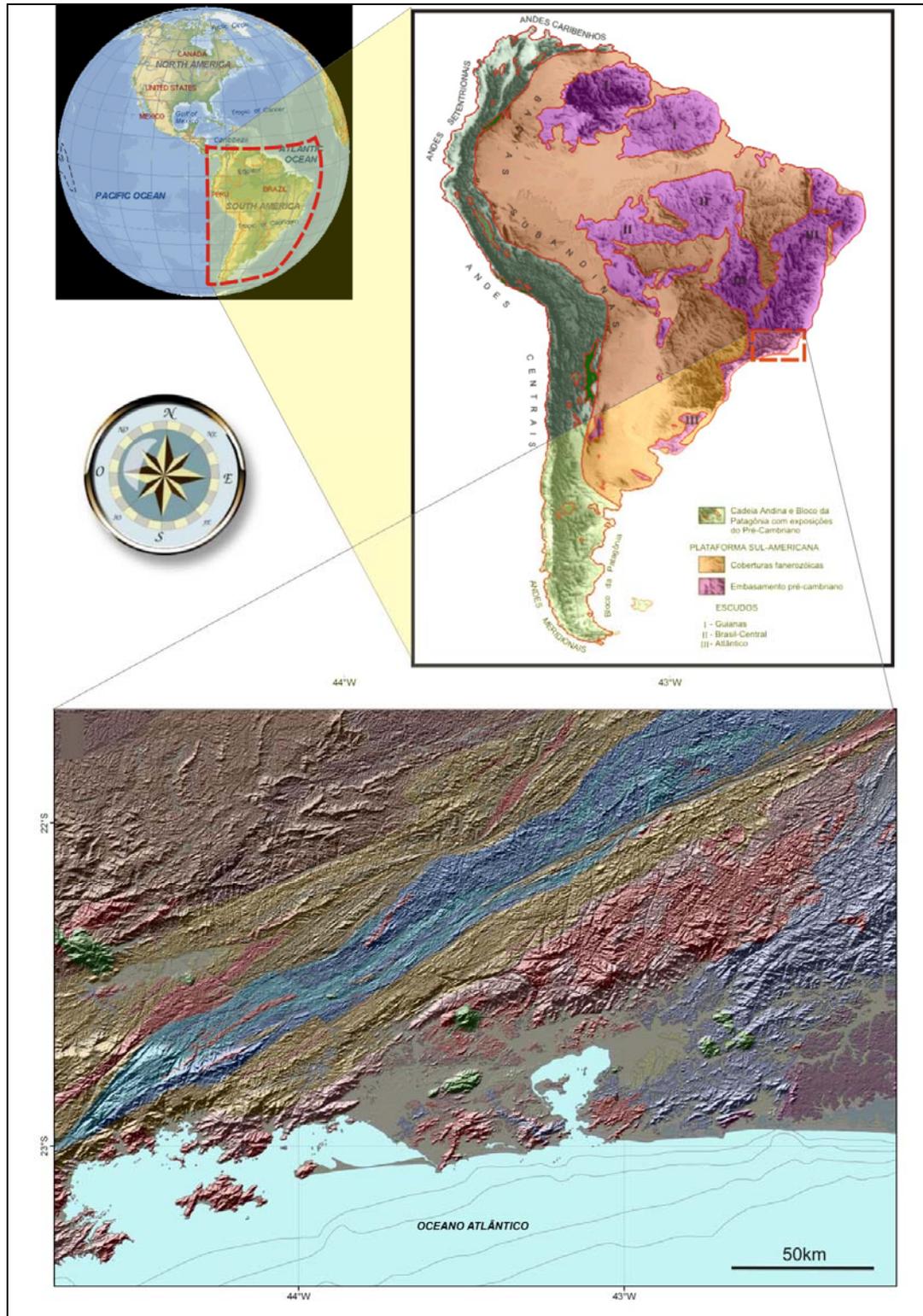


Figura 1.2 – Mapa de localização da área pesquisada no contexto da América do Sul. No detalhe maior, as cores correspondem às unidades tectono-estratigráficas de Heilbron *et al.* (2004), para legendas ver Anexo 5.



Figura 1.3 – Mapa de localização das principais vias de acesso (rodovias federais e estaduais em vermelho e estradas não pavimentadas em laranja) ao Terreno Paraíba do Sul (hachurado). As principais cidades estão representadas pelos pontos verdes.

CAPÍTULO II

2 – METODOLOGIA DE TRABALHO

Visto o caráter regional da área a ser investigada, optou-se, para o estudo geocronológico, pela metodologia U-Pb, LA-ICPMS (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), aplicada de forma sistemática, nos seguintes conjuntos: 1) ortognaisses do Complexo Quirino; 2) quartzitos do conjunto metassedimentar do Grupo Paraíba do Sul; e 3) granitóides.

Embora forneça resultados de menor precisão se comparado à geocronologia convencional ID-TIMS (*Isotopic Dilution – Thermal Ionization Mass Spectrometry*), considera-se a metodologia U-Pb, LA-ICPMS, como a mais adequada para elucidar as questões propostas, sendo ela também vantajosa pela simplicidade da preparação das amostras e reduzido custo e tempo de análise (ver capítulo 3).

Para alcançar os objetivos propostos, seguiu-se uma ordem de trabalho que incluiu ferramentas diversas associadas às seguintes etapas metodológicas:

2.1 - Etapa 1 – Levantamento de dados e pesquisa bibliográfica

Foi realizada uma pesquisa bibliográfica centrada nos temas de interesse da pesquisa, tais como: geologia regional, contexto geotectônico, geoquímica e geocronologia U-Pb por LA-ICPMS. Paralelamente, foi realizada uma compilação de diversos mapeamentos geológicos 1:50.000 na região pesquisada, realizados pelo grupo de pesquisa *Tektos/UERJ*. Tais mapeamentos foram executados ao longo dos últimos 20 anos, como parte das disciplinas de estágio de campo na graduação, monografias, trabalhos de iniciação científica, dissertações de mestrado e teses de doutorado, sempre supervisionados pelos professores do Departamento de Geologia Regional e Geotectônica da Faculdade de Geologia (DGRG/FGEL). Além desta compilação, relatórios, lâminas petrográficas e amostras de rochas arquivadas na litoteca da FGEL/UERJ, também foram consultados nesta etapa de pesquisa. Como parte do levantamento de dados, também foram realizadas incursões ao campo no intuito de complementar as informações petrológicas e petrográficas, com estudos de afloramentos considerados relevantes, e sobre os quais não foi possível recuperar dados nos acervos pesquisados.

2.2 – Etapa 2 – Abordagem petrográfica-petroológica e litogeoquímica

Após a coleta de amostras complementares no campo e integração com os dados recuperados do acervo, foi realizada uma caracterização petrográfica-

petrológica das unidades estudadas, inclusive com o auxílio da metodologia de tingimento de feldspatos e seleção das amostras para análises litogeoquímicas dos ortognaisses do Complexo Quirino.

Basicamente, toda a região central e sudoeste do Terreno Paraíba do Sul apresentava dados litogeoquímicos disponíveis na literatura que puderam ser compilados. Assim, a seleção das amostras para as novas análises se concentrou na porção nordeste do terreno, correspondente à cartografia geológica da Folha Leopoldina 1:100.000 (Heilbron *et al.*, 2002).

A preparação das amostras foi realizada no LGPA/FGEL (Laboratório Geológico de Processamento de Amostras/Faculdade de Geologia) de acordo com os seguintes procedimentos:

- 1) Serragem: feita por técnicos do LGPA, com o objetivo de dividir as amostras em partes com cerca de 9,0 cm³, de forma a excluir porções alteradas;
- 2) Britagem manual: etapa de cominuição de amostras à fração de grânulos;
- 3) Quarteamento: para a homogeneização da amostra britada manualmente;
- 4) Moagem: redução da amostra ao pó (200#) em moinho de bolas de carbeto de Tungstênio;
- 5) Pesagem: separação de 15 g de amostra para análises.

O material preparado foi encaminhado para os laboratórios da UNESP, com a colaboração do Prof. Marcos Aurélio F. de Oliveira, para que fossem realizadas as nove análises litogeoquímicas de ortognaisses do Complexo Quirino, por fusão e digestão total em ICP (*Inductively Coupled Plasma*) para elementos maiores e ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) para elementos traços, incluindo elementos terras raras. A perda ao fogo (PF), também foi medida para as mesmas nove amostras.

Os resultados litogeoquímicos obtidos para outras trinta amostras (Valladares *et al.*, 2002) foram utilizados neste trabalho. Tais amostras foram preparadas diretamente no *Activation Laboratories Ltd* – ACTLABS (Canadá), onde foram caracterizados os elementos maiores por ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry*), e os elementos traços incluindo os elementos terras raras por ICP-MS sempre em amostras previamente fundidas.

De posse dessas análises, as informações obtidas pelo tratamento dos dados litogeoquímicos somadas às revisões de lâminas petrográficas e trabalhos de

campo, resultaram na discriminação de possíveis suítes magmáticas, o que direcionou a escolha dos locais de amostragem para a investigação geocronológica.

Duas outras amostras, de granitóide neoproterozóico, foram analisadas nesta tese. Tais amostras foram processadas no ACTLABS (Canadá) segundo o mesmo procedimento realizado para as amostras do Complexo Quirino, fornecendo dados adicionais para esse tipo de litologia.

2.3 – Etapa 3 - Investigação geocronológica U-Pb: coleta e preparação

Esta etapa consistiu, além da coleta, no detalhamento e cadastro dos afloramentos visitados e toda a preparação das amostras até a confecção da montagem dos zircões a serem analisadas por LA-ICPMS (Figura 2.1).

2.3.1 – Coleta de amostras

A seleção dos litotipos amostrados para análise geocronológica se deu com base em dados petrológicos (abrangendo as possíveis suítes aqui sugeridas por estudos geoquímicos para o Complexo Quirino), e espacial (procurando abranger toda a área de ocorrência do Terreno Paraíba do Sul). Apenas dois afloramentos de quartzitos do Grupo Paraíba do Sul foram analisados dada a pouca ocorrência deste litotipo na área.

Para o estudo do conjunto paleoproterozóico, procurou-se coletar amostras menos deformadas e mais homogêneas em afloramentos menos intemperizados, evitando-se os migmatitos, anatéticos e com veios de injeção.

Dados geocronológicos inéditos obtidos por integrantes do grupo TEKOS/UERJ, utilizando a mesma metodologia em migmatitos do Complexo Quirino, registraram idades neoproterozóicas. Assim, alguns setores migmatizados do Complexo Quirino também foram amostrados, com vistas ao entendimento dos eventos metamórficos de alto grau, mais jovens, que podem ter produzido estes migmatitos.

Todos os pontos de amostragem foram descritos, fotografados e georreferenciados por coordenadas métricas UTM, com um GPS (*Global Position System*).

As amostras coletadas foram fragmentadas manualmente com marreta, no campo, obtendo-se volumes de aproximadamente 20 kg para os ortognaisses e

granitóides e 60 kg para os quartzitos. As amostras foram colocadas em sacos plásticos resistentes, com identificação feita por caneta de marca permanente.

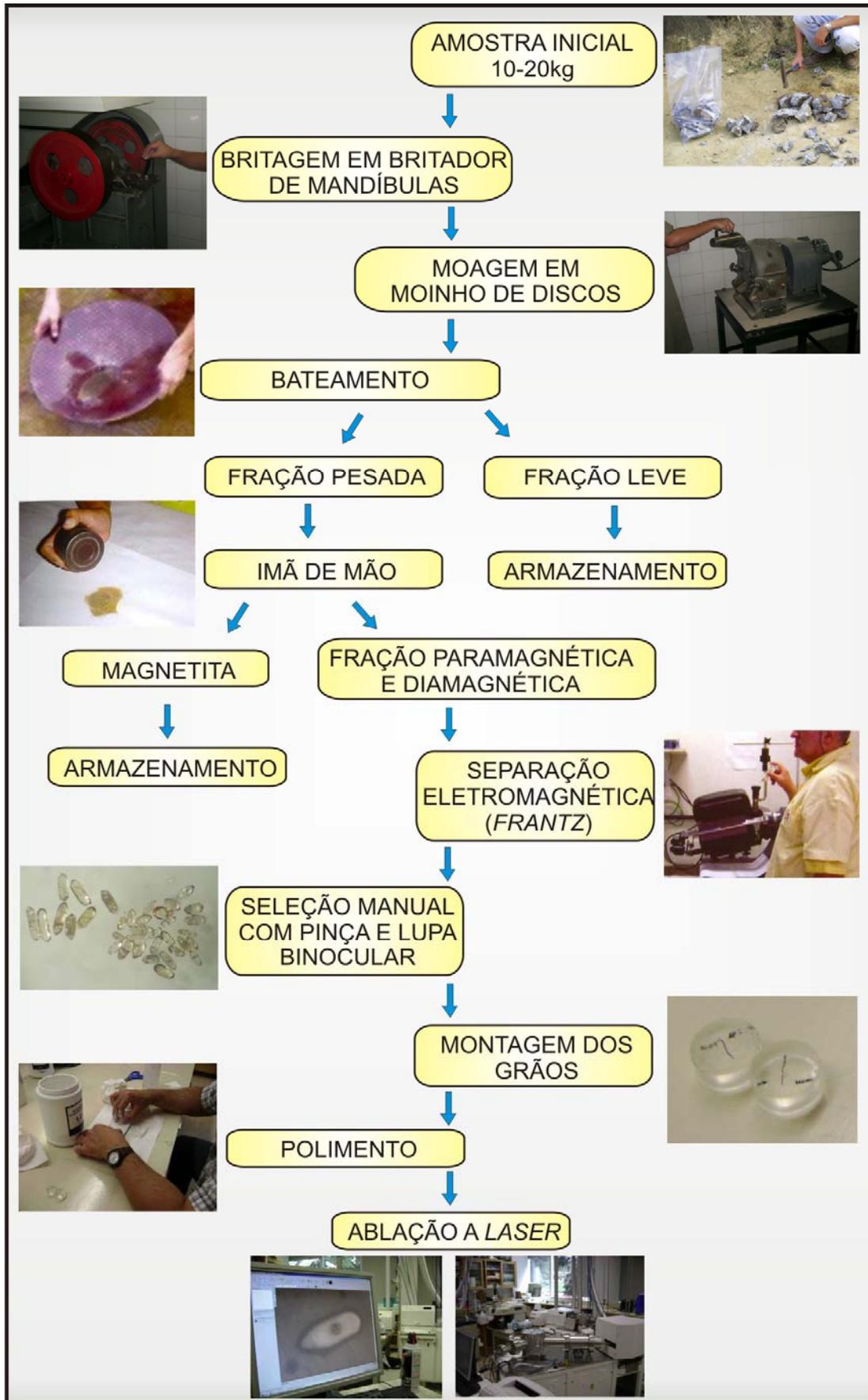


Figura 2.1 – Fluxograma dos procedimentos laboratoriais de separação e preparação dos zircões adotados neste trabalho.

2.3.2 – Preparação das amostras

A preparação das amostras foi realizada no LGPA e no Laboratório de Petrografia da FGEL/UERJ e seguiu os seguintes procedimentos (Figura 2.1):

- 1) Britagem utilizando um britador de mandíbulas Renard-Modelo BM. 85x120”;
- 2) Moagem utilizando um moinho de disco BICO BRAUN Internacional, modelo UA-242-53;
- 3) Bateamento manual;
- 4) Retirada de minerais magnéticos utilizando um imã de mão;
- 5) Separação de frações magnéticas desejadas utilizando um separador isodinâmico *Frantz*;
- 6) Seleção manual de grãos de zircão sob lupa, montagem e polimento.

As amostras foram pulverizadas à fração entre 10 e 300 μ m. Após o processamento de cada amostra, o britador de mandíbulas e o moinho de discos eram desmontados e cuidadosamente limpos, com água, detergente, escova de aço e ar comprimido.

A primeira etapa de separação mineral se deu pelo bateamento do material processado em água corrente resultando nos chamados “concentrados de batéia” isolando-se assim as frações de grãos com maior densidade passando-se aos procedimentos de secagem natural na capela.

Após a separação dos minerais leves dos minerais pesados, o material foi submetido a separações magnéticas segundo a metodologia descrita em Machado *et al.* (1996b). A retirada da magnetita (fração ferromagnética), bem como possíveis partículas de metal das placas dos pulverizadores foi feita com o auxílio de um imã de mão comum, sem contato com a amostra. O restante do material com propriedades paramagnéticas (apresentam diferentes graus de magnetismo) e diamagnéticas (ausência de magnetismo), foi submetido a várias sessões do separador magnético *Frantz*. Assim sendo, o processamento da amostra no *Frantz* resultou na separação dos grãos em sucessivas frações de magnetismo decrescente, denominadas de F.I. (*Frantz* Inicial) ou F.F. (*Frantz* Final), de acordo com as combinações entre a inclinação da canaleta do *Frantz* e a variação da amperagem. As frações F.I. foram obtidas com inclinação de 10° na canaleta, na direção do usuário, e amperagens variando a 0,2A, 0,5A, 0,75A e 1,0A.

Posteriormente, procedeu-se à separação do F.F., isolando grãos de zircão com ligeiras diferenças de paramagnetismo, reduzindo-se a inclinação da canaleta a 5°, 3°, 1°, 0°, e -0,5°, com a máxima amperagem, separando-se, por fim, os zircões diamagnéticos.

Após o processamento de cada amostra no *Frantz*, procedimentos de limpeza envolvendo desmontagem e lavagem da canaleta e uso de ar comprimido foram adotados para evitar contaminação.

Todas as frações foram colocadas em pequenos frascos plásticos, identificados e encaminhados para a seleção manual dos grãos de zircão com pinça sob lupa binocular. Durante a seleção, procurou-se diversificar os tipos de grãos em relação à forma, tamanho, cor e susceptibilidade magnética, evitando os mais fraturados e com muitas inclusões. Apesar da prioridade dada à fração não atraível na seleção dos grãos, também foram selecionados grãos nas frações F.F. 5°, 3° e 1°.

Selecionados os zircões (Figura 2.2a), foram feitas as montagens dos grãos em resina epóxi de alta pureza (Figura 2.2b) utilizando-se um molde padronizado. Para os gnaisses e granitóides foram realizadas quatro montagens, contendo cada uma delas duas amostras com cerca de 50 grãos de zircão cada, enquanto que para os metassedimentos preparou-se uma montagem para cada amostra com cerca de 100 grãos cada (Tabela 2.1).

Montagem	Amostra	Localidade	Litotipo
Montagem 1	TR MM 71 A	Três Rios	Ortognaisses
	PS PM 66	Paraíba do Sul	
Montagem 2	LE CM 12	Leopoldina	
	BP IV 53	Barra do Pirai	
Montagem 3	EC II 2002 6	Leopoldina	Granitóides
	SA 129	Sapucaia	
Montagem 4	CB SV 01	Bananal	Ortognaisse
	BP I 40	Barra do Pirai	
Montagem 5	BAN 09	Bananal	Quartzito
Montagem 6	BP-SV-02	Barra do Pirai	

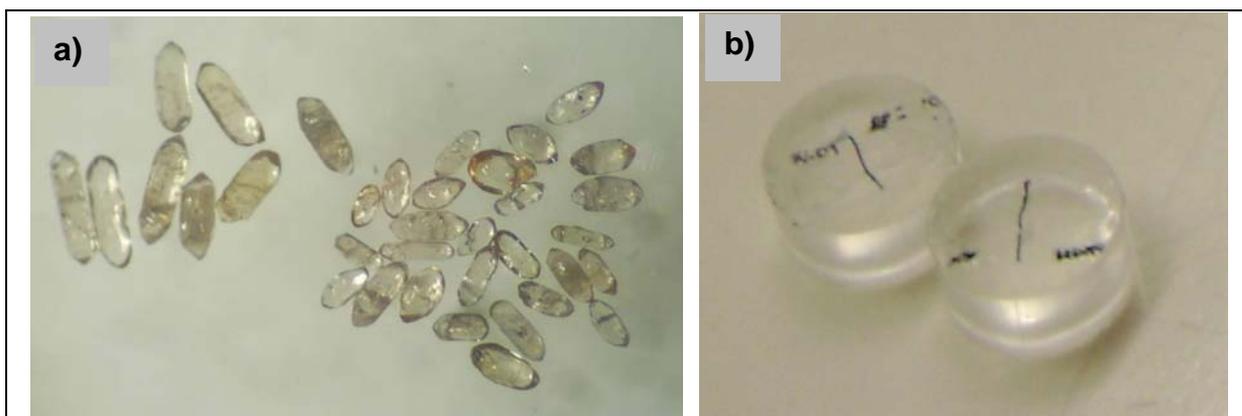


Figura 2.2 – a) Detalhe dos grãos de zircão antes da montagem (BP-I-40). Tamanhos e formas variadas; b) Montagem em resina epóxi. No caso, duas montagens contendo duas amostras de gnaisses cada e cerca de 50 grãos para cada amostra.

Todas as montagens passaram por um processo de polimento com lixas de diversas granulometrias no intuito de expor as superfícies dos grãos para a análise. Uma posterior limpeza foi necessária com a utilização de um emissor ultra-sônico acoplado a uma bandeja vibratória tendo sido as montagens imersas em água destilada para a eliminação de possíveis partículas contaminantes.

Depois de polidas e limpas, as montagens foram fotografadas com uma câmera digital acoplada a uma lupa binocular para facilitar a localização dos grãos a serem analisados.

2.4 – Etapa 4 - Investigação geocronológica U-Pb: determinação das idades por LA-ICPMS em zircões

Esta etapa foi realizada no Laboratório de Geocronologia U-Pb do *Radiogenic Isotope Facility of the University of Alberta*, Canadá, supervisionado pelo Dr. Antonio Simonetti. Os zircões foram processados em um sistema de *laser ablation* acoplado a um espectrômetro de massa para a aquisição das idades. Após os cálculos e correções de erros, os resultados foram apresentados em diagramas de concórdia para os ortognaisses e granitóides brasileiros, e em histogramas para os quartzitos do Grupo Paraíba do Sul.

Detalhes do procedimento analítico realizado são apresentados no item 3.7 desta tese.

2.5 – Etapa 5 – Integração dos dados e interpretação

Concluídas as análises, os dados obtidos foram integrados àqueles compilados da literatura, para interpretação e elaboração do texto final da tese.

CAPÍTULO III

3 – REVISÃO CONCEITUAL E METODOLOGIA U-Pb POR LA-ICPMS

Este capítulo apresenta alguns conceitos básicos relacionados ao procedimento analítico adotado no Laboratório de Geocronologia U-Pb do *Radiogenic Isotope Facility of University of Alberta* (Canadá), bem como algumas informações sobre o equipamento utilizado.

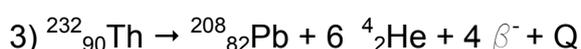
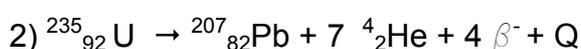
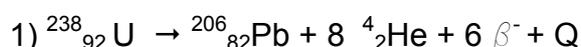
3.1- Séries de Decaimento U, Th, Pb

Para se interpretar as variações isotópicas de Pb, são necessários alguns conhecimentos das propriedades geoquímicas do U, Th e Pb, a fim de serem avaliados os diferentes esquemas de decaimentos dos “isótopos-pai” para os “isótopos-filho”.

O urânio ($Z = 92$) e tório ($Z = 90$) são membros da série dos actínídeos e possuem configurações eletrônicas similares, sendo íons tetravalentes com raios iônicos similares ($U^{+4} = 0,100$ nm e Th^{+4} raio iônico = 0,105 nm). Por estas características químicas tão semelhantes, os dois elementos podem se substituir mutuamente na estrutura cristalina de alguns minerais, o que explica suas afinidades geoquímicas.

As abundâncias de U e Th em meteoritos condríticos são 1×10^{-2} ppm e 4×10^{-4} ppm, respectivamente, o que pode ser um indicativo das baixíssimas abundâncias desses elementos na crosta e no manto da Terra. Nos processos de fusão parcial e cristalização fracionada de um magma, o U e o Th comportam-se preferencialmente de forma incompatível concentrando-se na fase líquida. Rochas ígneas de composição granítica são sempre mais enriquecidas nestes elementos do que aquelas de composição basáltica ou ultramáfica. Portanto, a diferenciação geoquímica do manto superior da Terra tem resultado na concentração de U e Th nas rochas de crosta continental.

O urânio possui três isótopos naturais: o ^{238}U , ^{235}U e ^{234}U . Todos os três são radioativos. O tório existe, primariamente, como um isótopo radioativo, o ^{232}Th . As equações abaixo apresentam as relações de decaimento isotópico do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th para o ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb , respectivamente.



Onde, o Q = 47,4 MeV/átomo ($^{238}_{92}\text{U}$); 45,2 MeV/átomo ($^{235}_{92}\text{U}$); e 39,8 MeV/átomo ($^{232}_{90}\text{Th}$).

Na série de decaimento do ^{238}U para o ^{206}Pb ocorre o envolvimento de dezoito isótopos-filhos intermediários (Figura 3.1). O ^{235}U para ^{207}Pb implica na existência de quinze isótopos-filhos (Figura 3.2), e do ^{232}Th para o ^{208}Pb , de dez (Figura 3.3).

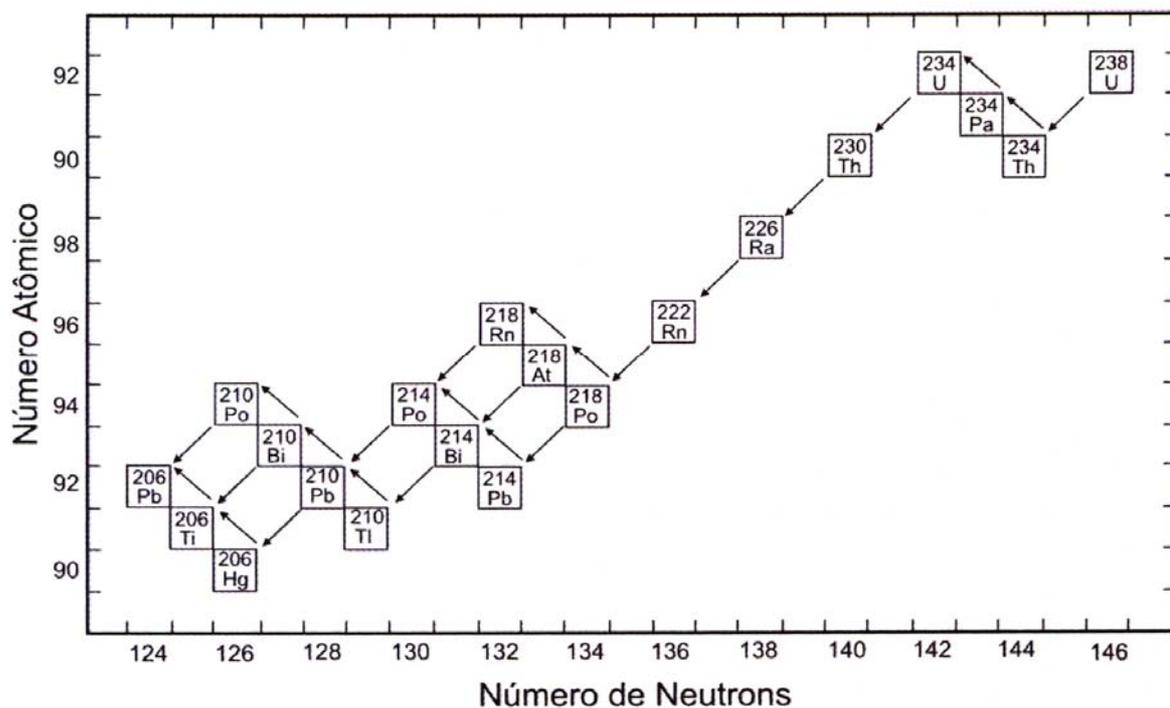


Figura 3.1 – Cadeia dos elementos-filhos provenientes do decaimento do $^{238}_{92}\text{U}$ para o $^{206}_{82}\text{Pb}$ (Faure & Mensing, 2005).

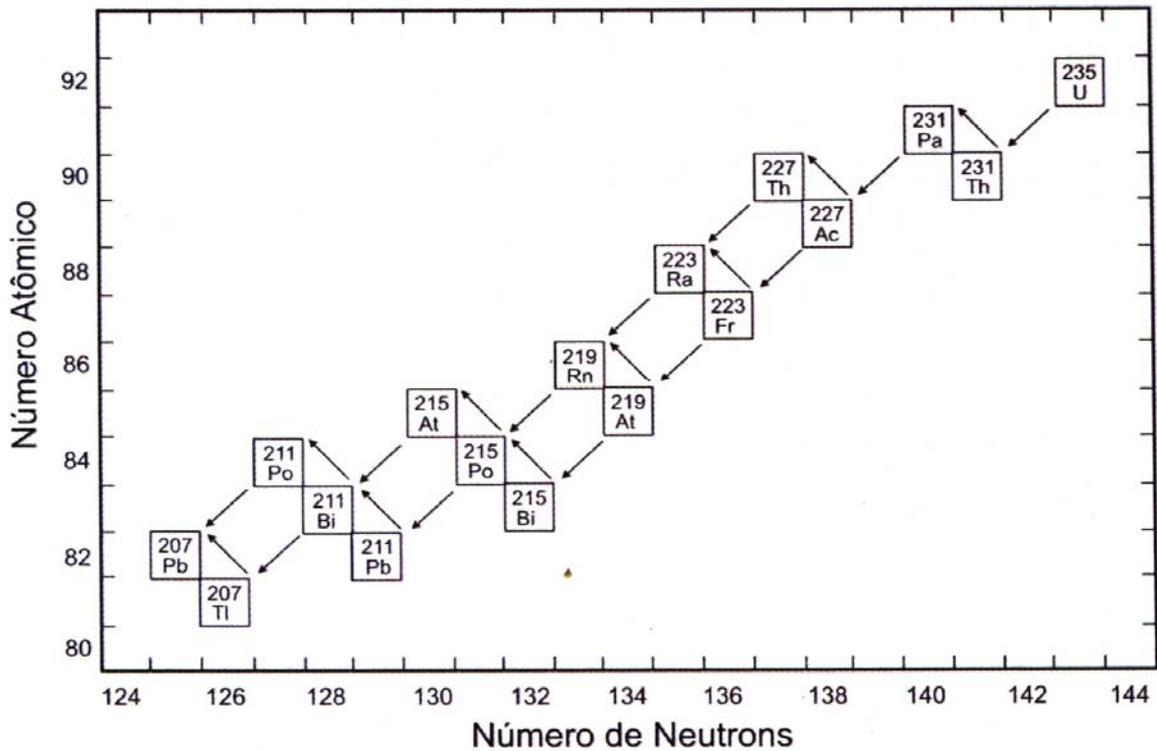


Figura 3.2 – Cadeia dos elementos-filhos provenientes do decaimento do $^{235}_{92}\text{U}$ para o $^{207}_{82}\text{Pb}$ (Faure & Mensing, 2005).

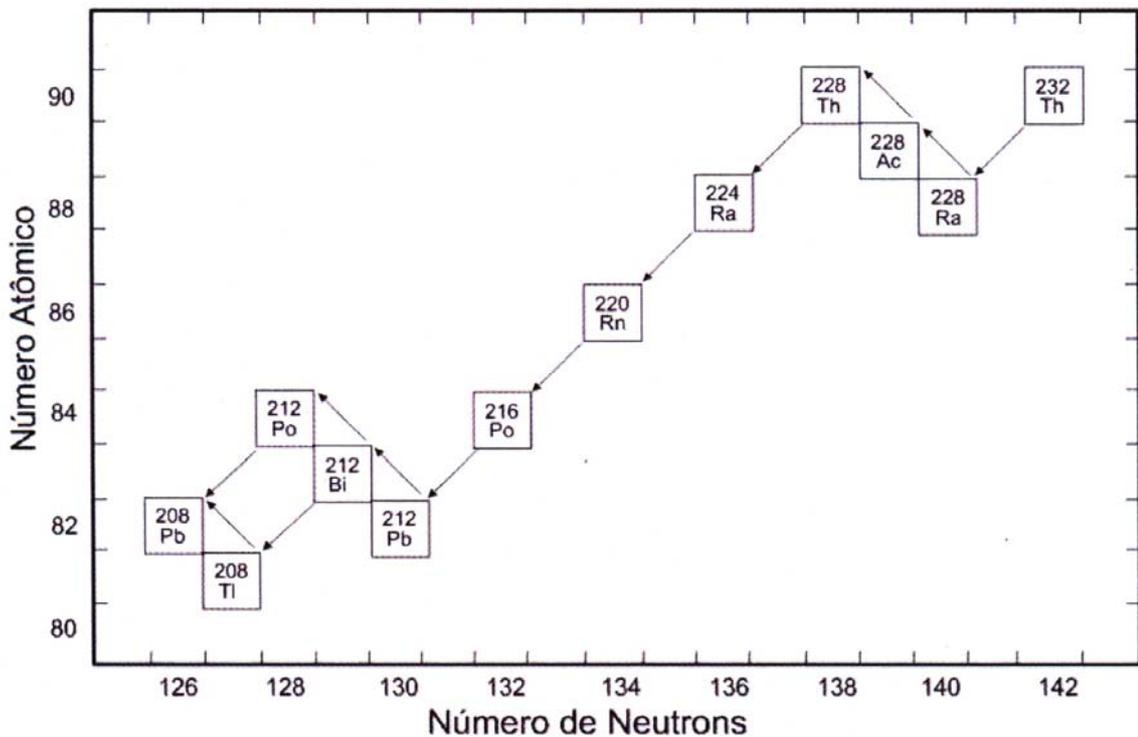


Figura 3.3 – Cadeia dos elementos-filhos provenientes do decaimento do $^{232}_{90}\text{Th}$ para o $^{208}_{82}\text{Pb}$ (Faure & Mensing, 2005).

O Pb possui quatro ocorrências de isótopos naturais: ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb e ^{204}Pb . Os três primeiros são produtos do decaimento do U (Figura 3.1 e 3.2) e Th

(Figura 3.3) e somente o ^{204}Pb não é radiogênico ou radioativo. Assim, a composição isotópica do Pb em minerais que contenham U e Th pode ser expressa pelas equações abaixo:

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}_{\text{atual}} = \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}_{\text{inicial}} + \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} (e^{\lambda_1 t} - 1)$$

$$\lambda_1 = 1,55125 \times 10^{-10}$$

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}_{\text{atual}} = \frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}_{\text{inicial}} + \frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} (e^{\lambda_2 t} - 1)$$

$$\lambda_2 = 9,8485 \times 10^{-10}$$

Onde:

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ = constantes de decaimento do ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , respectivamente.

t = idade da rocha ou mineral

$$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}_{\text{atual}} = \frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}_{\text{inicial}} + \frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}} (e^{\lambda_3 t} - 1)$$

$$\lambda_3 = 4,9475 \times 10^{-11}$$

3.2 - A Concórdia

A geocronologia U-Pb está baseada no natural decaimento radioativo do ^{238}U e ^{235}U para os elementos estáveis ^{206}Pb e ^{207}Pb com meias-vidas de 4,468 e 0,704 bilhões de anos, respectivamente. Medidas de concentrações de U e Pb e composição isotópica de Pb de uma amostra revelam duas razões independentes: $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ e $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$. Os dados são comumente expostos em um diagrama onde as razões $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ e $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ são plotadas nos eixos X e Y, respectivamente (Wetherill, 1956). O conjunto de pontos que apresenta o mesmo valor para os eixos X e Y define uma curva, a Concórdia (Figura 3.4). A razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ é representada, neste diagrama, pela inclinação da linha definida entre a origem e um ponto da concórdia (Figura 3.5).

Uma análise em uma amostra hipotética que resultasse em valores de razões $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ e $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ iguais, necessariamente apresentaria o mesmo valor para a razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, sendo assim considerada “concordante” (Figura 3.4). Logo, o mineral analisado desta amostra representaria um sistema fechado, isto é, sem perdas ou ganhos de U ou Pb desde a cristalização.

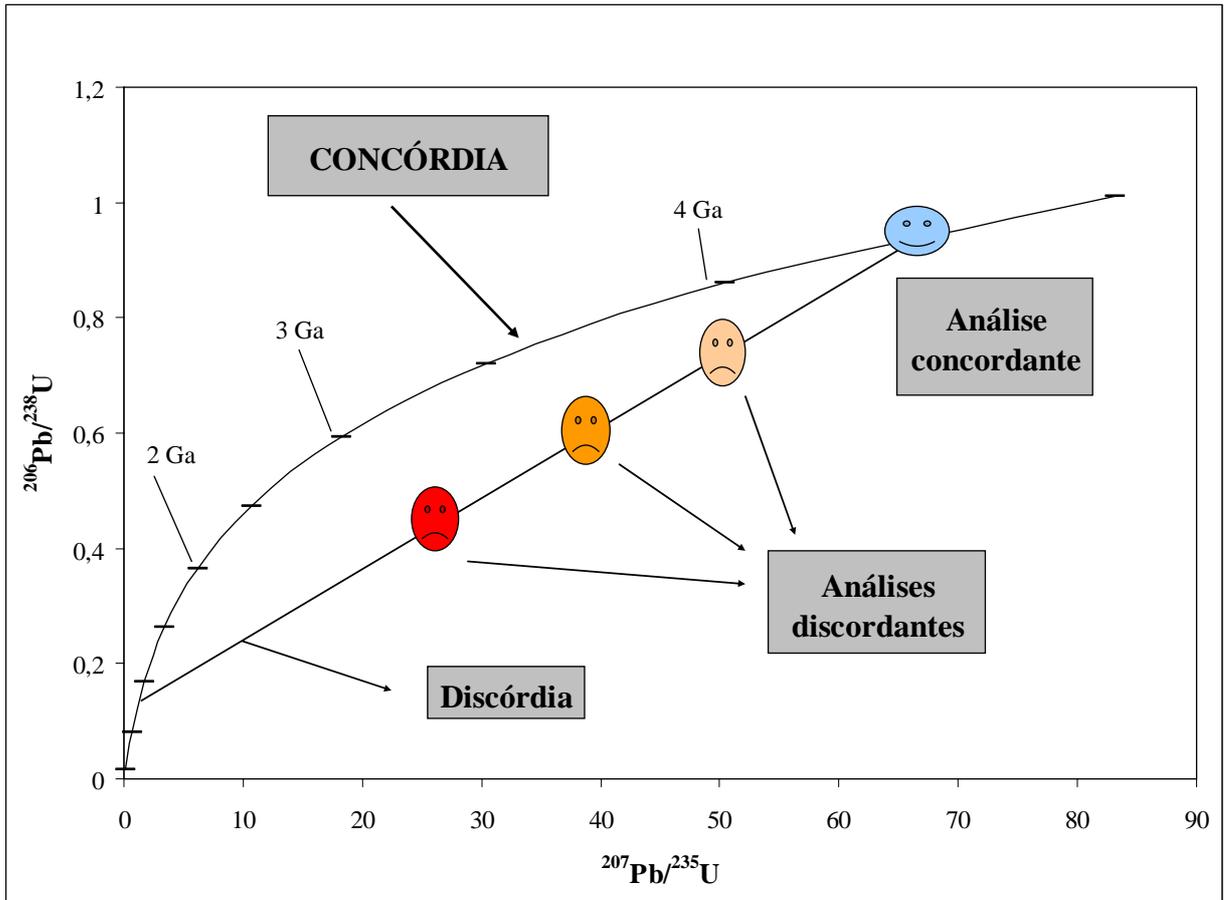


Figura 3.4 - Diagrama com a curva Concórdia (Machado, 2006, modificado de Wetherill, 1956).

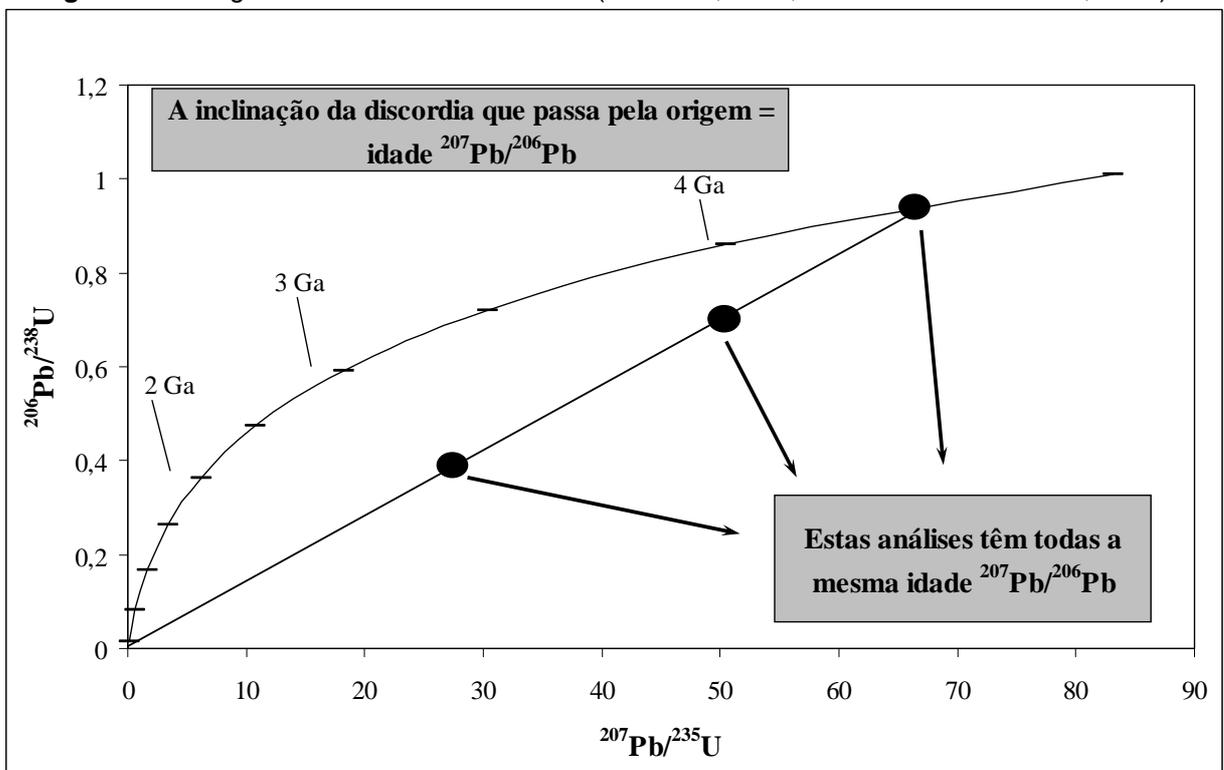


Figura 3.5 – Representação de análises de mesma idade $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ao longo da discórdia (Machado, 2006).

Dependendo de suas características intrínsecas e história geológica, um mineral pode produzir idades U-Pb discordantes. O arranjo desses resultados analíticos em uma amostra de idade uniforme define uma linha reta (discórdia), cuja extrapolação (regressão) trunca a concórdia (Figura 3.4), nos casos mais simples, em dois pontos que correspondem aos interceptos superior e inferior, e assinalam as idades de geração e do distúrbio. Logo, em contraste com os demais métodos de datação, é possível se obter informações ainda que as amostras selecionadas representem sistemas abertos.

Dentre os exemplos de aplicabilidade do diagrama da Concórdia para diferentes tipos de rocha, podemos citar (numa abordagem simples) três tipos: a) rochas ígneas (Figura 3.6) – idade de cristalização e herança (minerais mais antigos que as rochas que as contêm); b) rochas metamórficas (Figura 3.7) – idade(s) do metamorfismo e idade(s) do precursor; e c) rochas sedimentares (Figura 3.8) – idade das rochas fontes e idade máxima de deposição.

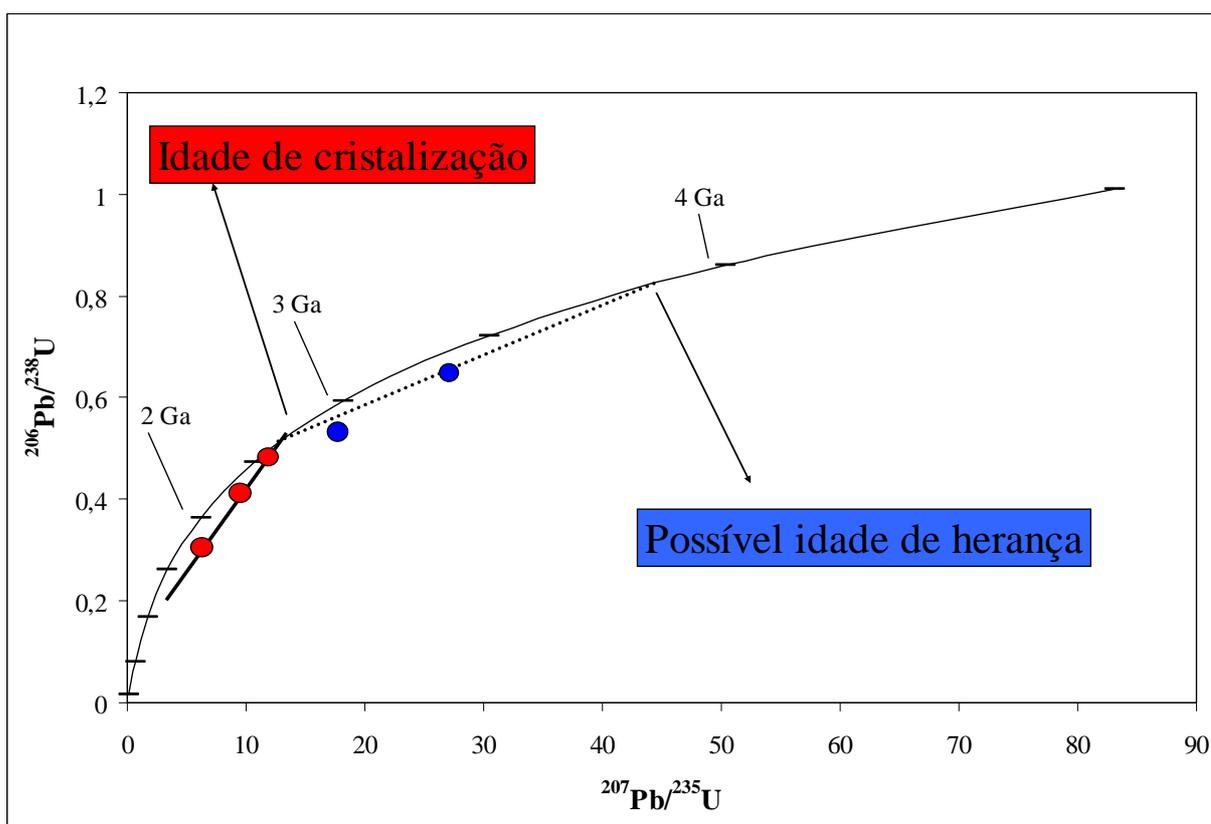


Figura 3.6 – Representação de idades de cristalização e herança de uma determinada rocha ígnea em diagrama de concórdia (Machado, 2006).

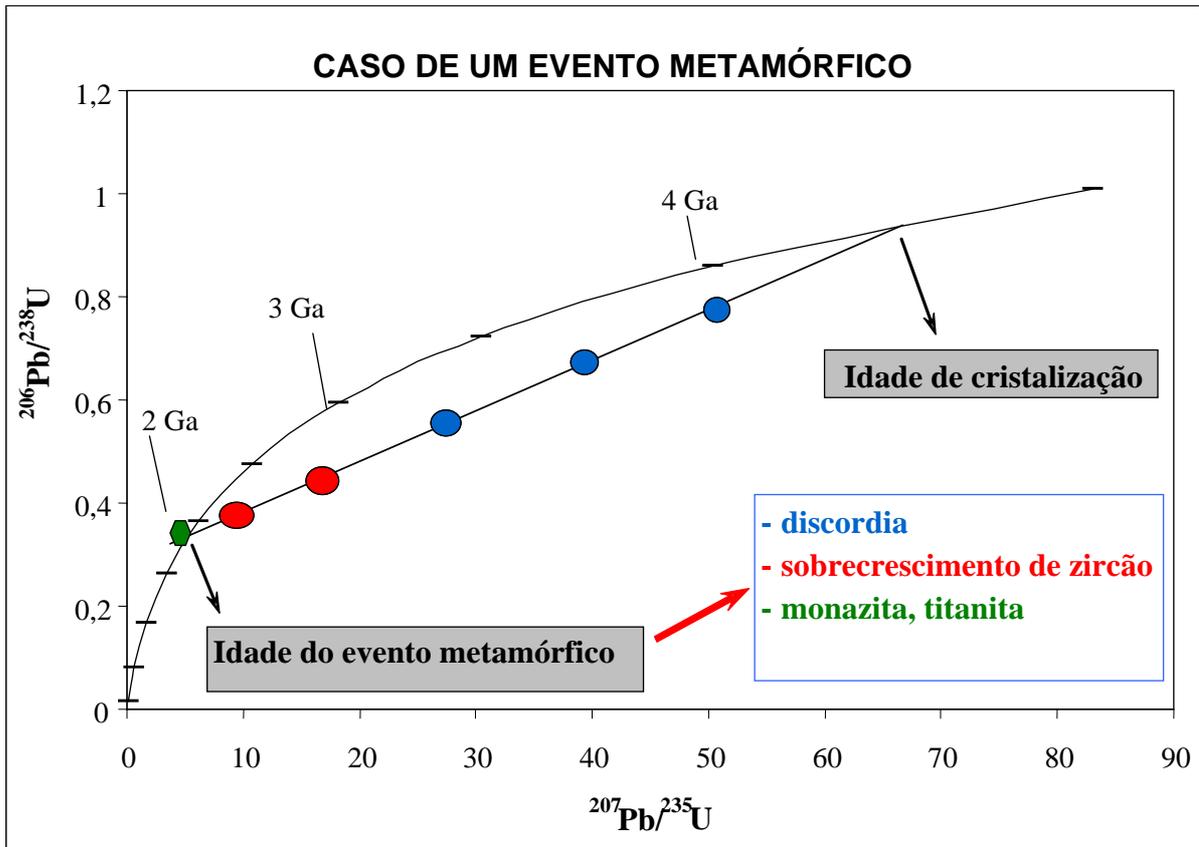


Figura 3.7 – Representação de idades de cristalização e metamorfismo de uma determinada rocha metamórfica em diagrama de concórdia (Machado, 2006).

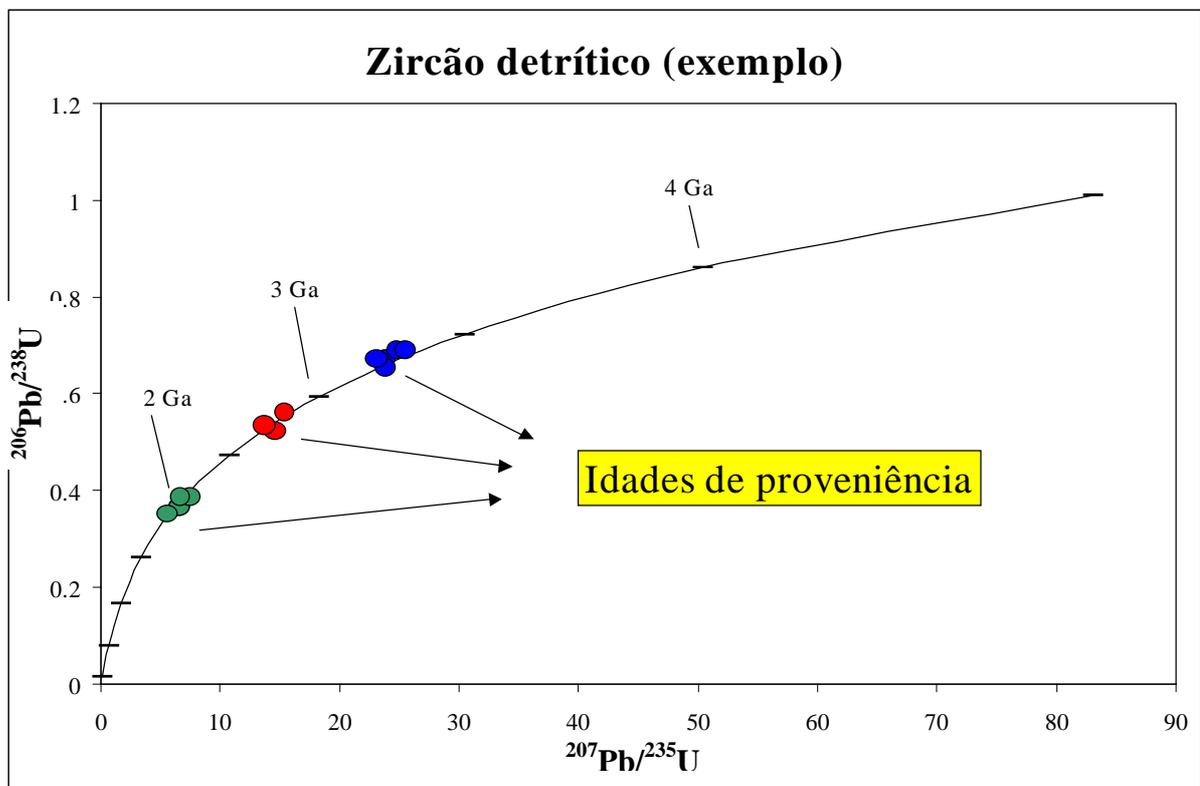


Figura 3.8 – Representação de idades de proveniência para uma determinada rocha sedimentar em diagrama de concórdia (Machado, 2006).

3.3 – Parâmetros estatísticos, precisão, acurácia e incertezas analíticas

O parâmetro estatístico MSWD (*Mean Squares of the Weighted Deviated*) permite caracterizar a consistência analítica em qualquer sistemática que utilize tratamento de regressão isocrônica e razões iniciais. O MSWD é a soma dos quadrados da dispersão de cada ponto analítico, dividido pelo grau de liberdade (número de razões – 2), e reflete o grau de probabilidade de um grupo de idades fazer ou não parte de uma população.

Em uma situação ideal, um conjunto de análises de uma mesma amostra deveria ter o MSWD com valor menor ou igual ao erro analítico, para apresentar coerência geológica. Entretanto, considera-se como alto grau de confiabilidade em dados que representam uma concórdia, aqueles que apresentam MSWD próximo a 1, tolerando-se até 2,5 (Silva, 2006). Valores superiores a 2,5 devem ser encarados com cautela, levando-se em conta todas as informações adquiridas no ponto amostrado.

Segundo Silva (2006), em alguns trabalhos, as terminologias “precisão” e “acurácia” são confundidas ou citadas de forma errônea, mas apresentam significados distintos: precisão é a medida da incerteza analítica na determinação da composição média (idade) e refere-se à qualidade de várias análises individuais agrupadas; acurácia é a medida da proximidade desta composição.

Obter análises precisas demanda a correção de uma série de incertezas analíticas próprias de cada técnica, equipamento e amostra. Estas incertezas são função do somatório de vários erros que dependem do número de análises, da calibração do equipamento, da “qualidade” do cristal, grau de concordância das razões medidas, dentre outros critérios.

O erro analítico é estatisticamente indicado pelo desvio-padrão (σ). Em análises individuais, a precisão das razões isotópicas é reportada e plotada na concórdia como erro padrão da média ao nível de 1σ , correspondendo ao intervalo de confiabilidade de 68%. Análises agrupadas (que fornecem a idade aparente do evento) são cotadas e plotadas no nível de 95% de confiabilidade (2σ) (Stern, 1997; Williams, 1998).

3.4 - O uso do zircão

O mineral mais comumente usado na datação de rochas pelo sistema U-Pb é o zircão ($ZrSiO_4$) devido ao U incorporado em sua estrutura cristalina em substituição ao Zr, podendo ainda ser incorporado muito pouco ou quase nenhum Pb durante a fase de cristalização. A alta temperatura de bloqueio a ± 800 °C (Heaman & Parrish, 1991), aliada à propriedade de preservação do sistema isotópico U-Th-Pb fechado por domínios, permite a discriminação dos eventos mais velhos dos mais novos, mesmo sob estágios avançados de fusão parcial ou metamorfismo de alta pressão e temperatura.

A facilidade de se trabalhar com o zircão, decorre também de sua ampla distribuição na maior parte das rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, conferindo a este mineral uma grande vantagem em relação a outros que contêm U. Dentre os minerais com alta razão U/Pb primário (não contendo “Pb comum”) usados na geocronologia U-Pb destacam-se a monazita, titanita, allanita, xenotímio, badeleíta e perovskita (Figura 3.9).

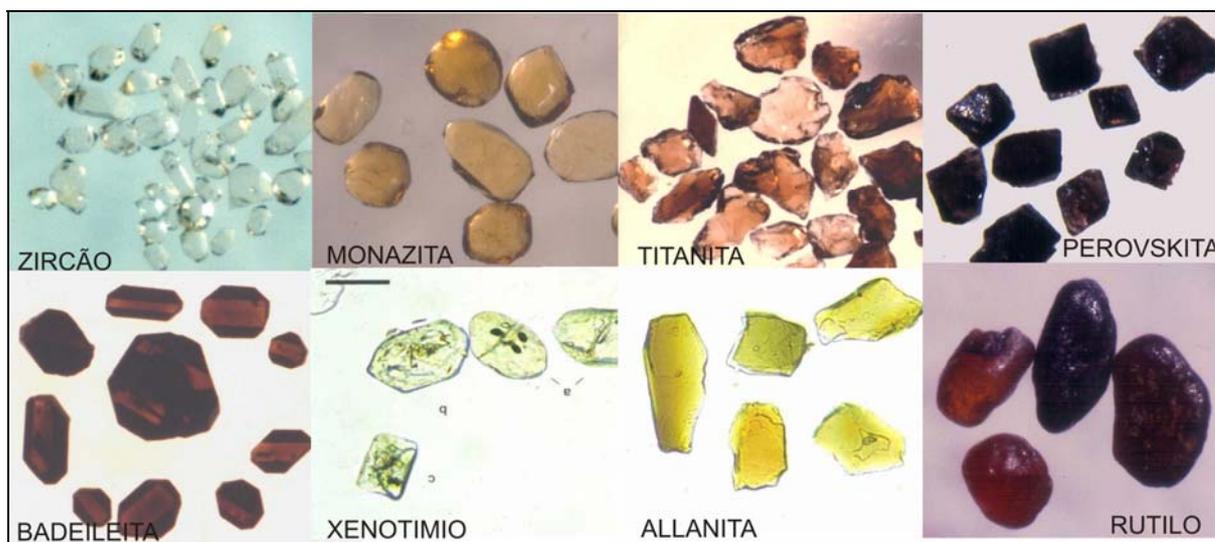


Figura 3.9 – Alguns minerais úteis que incorporam urânio (Machado, 2006).

3.5- Principais técnicas

A partir da década de 80, a geocronologia entrou numa fase de incorporação de importantes avanços tecnológicos, como resultado de mais de três décadas de miniaturização de procedimentos químicos e outros refinamentos metodológicos (Krogh 1973, 1982a,b; Parrish 1987; Parrish & Krogh, 1987). Na sistemática ID-TIMS, baseada em diluição isotópica, foram introduzidas técnicas inovadoras na preparação de amostras, como a abrasão a ar de cristais para remover a superfície

externa que, em geral, apresenta maior perda de Pb, permitindo assim um incremento da concordância analítica. Com isso, tornou-se possível a obtenção de análises de zircões com erros na ordem de 0,1%. Além disso, a redução acentuada dos brancos analíticos permitiu a obtenção de análises mais precisas em cristais individuais ou mesmo em parte de grãos (Krogh, 1982).

Nessa mesma época, verificou-se o amadurecimento de novas tecnologias analíticas em espectrômetros de massa de ionização secundária. Esse avanço decorreu das altas performances e produtividade das microsondas iônicas de grande porte com alta sensibilidade e resolução de massas e espacial (*SHRIMP – Sensitive High Resolution Ion Mass Spectrometry*). O SHRIMP apresentou relativo sucesso, uma vez que se pode utilizar cristais com evidências de diversas fases de crescimento sobrepostas em escala submicrométrica, com o apoio de imagens de catodoluminescência (CL) e elétrons retroespalhados (BSE) (Figura 3.10).

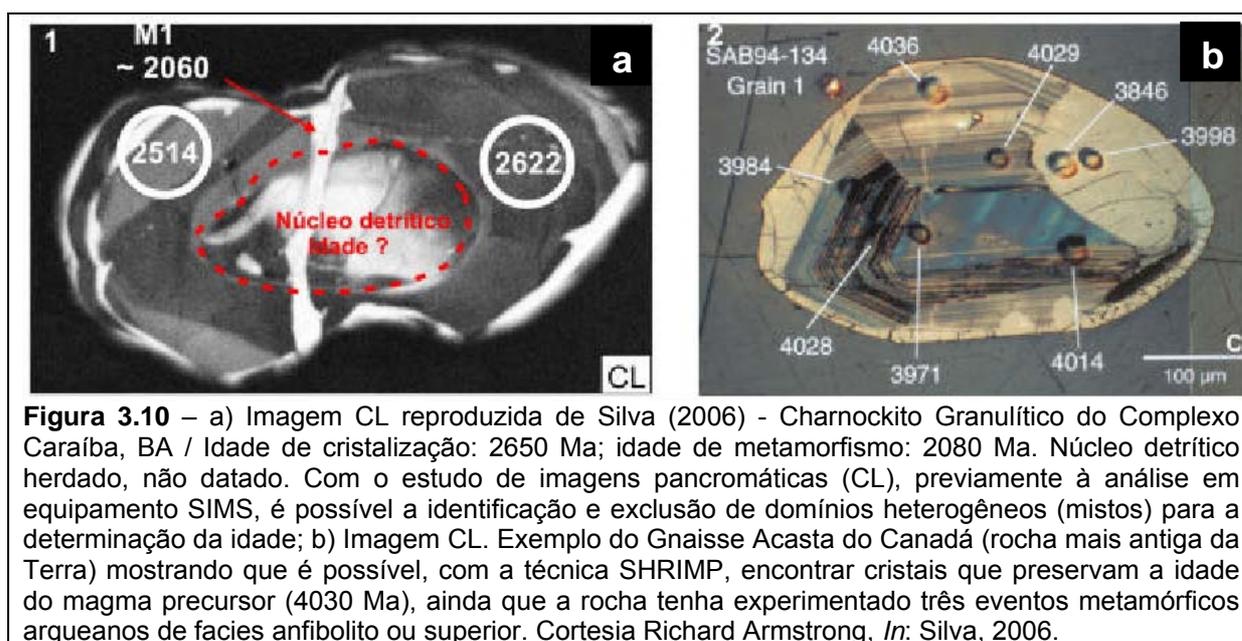


Figura 3.10 – a) Imagem CL reproduzida de Silva (2006) - Charnockito Granulítico do Complexo Caraíba, BA / Idade de cristalização: 2650 Ma; idade de metamorfismo: 2080 Ma. Núcleo detritico herdado, não datado. Com o estudo de imagens pancromáticas (CL), previamente à análise em equipamento SIMS, é possível a identificação e exclusão de domínios heterogêneos (mistos) para a determinação da idade; b) Imagem CL. Exemplo do Gnaiss Acasta do Canadá (rocha mais antiga da Terra) mostrando que é possível, com a técnica SHRIMP, encontrar cristais que preservam a idade do magma precursor (4030 Ma), ainda que a rocha tenha experimentado três eventos metamórficos arqueanos de facies anfíbolito ou superior. Cortesia Richard Armstrong, *In*: Silva, 2006.

Atualmente, a técnica ID-TIMS, referida como “convencional”, continua sendo insuperável em estudos geocronológicos de alta precisão, com erros na ordem de 0,1%. Porém, a sistemática exige laboratórios ultra-limpos, procedimentos lentos (uma datação por semana), total dissolução da amostra, baixa resolução espacial e baixa acurácia geológica em domínios heterogêneos, e impossibilidade de obtenção rotineira de idades em populações múltiplas (sedimentos).

O *Laser Ablation*, da mesma forma que outras técnicas SIMS, beneficiou-se dos avanços instrumentais proporcionados pela massificação sistemática SHRIMP.

O *Laser Ablation* baseia-se na análise iônica a partir da extração direta dos íons da superfície da amostra, gerando um feixe iônico secundário, para posterior leitura no espectrômetro de massa.

O *Laser* é um equipamento acessório ao ICP-MS, permitindo, em tese, que qualquer sólido seja analisado de forma direta sem passar por processo de dissolução úmida. Acoplado a um microscópio petrográfico, permite a escolha precisa do domínio pontual restrito a ser analisado. Além disso, pode-se analisar uma pequena região da amostra passível de receber *spots* de *laser* de até 20 μm .

Assim como no SHRIMP, trata-se de uma técnica de alta resolução espacial, permitindo a datação de cristais com morfologias complexas e podendo tirar vantagens da escolha dos pontos e domínios para datação a partir de imagens CL e BSE (Figura 3.10). Apresenta, como principal vantagem comparativa, o curto intervalo de tempo analítico, que tem a duração aproximada de 2 minutos (enquanto SHRIMP leva 15 a 17 minutos), resultando em análises a custos muito menores. Assim, para estudos de proveniência em sedimentos, determinação de limites de idades em bacias de rochas sedimentares e metassedimentares, o desempenho do ICP-MS é muito mais eficiente.

Os atuais equipamentos multicoletores, que determinam as razões $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ e $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, já permitem a obtenção de idades agrupadas com precisão de 0,3% a 3%, contra 0,2% a 1,5% do SHRIMP. Por apresentarem desvios-padrões maiores, um maior número de análises seria necessário para se obter um erro similar ao do SHRIMP.

3.6 – Aplicabilidade do U-Pb, LA-ICPMS

Como visto anteriormente, apesar da menor precisão e acurácia, as vantagens da técnica LA-ICPMS se resumem na simplicidade da preparação da amostra, alta resolução espacial (20 a 100 μm), rapidez na análise (cerca de 80 a 100 *spots*/dia), e baixo custo, se comparado a outros procedimentos analíticos. Deve ser preferida para:

- 1) apoio à cartografia em terrenos ou regiões totalmente desprovidas de análises geocronológicas prévias, ou com análises apenas pelos métodos Rb-Sr e K-Ar;

- 2) apoio à cartografia em terrenos policíclicos e/ou polifásicos, na impossibilidade de obtenção de análises SHRIMP;
- 3) apoio à cartografia em terrenos de qualquer natureza em projetos de orçamento restrito;
- 4) projetos de *follow up* de anomalias geofísicas e/ou geoquímicas, dentre outros;
- 5) projetos de reconhecimento em áreas inexploradas, para pronta identificação de rochas magmáticas desprovidas de herança isotópica, possibilitando futuro detalhamento pela técnica ID-TIMS;
- 6) projetos relacionados a estudos de proveniência, limites de idades em bacias sedimentares e metassedimentares, e idades de diagênese e deposição.

A metodologia U-Pb por LA-ICPMS, foi considerada ideal para a investigação geocronológica do Terreno Paraíba do Sul, devido à pouca informação geocronológica, considerando o caráter regional deste terreno, e à necessidade de estudos de proveniência aplicados às unidades metassedimentares.

3.7 – Datação por LA-ICP-MS

O procedimento e os parâmetros analíticos utilizados foram testados e descritos por Simonetti *et al.*, (2005). Informações mais detalhadas dos instrumentos utilizados podem ser pesquisadas pelo website do fabricante: <http://www.nu-ins.com/products.html>.

3.7.1 - O equipamento utilizado

Os dados são obtidos utilizando o sistema Nu Plasma MC-ICP-MS (*Nu Instruments, UK*) acoplado a um Nd:YAG *Laser Ablation System – UP213 (New Wave Research, USA)* (Figura 3.11), e a um sistema nebulizador (DSN-100) que elimina partículas condensadas e permite introdução de gás adicional ao sistema. O sistema multicoletor é dotado de doze detectores *Faraday* e três contadores iônicos (Figura 3.12).

A configuração do coletor permite a aquisição simultânea de sinais iônicos variáveis entre as massas ^{238}U e ^{203}Tl , de vital importância à determinação de idades U-Pb acuradas e precisas. Sinais ^{207}Pb , ^{206}Pb e ^{204}Pb e ^{204}Hg são medidos nos contadores iônicos, enquanto isótopos U e Tl são obtidos nos coletores *Faraday*.

Os contadores iônicos consistem de um discreto dinodo onde os sinais dos íons são direcionados para o multiplicador de elétrons através de pequenos

defletores (Figura 3.13). Este sistema oferece um simples mas efetivo meio de proteção para os contadores iônicos dos excessivos feixes ($>10^7$ cps) que incidiam no dispositivo.

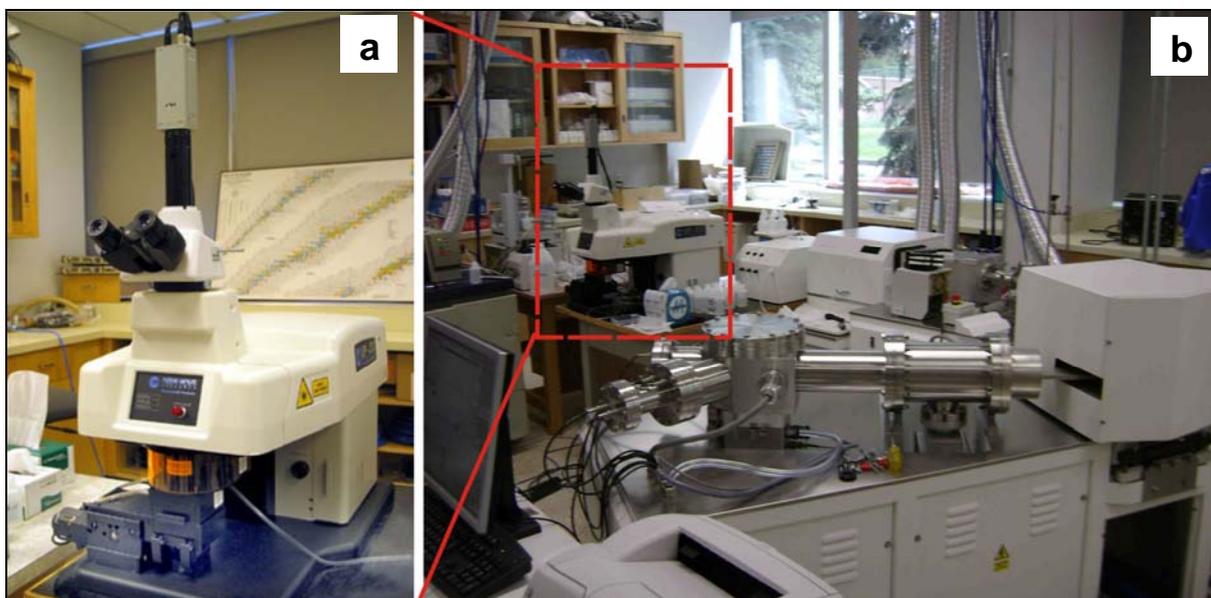


Figura 3.11 – a) *Laser Ablation System UP213* (no detalhe); b) *Laser Ablation System* acoplado ao espectrômetro de massa com os multicoletores de íons (fotos tiradas pelo autor durante as análises na *University of Alberta, Canadá*).

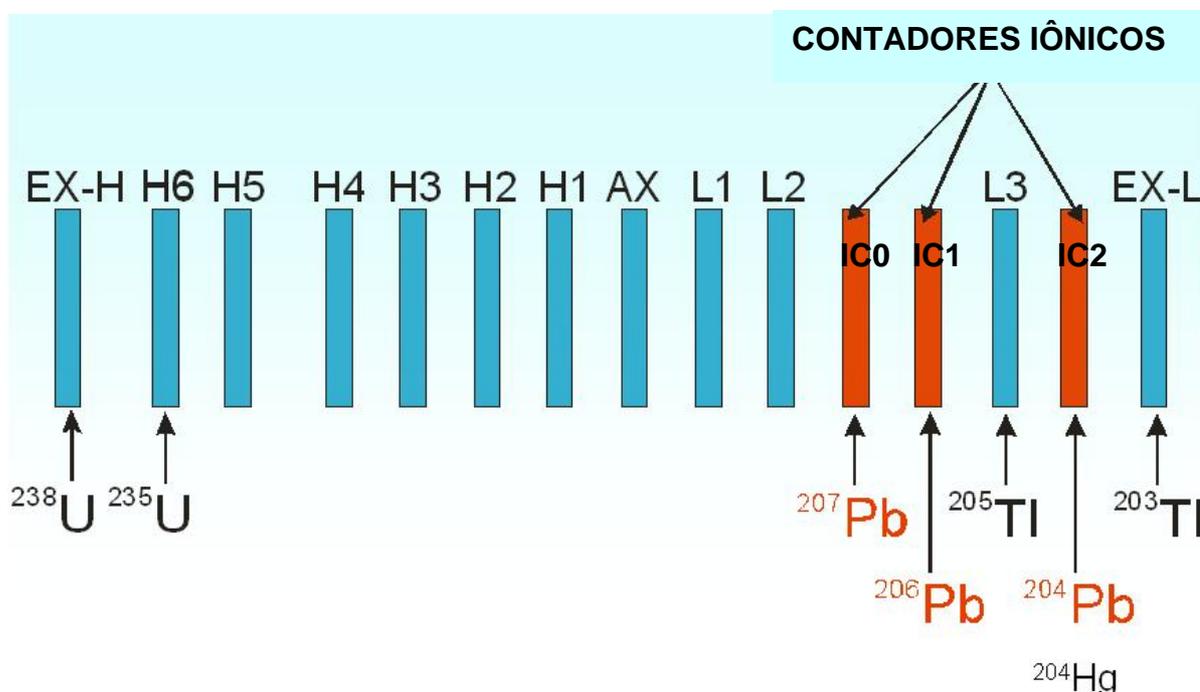


Figura 3.12 – Configuração do bloco coletor U-Pb com os doze coletores *Faraday* (em azul) e os três contadores iônicos (em vermelho), por Simonetti (2007).

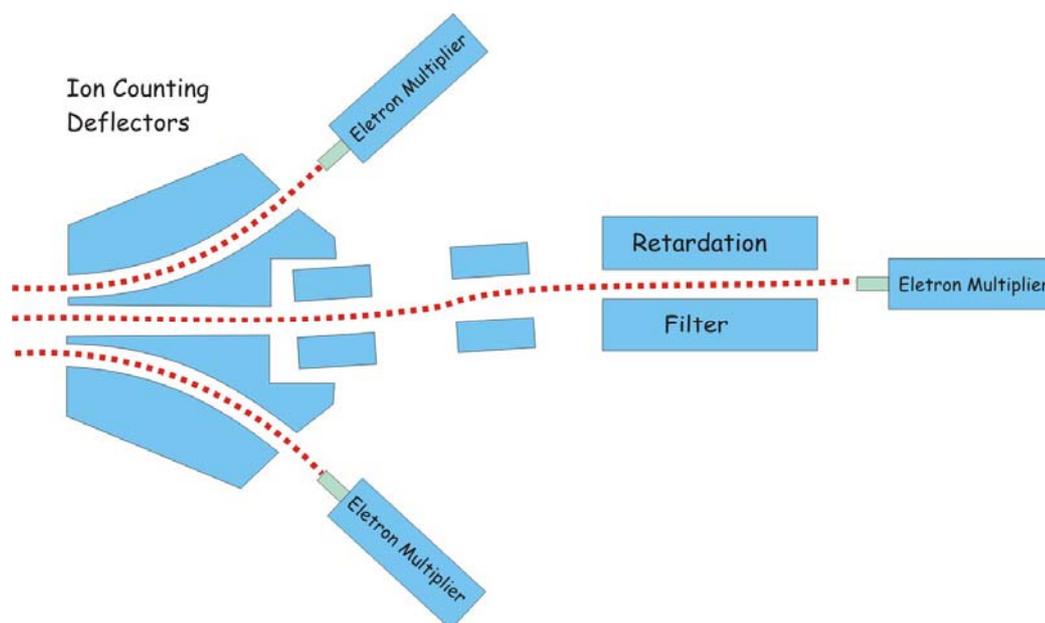


Figura 3.13 - Esquema do defletor de íons direcionando os elétrons para os três contadores passíveis de registrarem massas muito pequenas de ^{207}Pb , ^{206}Pb e ^{204}Pb (+ ^{204}Hg). (fonte: http://research.eas.ualberta.ca/rif/mc_icp_ms.html).

Cocherie & Robert (2008) apresentam uma revisão dos recentes avanços na metodologia LA-ICPMS. Segundo estes autores, os estudos pioneiros (Feng *et al.*, 1993; Frier *et al.*, 1993) traziam apenas idades $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ devido ao fracionamento do Pb para o U/Pb, e um largo *spot* era usado para obter uma precisão satisfatória necessitando grãos maiores que cerca de 80 μm . Técnicas de focagem do *laser* foram desenvolvidas no intuito de minimizar o fracionamento U/Pb (Hirata & Nesbitt, 1995; Li *et al.*, 2001), porém uma correlação negativa entre o diâmetro da cratera e o fracionamento U/Pb foi mostrada por Horn *et al.* (2000).

O progressivo desenvolvimento dos *lasers* foi fundamental na redução dos fracionamentos, significativo fator na reprodutibilidade das razões U/Pb. A frequência quintuplicada do *laser* Nd:YAG a 213 nm (Jeffries *et al.*, 1998) potencializou a diminuição do tamanho dos *spots* juntamente com a redução do fracionamento mencionado. Entretanto, a carência de sensibilidade dos coletores *Faraday*, continuava exigindo uma quantidade maior de material sob ablação, influenciando a relação diâmetro/profundidade do *spot* gerado.

Os últimos desenvolvimentos desta metodologia estão associados ao uso do instrumento Nu Plasma incluindo os três contadores iônicos e doze coletores *Faraday* citados anteriormente (Simonetti *et al.*, 2005). A sensibilidade desses contadores iônicos permitiu: a leitura das medidas de baixos sinais iônicos de Pb (equivalente a 1 mV), a condução da ablação usando baixa energia de saída (~2

J/cm²), e a redução dos tamanhos dos *spots* (40 µm de largura e 15 µm de profundidade, Figura 3.14) favorecendo análise de cristais com padrões de zoneamentos (alta resolução espacial). Simonetti *et al.* (2005) indicaram, ainda, que a (2σ) reprodutibilidade do protocolo analítico testado estaria acima de 1% e 3% para valores ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb e ²⁰⁶Pb/²³⁸U, respectivamente.

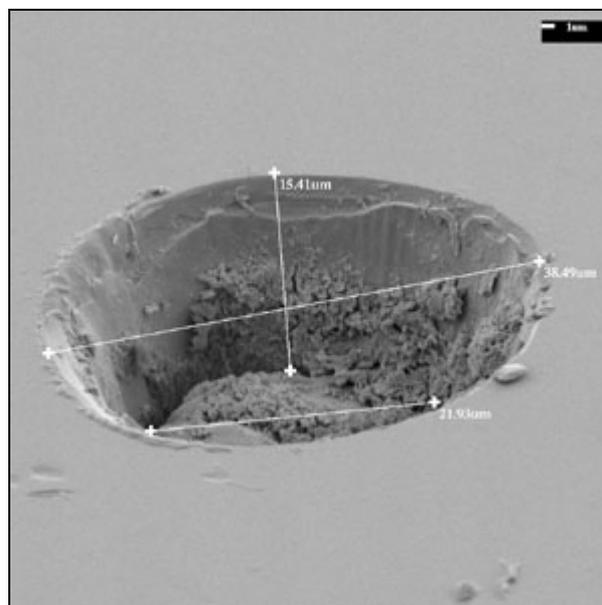


Figura 3.14 - Detalhe do *spot* gerado (40 µm de largura e 15 µm de profundidade) pela metodologia desenvolvida na Universidade de Alberta e descrita por Simonetti *et al.*, 2005 (fonte: http://research.eas.ualberta.ca/rif/mc_icp_ms.html).

3.7.2 - Procedimento analítico

A seguir será apresentado o procedimento analítico utilizado durante a aquisição das análises no Laboratório de Geocronologia do *Radiogenic Isotope Facility of University of Alberta, Canadá*.

Primeiramente, o fator do contador *Faraday-ion* é determinado usando uma mistura 0,2 ppb de solução padrão de Pb e Tl. A calibração do *Faraday*-multiplicador é calculada usando duas seqüências de aquisição, onde o ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb (= 0,914585¹²) é medido na combinação IC1 (contador iônico #1) – L3 (*Faraday*), enquanto que as calibrações IC0 (contador iônico #0) e IC2 (contador iônico #2) são determinadas após o IC1 usando a medida ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb e ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb (= 16,9356¹²), respectivamente. Cerca de 10 horas após o início do procedimento, o multiplicador deverá apresentar uma variação entre 0,2 e 0,5%. A estabilidade do contador iônico é monitorado mensalmente, e correções são aplicadas no multiplicador de voltagens para garantir que a eficiência relativa dos três contadores iônicos permaneçam entre 80% e 90%.

Antes e depois de cada período de datação, o fracionamento U-Pb é monitorado e corrigido a partir da técnica “*standard-sample-standard*” utilizando-se

um zircão padrão de idade conhecida internacionalmente para as comparações necessárias. No caso da atual pesquisa, o padrão utilizado foi o BR266 (Figura 3.15) com idades ID-TIMS de alta precisão para $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ a $559,0 \pm 0,2$ Ma e $562,6 \pm 0,2$ Ma, respectivamente.



Figura 3.15 – Imagem do padrão internacional (zircão BR266), sendo utilizado para a calibração do equipamento. Notar a quantidade de “spots” decorrentes do constante uso deste padrão (foto tirada pelo autor durante as análises na *University of Alberta, Canadá*).

A rotina da análise U-Pb por ablação a *laser* consiste de uma “leitura dos brancos” por 30 segundos anteriormente à ablação em si. Este procedimento visa determinar a contribuição de ^{204}Hg (medido no IC2), produzido durante o processo de ablação, passível de interferência nas leituras do isótopo ^{204}Pb , gerando picos inconsistentes.

Uma solução de TI (1 ppb) é aspirada no interior da fonte ICP através do DSN-100. O valor medido $^{205}\text{Ti}/^{203}\text{Ti}$ é usado para corrigir as medições das razões do isótopo Pb usando o valor de referência de 2,3871 (Dunstan *et al.*, 1980).

Cada “tiro” de *laser* é orientado segundo uma fotografia da montagem onde são registradas as seqüências dos “spots” nos zircões. O alvo é centralizado no monitor de um computador, evitando fraturas e inclusões que poderiam influenciar no resultado (Figura 3.16).

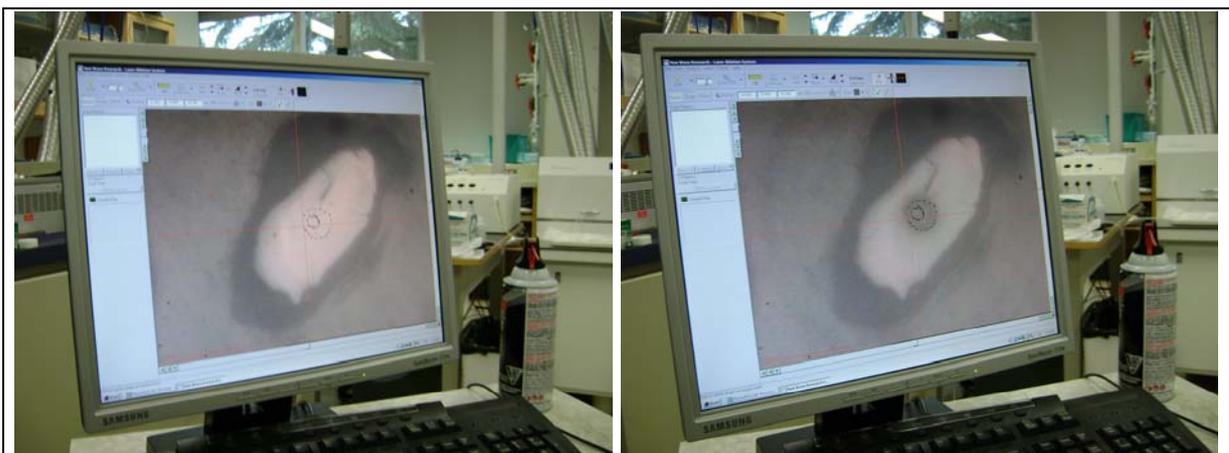


Figura 3.16 – a) Imagem do zircão #41 da montagem LE-CM-12, antes de receber o “tiro” de *laser*; b) Imagem do zircão #41 da montagem LE-CM-12, após o “tiro” de *laser* que gerou um *spot* de 40 µm. (foto tirada pelo autor durante as análises na *University of Alberta, Canadá*).

Durante a ablação, a incidência do *laser* no grão gera um feixe molecular na forma de um aerosol de sólido mais o gás de transporte (He+Ar) (Figura 3.17), misturado a uma solução de TI nebulizado+HNO₃+gás Ar através do DSN-100 em conexão “Y” (Figura 3.18). Esta “fumaça” alimenta uma célula de mistura para retenção do sinal, sendo a amostra então dissociada em um plasma onde todos os elementos são ionizados (Figura 3.19), antes de ser encaminhada para o espectrômetro de massa.

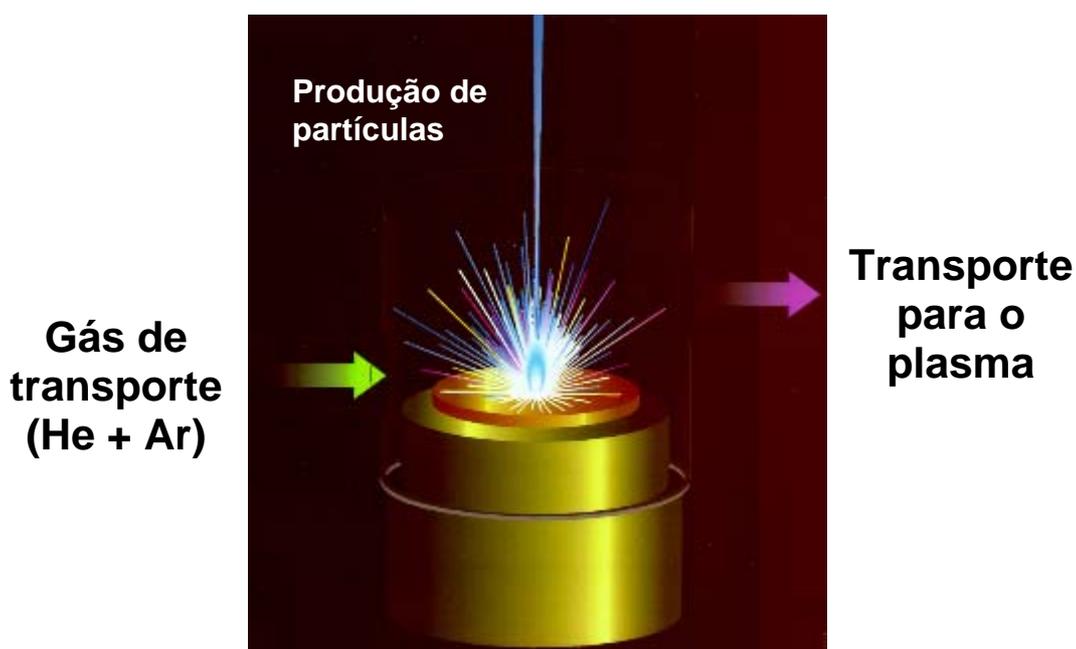


Figura 3.17 - Produção de partículas pela interação entre o *laser* e matéria - ablação (Machado, 2006).

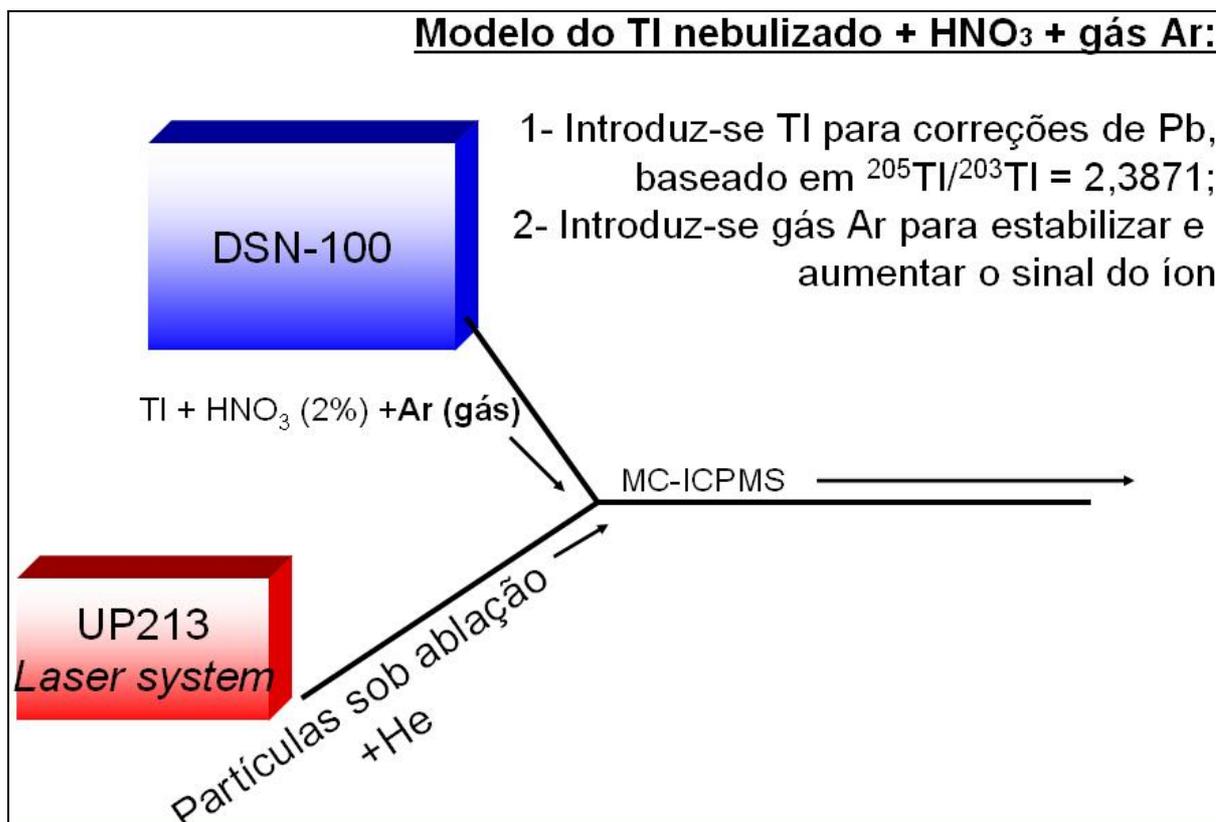


Figura 3.18 – Esquema da conexão em “Y” onde o DSN-100 introduz solução de TI+HNO₃+Ar no sistema (Simonetti, 2007).

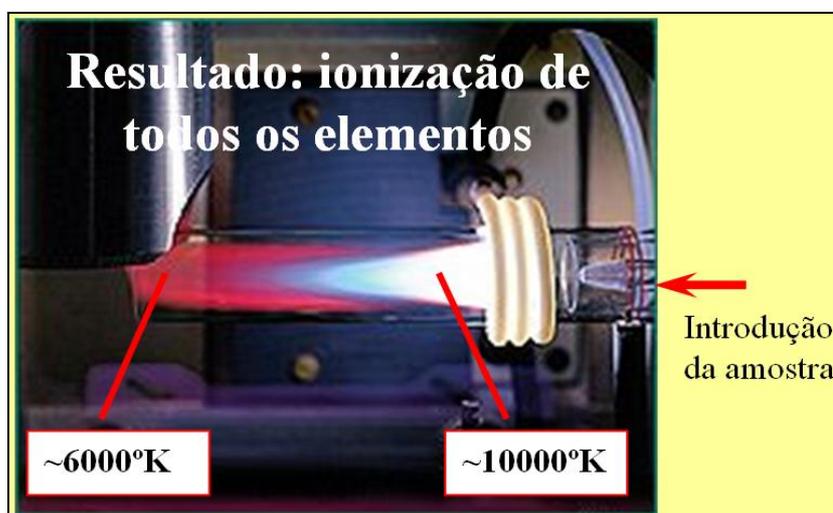


Figura 3.19 - Plasma onde os elementos são ionizados (Machado, 2006).

No espectrômetro de massa as partículas são separadas com base nas diferentes massas e movimentos dentro de um campo elétrico-magnético sendo encaminhadas para um sistema multicoletor passível de analisar mais de uma partícula por vez.

Todo o procedimento dura em média 30 segundos, tempo suficiente para o equipamento fazer a leitura dos elementos dissolvidos, com determinação das razões isotópicas em tempo real.

No caso em que o grão apresenta um zoneamento decorrente de um núcleo preservado (Figura 3.20) associado a um sobrecrecimento, convém investigar tanto o núcleo quanto a borda a fim de se obter possíveis idades de cristalização e de metamorfismo em um mesmo grão.



Figura 3.20 – Zircão zonado #34 da montagem LE-CM-12 com *spots* executados no núcleo e na borda. (foto tirada pelo autor durante as análises na *University of Alberta, Canadá*).

Toda ablação é conduzida usando relativamente baixas densidades de energia (entre 2 e 3 J cm⁻²) devido ao limite dos sinais ²⁰⁶Pb (< 1 x 10⁶ cps). Os valores medidos ²⁰⁶Pb/²³⁸U estão positivamente correlacionado com o fluxo de gás Ar proveniente da membrana DSN (3,00 – 3,50 Lmin⁻¹).

Uma relação matemática foi desenvolvida para o cálculo e correção dos excessivos sinais de íons de massa 204 durante o processo de ablação. Nesta relação, uma regressão linear deveria se comportar horizontalmente, com uma interseção no eixo-Y igual ao valor ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb determinado ao fim da ablação (Figura 3.21a), usando as correções de TI. Entretanto, um excesso de íons 204 gera uma “sobrecorreção” (ou *overcorrection*) em que o intercepto da regressão no eixo Y

é maior do que a razão medida $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ da análise (Figura 3.21b). A fonte deste íon extra de massa 204 pode estar relacionada à presença de Pb comum (^{204}Pb), ou ao ^{204}Hg produzido durante o processo de ablação.

O chumbo comum não pertencente ao sistema original do zircão, pode ser proveniente das fraturas nos cristais, sujeiras na montagem, manuseios da amostra, ou até da composição do epóxi, entre outros.

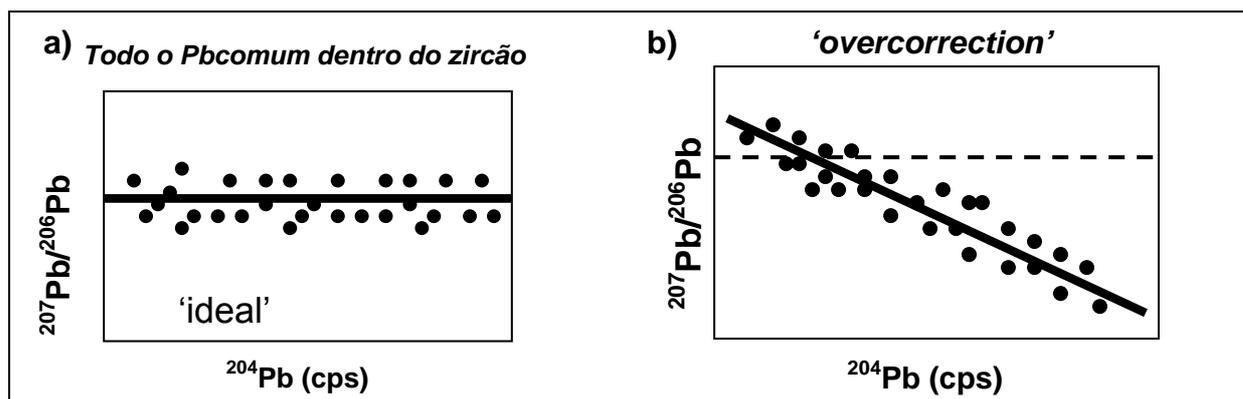


Figura 3.21 – a) O diagrama ilustra o comportamento da correção "ideal"; b) "overcorrection" constatado em consequência do excesso de Pb comum ou ^{204}Hg (Simonetti, 2007).

O cálculo das idades correspondentes às razões isotópicas reduzidas geralmente é realizado através do *Software Isoplot* (Ludwig, 2003), também usado na representação dos dados em diagramas concórdia.

A Tabela 3.1 abaixo apresenta os principais parâmetros analíticos utilizados no sistema LA-ICPMS, segundo a metodologia de Simonetti *et al.* (2005), também adotada nas análises deste trabalho.

Tabela 3.1 – Parâmetros analíticos utilizados no sistema (Simonetti *et al.*, 2005).

ICP		Laser	
Modelo	Nu plasma, Nu Instrumentos	Modelo	UP213 Nd: <i>New Wave Research</i> com sistema de imageamento
Força <i>Forward</i>	1300 W	Comprimento de onda	213 nm
Força Refletida	< 10W	Max. Saída energia	3 mJ por pulso @ 20Hz usando um spot a 160µm
Razão fluxo gás frio	13 L min ⁻¹ (Ar)	Comprimento do pulso	3 ns
Razão fluxo gás auxiliar	1 L min ⁻¹ (Ar)	Densidade de energia	2 – 3 J cm ⁻²
Transporte amostra:	1 L min ⁻¹ (He)	Foco	Fixo na superfície da amostra
Célula ablação		Razão de repetição	Variável de 1 a 20Hz
DSN-100	Membrana – 3,00 a 3,50 L min ⁻¹ (Ar) aquecida a 110°C	Tamanho do <i>spot</i>	40 µm
Nebulizador-DSN	<i>Glass Expansion micromist (borosilicate glass)</i> – 100µL min ⁻¹ equipado com adaptador Teflon PTFE e tubulação Teflon PFA (1,3mm x 0,25mm)		
<i>Sampler cone</i>	Ni com orifício 1,15mm		
<i>Skimmer cone</i>	Ni com orifício 0,6mm		

