



Universidade Federal do Pará
Centro de Geociências
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE URÂNIO E DE
CHUMBO PELO MÉTODO DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA;
APLICAÇÃO EM ROCHAS DA PROVÍNCIA MINERAL DE
CARAJÁS**

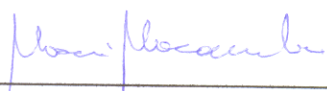
TESE APRESENTADA POR

GERSON DOS SANTOS ESTUMANO

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.

Data de Aprovação: **15 / 10 / 2001**

Comitê de Tese:



MOACIR JOSÉ BUENANO MACAMBIRA (Orientador)



ROBERT KRYMSKI



MARLY BABINSKI

Belém

A meu pai, *Anibal Ramos Estumano*, por nunca ter
hesitado em investir em minha formação acadêmica.

AGRADECIMENTOS

A **Deus** que permitiu este trabalho.

Ao professor **Moacir**, pelo estilo de orientação.

Ao professor **Robert**, pelo acompanhamento e orientação sem medida.

Ao CPGG

À **minha família**

Aos professores **Scheller, Lafon e Cândido**.

Aos demais membros e colegas do Pará-Iso (**Cíntia, Valter, Daniel, Elcinice, Giovani, Elma** dentre outros).

Ao **CNPq**, pela bolsa de estudos.

A **minha esposa**, que Deus escolheu para mim, **Sara Feitosa Estumano**, pelo apoio.

Aos amigos Adventistas do Sétimo Dia.

SUMÁRIO

DEICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	v
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	4
1 - INTRODUÇÃO.....	7
2 - O MÉTODO DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA.....	10
2.1 - PRINCÍPIOS.....	10
2.2 - DESVIOS ANALÍTICOS.....	14
2.3 - VANTAGENS DO MÉTODO.....	16
2.4 - PROCEDIMENTOS.....	17
3 - CALIBRAÇÃO DO TRAÇADOR "A" ^{235}U - ^{208}Pb	20
3.1 - PREPARAÇÃO E CALIBRAÇÃO DE TRAÇADORES.....	20
3.2 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE URÂNIO.....	21
3.3 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CHUMBO.....	25
3.4 - ANÁLISE DOS PADRÕES DE ROCHA (GH E BHVO-1).....	27
4 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	29
4.1 - DETERMINAÇÃO DOS BRANCOS DE LABORATÓRIO.....	30
4.1.1 - Primeira etapa das análises de brancos de U e de Pb	32
4.1.2 - Segunda etapa das análises de brancos de U e de Pb	34
4.1.2 - Terceira etapa das análises de brancos de U e de Pb	34
4.2 - ABERTURA QUÍMICA.....	39
4.2.1 - Aliquotagem.....	42
4.3 - SEPARAÇÃO QUÍMICA DO CHUMBO E DO URÂNIO.....	42
4.4 - DEPÓSITOS USUAIS.....	48
4.5 - ESPECTROMETRIA DE MASSA.....	51
4.5.1 - Generalidades.....	51
4.5.2 - Fracionamento isotópico.....	54
4.5.3 - Padrões de chumbo e de urânio para análise em espectrometria de massa.....	58
5 - O COMPORTAMENTO DO U E DO Pb NOS DIVERSOS AMBIENTES GEOLÓGICOS.....	60
5.1 - URÂNIO.....	60
5.2 - CHUMBO.....	61

5.3 - COMPORTAMENTO EM PROCESSOS GEOLÓGICOS.....	62
5.3.1 - Comportamento Geoquímico de U-Th-Pb.....	63
5.3.2 - Fusão Parcial.....	64
5.3.3 - Metamorfismo De Alto Grau.....	65
5.3.4 - Remobilização Em Baixa Temperatura.....	66
5.4 - GEOCRONÔMETROS U-Th-Pb.....	66
5.4.1 - Idades isocrônicas U-Th-Pb.....	67
5.4.2 - Idades modelos Pb-Pb.....	69
5.5 - TEORES E ABUNDÂNCIAS DE U E DE Pb EM VÁRIOS TIPOS DE ROCHA.....	70
5.5.1 - Os teores atuais de U, Th e Pb no sistema manto- crosta.....	70
5.5.2 - O caráter isotópico de U, Th e Pb reservatórios DM, PREMA, HIMU e EM.....	71
5.5.3 - Características dos MORBs e dos OIBs.....	73
5.5.4 - Concentração de U, Th e Pb em diferentes rochas....	74
 6 - APLICAÇÃO DO MÉTODO DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA EM ROCHAS DA PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJÁS.....	77
6.1 - CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL DA PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJAS (PMC).....	77
6.2 - O GRANULITO PIUM.....	80
6.3 - GRANITÓIDES DA PMC.....	81
6.3.1 - O granodiorito Rio Maria.....	83
6.3.2 - O granito Musa.....	85
6.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
6.4.1 - Granulito Pium.....	87
6.4.2 - Granodiorito Rio Maria.....	90
6.4.3 - Granito Musa.....	92
 7 - CONCLUSÕES GERAIS.....	98
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1 - Amostras em evaporação no "clean box".

Figura 2 - Variação dos brancos de Pb (pg/ml) nos reagentes.

Figura 3 - Variação dos brancos de U (pg/ml) nos reagentes.

Figura 4 - Variação da contaminação de U (pg) introduzida pelas colunas de separação, durante o depósito e em todo o procedimento (total).

Figura 5 - Variação da contaminação de Pb (ng) introduzida pelas colunas de separação, durante o depósito e em todo o procedimento (total).

Figura 6 - Fluxograma da abertura química.

Figura 7 - Diagrama mostrando o coeficiente de distribuição (k_D) do Pb em HBr diluído em vários tipos de resina de troca aniônica, em função da molaridade, segundo Manton (1998).

Figura 8 - Coluna de separação cromatográfica.

Figura 9 - A Separação química do U e do Pb.

Figura 10 - Limpeza dos filamentos em degaseificador.

Figura 11 - Depósito em filamentos simples e duplos de rênio.

Figura 12 - Esquema ilustrativo da feição do setor magnético de um espectrômetro de massa, segundo Faul (1966).

Figura 13 - Espectrômetro de massa FINNIGAN MAT 262.

Figura 14 - Diagrama esquemático da energia potencial vs. a distancia interatômica para uma molécula hipotética feita de dois isótopos, baseado no modelo de um oscilador harmônico.

Figura 15 - Diagrama mostrando o efeito do fracionamento, durante o tempo, de uma análise isotópica de rubídio natural de uma amostra, segundo Eberhardt et al. (1964).

Figura 16 - Diagrama mostrando os diferentes reservatórios da crosta e do manto e a possível relação entre eles, baseado nas observações de geoquímica de isótopos, de Zindler & Hart (1986).

Figura 17 - Mapa geológico simplificado da Província Mineral de Carajás.

Figura 18 - Mapa geológico do Complexo Pium (área Catete) e localização das amostras estudadas, segundo Araújo e Maia (1991), (Adaptado de Rodrigues 1992).

Figura 19 - Mapa geológico da região de Rio Maria, mostrando o Granodiorito Rio Maria, O granito Musa e a localização das amostras estudadas (Adaptado de Medeiros 1987).

Figura 20 - Diagrama isocrônico $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ de amostras do Granulito Pium.

Figura 21 - Diagrama isocrônico $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ de amostras do Granodiorito Rio Maria.

Figura 22 - Diagrama isocrônico $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ de amostras do Granito Musa.

Figura 23 - Diagrama Zartman & Doe (1981) e o ambiente tectônico de acordo com as razões de Pb das amostras.

Figura 24 - Diagrama Zartman & Doe (1981) para as amostras, ampliando a zona de maior concentração e eliminando-se as amostras mais afastadas desta zona.

Figura 25 - Diagrama de evolução do Pb para o Granulito em dois estágios (3000 e 2850 Ma) e atual.

Figura 26 - Diagrama Zartman & Doe (1981) baseado nas razões de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

TABELAS

Tabela 1 - Teores de U e de Pb, média e razão U/Pb determinadas para os três corpos estudados.

Tabela 2 - Misturas para determinação da melhor mistura do padrão de ^{238}U com o traçador IPGG.

Tabela 3 - Características do padrão de U natural e do traçador IPGG e das suas misturas usadas no cálculo da concentração de U do padrão.

Tabela 4 - Massas do traçador "A" e do padrão de U natural, usadas nas misturas para cálculo de concentração de U do traçador "A".

Tabela 5 - Massas do traçador "A" e do padrão de U natural, após o teste, usadas nas misturas para cálculo de concentração de U do traçador "A".

Tabela 6 - Características do padrão de U natural e do traçador "A" e das misturas usadas no cálculo da concentração de U do traçador.

Tabela 7 - Características do padrão NBS 983 e do traçador IPGG e das suas misturas usadas no cálculo da concentração de Pb do padrão.

Tabela 8 - Características do padrão NBS 983 e do traçador "A" e das suas misturas usadas no cálculo da concentração de Pb do traçador.

Tabela 9 - Composição isotópica do Pb no traçador "A".

Tabela 10 - Concentração de U e de Pb nos padrões GH e BHVO-1.

Tabela 11 - Resultados das análises de "branco" de U e de Pb realizadas em setembro e dezembro de 1999.

Tabela 12 - Análise de "brancos" de Pb em 17/02/2000.

Tabela 13 - Análises dos brancos de U e de Pb em maio, junho e outubro de 2000.

Tabela 14 - Misturas entre o padrão de U natural e o traçador IPGG para a determinação da eficiência das colunas de separação.

Tabela 15 - Padrões de U e de Pb usados em espectrometria de massa.

Tabela 16 - Concentrações e razões isotópicas de U, Th e Pb no sistema manto-crosta, de Heaman & Ludden (1991).

Tabela 17 - Razões isotópicas de reservatórios da crosta e do manto (entre parênteses, os valores de algumas razões atuais), de Rollinson (1993).

Tabela 18 - Concentração de U-Th-Pb em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas de Faure 1977 e 1986.

Tabela 19 - Composição isotópica de Pb comuns em vários tipos de rochas, de Rollinson, 1993.

Tabela 20 - Composição mineralógica (%) das amostras do Granodiorito Rio Maria (Medeiros 1987 e Macambira 1992).

Tabela 21 - Composição mineralógica (%) das amostras do Granito Musa (Gastal 1987).

Tabela 22 - Razões isotópicas de Pb, das amostras do Granulito Pium (área Cateté).

Tabela 23 - Razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e desvios, das amostras do Granodiorito Rio Maria analisadas.

Tabela 24 - Razões isotópicas de Pb das amostras analisadas do Granito Musa.

Tabela 25 - Razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, para os três corpos estudados recalculadas para suas idades de formação.

RESUMO

Os teores de U e de Pb têm sido usados em diversos domínios da geologia, tais como a geocronologia e a geoquímica isotópica. O método de Diluição isotópica (DI) consiste em misturar uma quantidade conhecida da amostra (de composição natural) com uma quantidade de traçador (de composição artificial e fixa) e, a partir dos valores das razões isotópicas da mistura (medidas por espectrometria de massa), calcular a concentração da amostra. A implantação do método de determinação das concentrações de U e de Pb em rochas por DI no laboratório Pará-Iso envolveu as seguintes etapas: determinação das concentrações dos padrões de ^{238}U e de Pb NBS 983 (Curtin University, Austrália), usando o traçador IPGG (Instituto de Geologia e Geocronologia Pré-cambriana de S. Petesburgo, Rússia); a calibração do traçador misto U-Pb traçador A (UFPa) usando os padrões calibrados e a aplicação desse traçador para a determinação dos teores de U e de Pb em amostras de rochas. Para isso, a análise de "brancos" (de reagentes, de colunas, do procedimento químico, do depósito e total), medidas para redução da contaminação, determinação do rendimento das colunas de separação química, otimização de um procedimento químico para abertura, dissolução e separação química das amostras e o cálculo do fracionamento de massa para o U e o Pb no espectrômetro de massa Finnigan MAT 262 foram necessários. A calibração do traçador A começou pela calibração da solução padrão de Pb NBS983 usando o traçador IPGG, obtendo-se as concentrações de $[\text{}^{206}\text{Pb}]=23,261 \text{ nmol/g}$ e $[\text{Pb}]=5,2016 \text{ ppm}$. O teor de Pb no traçador A foi então calibrado com a solução NBS-983 obtendo-se composição isotópica de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}= 17,52$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 0,3140$ e $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}= 0,000096$ com desvios de 0,41% e

concentrações de $[^{208}\text{Pb}] = 3,924 \text{ nmol/g}$ e $[\text{Pb}] = 0,8165 \text{ ppm}$, com desvios de 0,55%. A determinação do teor de U no traçador A foi iniciada com a calibração da solução padrão de ^{238}U , com o traçador IPGG, sendo calculadas as seguintes concentrações: $[^{238}\text{U}] = 41,830 \text{ nmol/g}$ e $[\text{U}] = 10,029 \text{ ppm}$, o traçador A foi então calibrado através da solução padrão de ^{238}U , calculando-se $[^{235}\text{U}] = 9,175 \text{ nmol/g} \pm 0,17\%$ e $[\text{U}] = 2,1562 \text{ ppm} \pm 0,17\%$. Os "brancos" de laboratório foram reduzidos drasticamente por medidas tais como: maior número de destilações dos ácidos, instalação de um novo sistema de purificação de água e a otimização das metodologias de lavagens de materiais e manipulações. Para a separação utilizou-se microcolunas cromatográficas de troca aniônica, com resina AG Dowex 1x8 (100-200 mesh) Cl^- . Os rendimentos iniciais das colunas de separação foram calculados usando o traçador IPGG e as soluções padrões de U e de Pb, resultando um rendimento de 96,75% para o Pb e 12% para o U, o branco inicial das colunas foi de 357 pg de chumbo e 50 pg de urânio. O procedimento para separação do Pb utiliza o HBr 0,5 N para eluição da amostra e o HCl 6,2 N para a coleta do Pb. Para a separação do U a amostra foi eluída com HNO_3 7,5N e coletada com HNO_3 0,25N. As amostras foram separadas em duas alíquotas (de 40 mg) numa das quais adicionou-se o traçador A. O depósito das amostras para análise de Pb foi feito em filamento simples de Re, usando-se 1 μL da mistura de sílica gel com H_3PO_4 sobre o filamento e 1 μL de H_2O para aspirar a amostra, enquanto que para o U utilizou-se filamento duplo de Re e a amostra foi aspirada com 1 μL de H_2O . Ao serem analisados os padrões internacionais de rochas BHVO-1 e GH, foram obtidos resultados similares aos da literatura. Amostras de rocha total de três corpos da Província de Carajás foram

analisadas, obtendo-se pelo método de DI os teores indicados na tabela 1.

Tabela 1 - Teores de U e de Pb, média e razão U/Pb determinadas para os três corpos estudados.

CORPO	Granito Musa					Granodiorito Rio Maria					Granulito Pium				
Amostra	CR 106	CR 37	KM 32	KM1 29	KM 13	HRM 278	HRM 9	HRM 220	HRM 69	RM 31	176	166	177	175	179
U, ppm	2,03	11,77	2,99	14,60	5,91	2,93	4,94	0,98	1,86	6,11	0,41	1,16	0,57	0,28	0,63
Pb, ppm	10,48	25,47	15,19	19,90	27,31	20,1	13,9	8,54	9,828	16,7	12,8	22,3	13,5	11,6	11,5
U/Pb	0,194	0,462	0,197	0,734	0,216	0,146	0,355	0,115	0,189	0,37	0,03	0,05	0,04	0,02	0,06
Média de Pb	19,67 ppm					13,814 ppm					14,34 ppm				
Média de U	7,46 ppm					3,664 ppm					0,61 ppm				

Os resultados acima são similares aos valores médios de granitos, granodioritos e granulitos da literatura (Wedepohl, 1966). Diagramas baseados nas razões $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ forneceram idades similares às idades U-Pb (convencional e SHRIMP) obtidas em zircões desses corpos.

ABSTRACT

The U and Pb concentrations have been used in several domains of geology, such as geochronology and isotope geochemistry. The isotope Dilution method (ID) consists of mixing an amount of the sample (of natural composition) with a well-known amount of tracer (of artificial and fixed composition) to calculate the concentration of the sample from the values of the isotopic ratios of the mixture measured by mass spectrometry.

The development of the procedure for the determination of the U and Pb concentrations in rocks by ID at the Pará-Iso involved the following steps: determination of ^{238}U and Pb NBS983 standard concentrations (Curtin University, Australia) using IPGG tracer (Institute of Precambrian Geology and Geochronology of S. Petersburg, Russia); the calibration of mixed tracer ^{235}U - ^{208}Pb "A" (UFPa) using the gauged standards and the application of that tracer for the determination of the U and Pb contents in rock samples. For that purpose, the analysis of "blanks" (acids, columns, chemical procedure, loading and total procedure) was necessary to measure the contamination decrease, to determine the column efficiency during chemical separation, to optimize a chemical procedure for dissolution and chemical separation of the samples, and to calculate the mass fractionation factor for U and Pb in the Finnigan MAT 262 mass spectrometer. The calibration of "A" tracer began with the calibration of the standard of Pb NBS983 solution using tracer IPGG. Concentrations of $[^{206}\text{Pb}]=23,261\text{ nmol/g}$ and $[\text{Pb}]=5,2016\text{ ppm}$ have been obtained. The Pb content in the "A" tracer has been calibrated with the NBS-983 solution. An isotopic composition of $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17,52$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 0,3140$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} = 0,000096$ with deviation of 0,41% and concentrations of $[^{208}\text{Pb}]=3,924\text{ nmol/g}$ and $[\text{Pb}] = 0,8165\text{ ppm}$, with deviation of 0,55%, were obtained. The U concentration in the "A" tracer was

determined by the calibration of the ^{238}U standard solution, with IPGG tracer and the following concentrations: $[^{238}\text{U}] = 41,830 \text{ nmol/g}$ and $[\text{U}] = 10,029 \text{ ppm}$, were calculated. The “A” tracer calibration was performed with the ^{238}U standard solution and gave values of $9,175 \text{ nmol/g} \pm 0,17\%$ and $2,1562 \text{ ppm} \pm 0,17\%$ for $[^{235}\text{U}]$ and $[\text{U}]$, respectively. The laboratory “blanks” were drastically reduced by using the following procedure: larger number of acids distillation, installation of a new system of water purification and the improvement of the procedures for material cleaning and manipulations. Chemical separation was performed by ion exchange chromatographic separation using AG Dowex 1x8 (100-200 mesh) in micro-columns. The initial efficiencies of the ion exchange separation columns were calculated using the IPGG tracer and the U and Pb standard solutions, giving values of 96,75% for Pb and 12% for U. The initial “blank” of the columns was of 357 pg for lead and 50 pg for uranium. The Pb separation procedure used HBr 0,5 N for elution of the sample and HCl 6,2 N for the collection of Pb. For the separation of U the sample was eluted with HNO_3 7,5 N and collected with HNO_3 0,25 N. The samples were divided in two aliquots of 40 mg. One of them was mixed with “A” tracer. The sample loading for Pb analysis was done on a single filament of Re, using 1 μl of a mixture of silica-gel with H_3PO_4 and 1 μl of H_2O . For U, a double filament of Re was used and the sample was loaded with 1 μl of H_2O . The analyses of BHVO-1 and GH international rock standards yielded similar results reported in the literature. Whole rock samples of three bodies from the Carajás Province were analyzed. The concentrations obtained by ID method are indicated in Table 1.

Table 1 - U and Pb contents, U/Pb ratios and average values for the U and Pb concentrations in the three studied bodies.

BODY	Musa granite					Rio Maria granodiorite					Pium granulite				
Sample	CR 106	CR 37	KM 32	KM1 29	KM 13	HRM 278	HRM 9	HRM 220	HRM 69	RM 31	176	166	177	175	179
U, ppm	2.03	11.77	2.99	14.60	5.91	2.93	4.94	0.98	1.86	6.11	0.41	1.16	0.57	0.28	0.63
Pb, ppm	10.48	25.47	15.19	19.90	27.31	20.1	13.9	8.54	9.828	16.7	12.8	22.3	13.5	11.6	11.5
U/Pb	0.194	0.462	0.197	0.734	0.216	0.146	0.355	0.115	0.189	0.37	0.03	0.05	0.04	0.02	0.06
Pb Average	19.67 ppm					13.814 ppm					14.34 ppm				
U Average	7.46 ppm					3.664 ppm					0.61 ppm				

The above results are similar to the mean values of granites, granodiorites, and granulites presented by the literature (Wedepohl, 1966). Diagrams based on the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios furnished similar ages to the U-Pb conventional and SHRIMP ages obtained in zircons of those bodies.

1 - INTRODUÇÃO

Os teores de U e de Pb, bem como a razão U/Pb, têm sido usados em geologia, sobretudo em geocronologia e geoquímica isotópica, para fornecer importantes informações que têm permitido melhor compreensão de processos geológicos e a determinação precisa do momento (tempo geológico) em que ocorreram (Eicher, 1969). Idades de eventos magmáticos e metamorfismo, estudo de evolução crustal, determinação do ambiente geotectônico original e estudos de reservatórios, são exemplos da aplicabilidade dos teores de U e de Pb e suas razões isotópicas.

A determinação das razões isotópicas e dos teores de U e de Pb por Diluição Isotópica (DI), tanto em rochas (caso deste trabalho), como em zircões (e outros minerais acessórios) e sulfetos, é um dos objetivos principais, dado a importância científica, do Pará-Iso (Laboratório de Geologia Isotópica da UFPa).

Para a realização deste trabalho foram seguidas as seguintes etapas: adaptação dos equipamentos de laboratório e aquisição de novos (p.ex. Clean Box, capela de manipulação de amostras, recipientes de teflon, sistema Millipore de tratamento de água, dentre outros), otimização de uma metodologia para abertura química e separação química, análise por espectrometria de massa e tratamento de dados.

A aplicação inicial do método de DI deu-se em dois padrões internacionais de rocha, o BHVO-1 (basalto) e o GH (granito), o primeiro com teores baixos de U e de Pb e o segundo com teores elevados desses elementos. Amostras de rocha de três corpos, sendo um granítico, um granodiorítico e um granulítico, provenientes da Província Mineral de Carajás foram selecionadas para análise.

O Granito Musa, teoricamente com teores elevados de U e de Pb, o Granodiorito Rio Maria, com teores intermediários e o granulito Pium, com teores baixos, foram analisados (5 amostras de cada corpo) para conferir a precisão da metodologia em amostras com diferentes teores de U e de Pb.

A partir dos dados obtidos com a metodologia empregada, é possível dizer que a implantação da análise dos teores de U e de Pb em rochas por DI no Pará-Iso está concluída. Assim, outros objetivos dos membros do Pará-Iso, como a implantação da análise de minerais acessórios, em especial o zircão e sulfetos, tem grande probabilidade de ser implantada em curto prazo.

Essa dissertação está dividida em três partes principais:

No capítulo três, temos o conjunto de atividades realizadas com o objetivo de fazer a calibração do traçador misto ^{235}U - ^{208}Pb que foi utilizado na determinação dos teores de U e de Pb dos padrões internacionais de rochas e das amostras selecionadas de três corpos da Província Mineral de Carajás.

No capítulo quatro, são apresentados todos os procedimentos experimentais realizados para se fazer a redução dos "brancos" de laboratório, a abertura e separação química das amostras, o depósito nos filamentos e por fim a análise isotópica em espectrômetro de massa.

No capítulo seis, com o objetivo de testar a metodologia, tem-se aplicação das rotinas de análises implantada nas amostras selecionadas, no qual são apresentados os teores de U e de Pb, as razões isotópicas de interesse, as idades isocrônicas e também a localização nos ambientes geotectônicos pelo Diagrama de Zartman & Doe

(1981). Os demais capítulos apresentam o embasamento teórico e as conclusões extraídas desse estudo.

Os objetivos dessa dissertação foram implantar a determinação dos teores de U e de Pb, pelo método de Diluição Isotópica, em materiais geológicos, envolvendo a abertura de amostras, separação cromatográfica e análise espectrométrica e a calibração do traçador misto ^{235}U - ^{208}Pb ; e reduzir o "branco" de laboratório a níveis inferiores aos atuais, de cerca de 1 ng de chumbo na técnica de rocha total para poucas dezenas de pg, mantendo-se uma sistemática rigorosa de controle e redução da contaminação de chumbo.

2 - O MÉTODO DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA

O método de Diluição Isotópica (DI), que data de 1913 (Chastagner 1982), foi desenvolvido em estudos envolvendo chumbo e outros nuclídeos naturais. O método foi rotineiramente utilizado a partir de 1930, principalmente pelos bioquímicos, na determinação das concentrações de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e carbono em compostos orgânicos e depois para calcular coeficientes de reações químicas. O uso desse método para a determinação exclusiva das concentrações desses elementos era controlado pela Comissão de Energia Atômica dos EUA, a qual, só a partir de 1946, permitiu a produção e a liberação de traçadores (*spikes*) de outros elementos. Atualmente, existem traçadores de mais de 50 elementos. A utilização do método de DI, por espectrômetro de massa, em estudos nucleares e geológicos, a partir de 1949, deve-se a Reynolds, Inghram e outros. Suas técnicas tornaram o método de DI uma ferramenta extremamente prática e única em vários campos de aplicação analítica, entre os quais se inclui a geocronologia e a geoquímica isotópica (Kawashita & Torquato, 1991).

2.1 - PRINCÍPIOS

O método de DI é muito usado para a determinação de concentrações de elementos químicos por ser um método analítico de grande exatidão. Nesse método, a amostra contendo um elemento de composição isotópica natural é misturada com uma solução de um traçador do elemento de concentração e composição isotópica conhecidas, artificialmente enriquecido em um de seus isótopos. Quando quantidades conhecidas das duas soluções são misturadas, a

composição isotópica resultante (medida por espectrometria de massa) pode ser usada para calcular a concentração do elemento na solução da amostra. O elemento em questão precisa ter dois ou mais isótopos naturais, um dos quais pode ser enriquecido em um separador de massa para a fabricação do traçador. Porém, em alguns casos, um isótopo artificial de longa vida é usado com vantagens (Dickin, 1995), como no caso do ^{205}Pb . Os cálculos de concentração por DI encontram-se discutidos em vários trabalhos (Long, Boelrijk, Krogh & Hurley, Dodson, Gale, Russell e Cumming, *apud* Faure, 1986).

O método de DI é um processo analítico muito sensível que tem a particularidade única de, uma vez feita a mistura, qualquer alíquota ser representativa da mesma, e de alguns microgramas a picogramas serem suficientes para uma determinação quantitativa com precisão, geralmente melhor que 0,5% (Kawashita & Torquato, 1991).

Comparado com outros métodos analíticos, essas propriedades são muito vantajosas, sobretudo quando se trata de quantidades muito baixas (abaixo de 1ng) de amostra (Dickin, 1995).

Considerando que as análises espectrométricas não fornecem diretamente medidas quantitativas, a introdução desse método na análise de razões isotópicas permite obter informações sobre a abundância real de um ou mais isótopos de um composto químico ou elemento isolado (Kawashita & Torquato, 1991).

Para aplicação do método a composição isotópica do traçador precisa ser medida com exatidão por espectrometria de massa. Essa medida não pode ser corrigida do fracionamento de massa, porque não se tem um valor de uma razão isotópica conhecida para ser usada como referência para correção. Portanto, alguns longos testes são geralmente feitos, nos

finalmente produzir o traçador de ^{205}Pb com baixa concentração dos outros isótopos de Pb. Um preço acima de US\$ 2000.00 por micrograma foi cotado para esse traçador para custear o tempo de produção no ciclotron (Dickin, 1995). Tendo-se cuidado suficiente, soluções de traçadores podem ser calibradas, para uma desejável exatidão de 0,1% (Wasserburg et al., 1981).

2.2 - DESVIOS ANALÍTICOS

O erro na determinação da concentração de um certo elemento de uma amostra por DI é produto do:

- 1 - Erro na *concentração do traçador*, que pode ser minimizado através de calibrações periódicas usando-se soluções padrões.
- 2 - Erro na *composição isotópica do traçador*, que pode ser minimizado por análises periódicas das razões isotópicas em espectrômetro de massa.
- 3 - Erro na *leitura das razões isotópicas* - que se torna maior quando: (a) a composição isotópica da mistura fica próxima da composição da amostra (quando se tem uma alta concentração de amostra em relação a de traçador), ou quando, (b) a composição isotópica na mistura fica próxima da composição do traçador (quando se tem uma concentração baixa de amostra em relação a de traçador). Esse erro, portanto, pode ser minimizado pelo uso de uma mistura na qual se reduza ao máximo possível a margem de erro, mistura essa previsível através de cálculos teóricos. Normalmente deve-se trabalhar com uma razão amostra/traçador próxima de um, em outras palavras, com uma quantidade em massa de amostra igual a quantidade em massa de traçador, salvo em alguns casos, nos quais essa regra não é interessante do ponto de vista analítico ou econômico.

Na verdade, a composição isotópica ideal da mistura é aquela intermediária entre a composição natural (da amostra) e a do traçador. Entretanto, a melhor precisão normalmente requerida na análise por DI é um por mil (0,1%), a qual é duas ordens de magnitude pior que a precisão normalmente requerida para a medida das razões isotópicas do Sr e Nd. Como resultado, em circunstâncias normais, misturas

significativas não ideais de traçador-amostra podem ser toleradas (Dickin, 1995).

Uma maneira de se obter a proporção da melhor mistura amostra/traçador pode ser com as curvas, construídas a partir de valores do traçador "A" (^{235}U - ^{208}Pb), no Pará-Iso. Para a construção dessas curvas, uma simulação de várias misturas, com os respectivos cálculos dos erros, levando em conta as precisões dos espectrômetros de massa, foram feitas usando-se um programa de computador, o MELPRO, (melhor proporção) usual no Pará-Iso. As curvas para o U e o Pb mostram que numa mistura 1:1, o menor erro ocorre quando se trabalha na faixa de 0 a 1 ppm de U e Pb na amostra.

No geral, para ficar na faixa de baixo erro analítico, a proporção da mistura amostra-traçador deve ser ajustada conforme a concentração esperada na amostra. Portanto, por exemplo, se tem-se uma amostra com uma concentração de Pb ou de U acima de 50 ppm, deve-se diluir a amostra no traçador para que a concentração da amostra fique teoricamente na faixa de menor erro. Como a faixa de menor erro, de acordo com as curvas, está entre 0 e 1 ppm, deve-se diluir a amostra cinquenta vezes, e a melhor mistura terá a proporção de 1 parte de amostra para 50 partes de traçador. Se quer-se analisar, por exemplo, 50 mg de amostra, deve-se usar 50x50 mg de traçador (2,5 g) para que a mistura seja ideal.

Muitas vezes, quando a melhor mistura requer uma quantidade de traçador muito grande, torna-se inviável fazer a melhor mistura, pelo custo do traçador, sendo mais vantajoso utilizar um traçador mais adequado para a determinação.

4 - Erro de *pesagem*, que pode ser minimizado com o uso de material padrão não higroscópico e balanças de alta precisão corretamente calibradas. Outras medidas podem ser tomadas, ao

como reduzir o efeito da evaporação das soluções de traçador durante a pesagem. Aconselha-se o uso de luvas e manusear com cuidado todos os materiais envolvidos na pesagem (recipientes, amostra, traçador, ponteiros etc.) para evitar agregação de massa de outras fontes (poeira p. ex) à massa dos materiais que estão sendo pesados.

O uso de traçadores mistos (p. ex. Sm-Nd, Rb-Sr e U-Pb) elimina erros sistemáticos de pesagem nas análises das razões de teores desses elementos nas amostras. O resultado é uma análise por DI com precisão acima de 1% e até de 0,1%, se necessário.

5 - *Erro devido à homogeneização incompleta entre a amostra e o traçador*, o qual pode ser minimizado por uma prévia centrifugação da solução da amostra para verificar a existência de algum material não dissolvido. Quando necessário pode-se também repetir os passos de abertura, até a dissolução total da amostra.

2.3 - VANTAGENS DO MÉTODO

Segundo Kawashita & Torquato (1991), as principais vantagens do método de DI são:

- 1 - O método é absoluto e não requer calibração com amostras de concentração conhecida (padrões). É necessário, no entanto, uma calibração periódica do traçador com um padrão químico de qualidade;
- 2 - Se a concentração do traçador for calibrada por mistura com o padrão, usando-se o mesmo espectrômetro de massa que será utilizado nas medidas das misturas com as amostras, a discriminação do aparelho será anulada já que poderá ser considerada equivalente nas duas análises;

3 - Uma vez que o método envolve apenas razões isotópicas, vários espectrômetros de massa podem ser usados, desde que adequados para essas análises. Para muitos elementos, a sensibilidade é da ordem de 10^{-12} g enquanto que para outros elementos, como o K, Cs e o Rb, é de 10^{-14} g. A limitação desse método não é devida ao espectrômetro mas sim, à contaminação;

4 - Se o traçador tiver composição isotópica bastante diferente da composição isotópica natural, a exatidão da análise será boa para uma grande faixa de concentração do elemento natural, podendo variar numa diluição de 10 até 10000 partes, de acordo com o elemento.

2.4 - PROCEDIMENTOS

Segundo Kawashita & Torquato (1991), os principais procedimentos do método são:

- 1 - Uma porção da amostra a ser analisada é dissolvida num solvente apropriado;
- 2 - Uma quantidade conhecida de um traçador isotópico do elemento de interesse é misturada ao produto da etapa 1;
- 3 - A mistura (amostra + traçador) é homogeneizada;
- 4 - Faz-se a extração química do elemento desejado tendo os cuidados necessários para evitar isóbaros de outros elementos ou compostos, que possam interferir nos resultados reais;
- 5 - Determina-se, com um espectrômetro de massa, as razões isotópicas do elemento em estudo na mistura. A partir dessas razões isotópicas é possível determinar, através de cálculos, a concentração do elemento na amostra, como é mostrado mais adiante.

Matematicamente, o método é muito simples quando se trabalha exclusivamente com elementos com monoisótopos.

Admitindo-se, por exemplo, que o elemento A_1 de uma amostra natural (N) seja misturado ao traçador A_2 e que a quantidade de A_1 é desconhecida e de valor X ; que Y represente a quantidade conhecida do traçador (t). A razão da mistura (M) dos isótopos $(A_1/A_2)_M$, medida no espectrômetro, vai permitir imediatamente o conhecimento da quantidade X de A_1 , através da equação:

$$X=Y(A_1/A_2)_M \quad (1)$$

O mais comum, no entanto, e o que quase sempre acontece em geocronologia (o tório é uma exceção), é a presença de elementos poliisotópicos. Nesse caso, o grau de complexidade da equação aumenta à medida que o número de isótopos também aumenta.

Dalrymple & Lamphere (*apud* Kawashita & Torquato 1991) apresentam a seguinte equação para o cálculo de um elemento com dois isótopos naturais, A_1 e A_2 :

$$(A_1/A_2)_M = \frac{X(A_1/A_2)_N[1+(A_1/A_2)_t] + Y(A_1/A_2)_t[1+(A_1/A_2)_N]}{X[1+(A_1/A_2)_t] + Y[1+(A_1/A_2)_N]} \quad (2)$$

onde o valor X (átomos do elemento A na amostra) será dado pela equação:

$$X = \frac{Y[1+(A_1/A_2)_N][(A_1/A_2)_t - (A_1/A_2)_M]}{[1+(A_1/A_2)_t][(A_1/A_2)_M - (A_1/A_2)_N]} \quad (3)$$

Onde, relembrando:

$(A_1/A_2)_N$ = composição isotópica amostra (natural);

$(A_1/A_2)_t$ = composição isotópica do traçador;

$(A_1/A_2)_M$ = composição isotópica da mistura;

X = átomos do elemento A na amostra; e

Y = átomos do elemento A no traçador

Em regra geral, a equação anterior pode ser usada mesmo quando o número de isótopos for superior a dois. Nesse caso A_1 e A_2 serão escolhidos entre os vários isótopos de modo a satisfazer as necessidades da análise.

Nas equações anteriores, vê-se, com exclusão da massa do elemento traçador, que o resultado depende exclusivamente da razão isotópica medida, isto é, não depende de uma perda eventual da solução mistura. Qualquer que seja a alíquota analisada, ela terá sempre a mesma razão isotópica, salvo nos casos em que houver contaminação, homogeneidade incompleta ou quando as características físicas do espectrômetro de massa, onde se mediram as misturas e calibraram os traçadores, forem diferentes.

3 - CALIBRAÇÃO DO TRAÇADOR "A" ^{235}U - ^{208}Pb

3.1 - PREPARAÇÃO E CALIBRAÇÃO DE TRAÇADORES

A pureza do traçador é de capital importância nesse estágio. A quantidade de traçador envolvido na análise por DI é muito pequena, não só por causa do seu elevado preço, mas também pela sua reduzida disponibilidade no mercado. Além disso, a quantidade de amostra é pequena e para manter-se a razão amostra/traçador ideal, a quantidade de traçador deve também ser pequena.

Kawashita & Torquato (1991), listam alguns procedimentos para a preparação e calibração de traçadores. No caso de sais, a técnica mais simples, mas não a ideal, para preparar a solução traçadora é a de dissolver uma quantidade conhecida (em peso) do isótopo traçador num volume conhecido de água ou de outra solução. Esse processo não é recomendado por três razões:

1. Exige quantidades, para um bom preparo, da ordem de 50 mg de traçador;
2. O resultado depende da pureza química do elemento traçador;
3. A pureza da solução pode influenciar fortemente a técnica, pois os valores das concentrações devem ser determinados com exatidão para evitar erros nos cálculos da DI.

Assim, uma outra técnica mais minuciosa é usada para a preparação do traçador de acordo com os seguintes passos:

1. Dissolve-se cerca de 1 mg do traçador num volume de água destilada adequado para se obter a concentração desejada;

2. Prepara-se uma solução padrão (*shelf*) de uma amostra quimicamente pura, de composição isotópica normal, ou seja, não alterada, através da dissolução de cerca de um grama de material numa quantidade de água 1000 vezes maior que a usada na etapa anterior;
3. Combina-se alíquotas iguais dessas soluções e mede-se a sua composição isotópica. De posse do resultado da análise, calcula-se a concentração do traçador.

As vantagens dessa técnica são as seguintes:

1. A quantidade de traçador a ser usada é muito pequena;
2. Ela é independente da pureza química do traçador;
3. O fator de discriminação de massa que vai afetar o passo 3 pode ser mais tarde cancelado, se a análise por DI for feita no mesmo aparelho.

Neste trabalho realizou-se a calibração de soluções padrões de U e de Pb com o traçador IPGG e a calibração dos teores e composições isotópicas de U e de Pb do traçador "A" (o qual foi preparado diluído em HNO_3 diluído) usando as soluções padrões NBS 983 e U natural. As etapas desenvolvidas são mostradas a seguir.

3.2 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE URÂNIO

Dentro dessa etapa determinou-se a concentração e a composição isotópica de U do traçador "A". Inicialmente calibrou-se a solução padrão de U natural (preparada pelo professor R. Pidgeon da Curtin University, Austrália) com o traçador IPGG (preparado no Instituto de Geologia e Geocronologia Pré-cambriana, S. Petesburgo, Rússia), para usá-la como padrão para a calibração do traçador "A".

Primeiramente confirmou-se a composição isotópica do urânio no traçador IPGG através da análise de 0,01342 g desse traçador. O valor da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ encontrado foi de 20000, valor esse igual ao determinado na universidade russa.

Em seguida, determinou-se a melhor proporção de uma mistura entre a solução padrão de U natural e o traçador IPGG, a ser usada em uma análise quantitativa do U total do padrão de U natural, através da análise das misturas indicadas na Tabela 2:

Tabela 2 - Misturas para determinação da melhor mistura do padrão de U natural com o traçador IPGG

Traçador IPGG (g)	Solução de U natural (g)
0,10037	0,98066
0,04718	0,02125
0,06735	0,11362

A mistura que ofereceu menor erro foi determinada como sendo 0,1 g de traçador IPGG e 0,29 g de solução padrão de U natural. Procedeu-se, então, as análises indicadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Características do padrão de U natural e do traçador IPGG e das suas misturas usadas no cálculo da concentração de U do padrão.

Traçador IPGG			Padrão de U natural			Mistura
Massa (g)	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	^{235}U , nmol/g	Massa (g)	U natural, nmol/g	U, ppm	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$
0,04718	20000	11,8895	0,02125	41,8374311	10,134	0,638186
0,06736	20000	11,8895	0,11363	41,1660939	9,975	0,178462
0,10037	20000	11,8895	0,02939	41,7111505	10,103	0,980659
0,10886	20000	11,8895	0,03323	41,2730954	9,997	0,950908
0,09395	20000	11,8895	0,02811	40,9265073	9,913	0,978150
0,10432	20000	11,8895	0,03263	41,1242945	9,961	0,934173
			Médias ►	41,926	10,065	

A concentração média calculada para a solução de U natural, eliminando-se os valores das últimas duas linhas pois tiveram grande desvio e fazendo-se a correção do fracionamento de massa, foi de 41,926 nmol/g de U natural e de 10,065 ppm de U, com desvio de 0,41 %, (2 sigmas internos).

Para realizar a calibração do traçador "A", primeiramente determinou-se a melhor mistura do traçador com a solução de U natural. Foram feitos os testes de mistura indicados na Tabela 4.

Tabela 4 - Massas do traçador "A" e do padrão de U natural usadas nas misturas para cálculo de concentração de U do traçador "A".

Traçador "A" (g)	Solução padrão de U natural (g)
0,02909	0,51716
0,03016	0,19979
0,02289	1,01060

A melhor proporção encontrada foi a mistura de 0,043 g da solução de U natural para 0,23 g do traçador "A". Para se obter uma média das análises, de modo a se ter confiabilidade no resultado, foram realizadas, obedecendo a mesma proporção, as misturas indicadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Massas do traçador "A" e do padrão de U natural, após o teste, usadas nas misturas para cálculo de concentração de U do traçador "A".

(continua)

Traçador "A" (g)	Solução padrão de U natural (g)
0,23513	0,04242
0,23405	0,04627
0,23231	0,04863
0,23354	0,04385
0,23622	0,04814
0,23514	0,04903

(conclusão)

Traçador "A" (g)	Solução padrão de U natural (g)
0,23250	0,04300
0,23421	0,04356
0,23744	0,04286
0,24818	0,04279
0,23819	0,04485
0,21888	0,04726

Também foi analisado inicialmente 0,05490 g do traçador "A" no espectrômetro de massa FINNIGAN MAT 262, para a determinação da composição isotópica de U. Em seguida, três alíquotas de 100 microlitros foram analisadas no espectrômetro de massa VG ISOMASS 54E, e mais três alíquotas de 100 microlitros no espectrômetro de massa FINNIGAN MAT 262, com a finalidade de determinar a composição isotópica do U nesse traçador.

Tabela 6 - Características do padrão de U natural e do traçador "A" e das suas misturas usadas no cálculo da concentração de U do traçador.

Padrão de ^{238}U , nmol/g			Traçador "A"			Mistura
Massa (g)	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	U natural nmol/g	Massa (g)	^{235}U , nmol/g	U, ppm	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$
0,02909	7766,768529	41,9260455	0,51773	7,0007007	1,646647	0,016651
0,03016	7766,768529	41,9260455	0,19979	9,3871415	2,205978	0,041051
0,10566	7766,768529	41,9260455	0,05576	8,9595941	2,105505	0,412172
0,23421	7766,768529	41,9260455	0,04356	9,3648271	2,200734	1,208039
0,23744	7766,768529	41,9260455	0,04286	9,3102473	2,187908	1,237265
0,24815	7766,768529	41,9260455	0,04279	9,2309494	2,169273	1,283875
0,23897	7766,768529	41,9260455	0,04485	9,2244813	2,167753	1,179375
0,21888	7766,768529	41,9260455	0,04726	10,767153	2,530281	1,196473
			Médias ►	9,175	2,156	

A concentração média calculada (eliminando-se os valores da primeira e última linha, pois tiveram grande desvio), para o traçador A foi de 9,175 nmol/g de ^{235}U e de 2,1562 ppm de U, com erro de 0,17%, a 2 sigmas internos.

3.3 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CHUMBO

Nessa etapa determinou-se a concentração e a composição isotópica de Pb do traçador "A". Inicialmente calibrou-se a solução padrão de chumbo NBS983 (preparada pelo professor R. Pidgeon na Curtin University, Austrália) com o traçador IPGG preparado na Universidade de S. Petesburgo, Rússia), para usá-la como padrão para a calibração do traçador "A".

A melhor mistura entre a solução padrão de Pb, NBS983, e o traçador IPGG, foi mantida, por conveniência, em 0,1 g de IPGG para 0,29 g de NBS 983.

Tabela 7 - Características do padrão NBS 983 e do traçador IPGG e das suas misturas usadas no cálculo da concentração de Pb do padrão.

Traçador IPGG			Padrão NBS 983			Mistura
Massa (g)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	^{208}Pb , nmol/g	Massa (g)	^{206}Pb , nmol/g	Pb, ppm	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
0,03560	230,3245	3,63072	0,02093	23,35	5,22	0,277739
0,03537	230,3245	3,63072	0,02127	22,82	5,10	0,277847
0,03625	230,3245	3,63072	0,02058	22,87	5,11	0,2929455
0,02986	230,3245	3,63072	0,02169	23,03	5,15	0,230439
0,02081	230,3245	3,63072	0,02178	23,21	5,19	0,16298
0,02709	230,3245	3,63072	0,02192	22,96	5,14	0,208843
0,03412	230,3245	3,63072	0,02136	23,18	5,18	0,263483
0,05119	230,3245	3,63072	0,022	23,96	5,36	0,365692
0,02865	230,3245	3,63072	0,02168	22,78	5,09	0,224067
0,02955	230,3245	3,63072	0,01996	22,84	5,11	0,248654
0,03034	230,3245	3,63072	0,02038	23,54	5,26	0,242956
0,02884	230,3245	3,63072	0,02016	24,11	5,39	0,2288735
0,03103	230,3245	3,63072	0,02105	23,95	5,35	0,236888
0,03252	230,3245	3,63072	0,02106	23,40	5,23	0,252961
0,0345	230,3245	3,63072	0,02096	23,14	5,17	0,2715901
			Médias ►	23,261	5,202	

A concentração média calculada para a solução padrão de Pb NBS983 foi de 23,261 nmol/g de ^{206}Pb e de 5,2016 ppm de Pb, com erro de 0,13%, a 2 sigmas.

A melhor mistura utilizada foi 0,02 g da solução padrão NBS983 com 0,035 g do traçador "A", sendo feitas as análises indicadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Características do padrão NBS 983 e do traçador "A" e das suas misturas usadas no cálculo da concentração de Pb do traçador.

Padrão NBS 983			Traçador "A"			Mistura
Massa (g)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	^{206}Pb , nmol/g	Massa (g)	^{208}Pb , nmol/g	Pb, ppm	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
0,01893	10417	23,261	0,03991	3,939	0,820	0,370646
0,02119	10417	23,261	0,04383	3,951	0,822	0,364913
0,02216	10417	23,261	0,04153	4,005	0,833	0,336319
0,02153	10417	23,261	0,04379	3,955	0,823	0,359409
0,02105	10417	23,261	0,04288	4,003	0,833	0,364146
0,02125	10417	23,261	0,04135	3,909	0,813	0,340639
0,01432	10417	23,261	0,0309	3,932	0,818	0,378331
0,02092	10417	23,261	0,03215	3,972	0,826	0,276014
0,02005	10417	23,261	0,03306	3,977	0,827	0,295532
0,02033	10417	23,261	0,03232	3,967	0,825	0,284733
			Médias ►	3,924	0,817	

As concentrações médias calculadas para o traçador "A", usando-se os valores com desvios inferiores a 0,55%, foram de 3,924 nmol/g de ^{208}Pb e de 0,817 ppm de Pb, com erro de 0,55 %, 2 sigmas internos.

Para a determinação da composição isotópica do Pb foram analisadas no espectrômetro de massa FINNIGAN MAT 262 inicialmente 0,05490 g do traçador "A" e em seguida três alíquotas de 100 microlitros, no espectrômetro de massas VG ISOMASS. Depois, mais três alíquotas de 100 microlitros no espectrômetro de massa FINNIGAN MAT 262.

Tabela 9 - Composições isotópicas do Pb no traçador "A"

$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	^{208}Pb , nmol/g
18,2	0,29270	0,000088	3,924
17,9	0,29627	0,000089	
18,5	0,330855	0,000103	
18,5	0,308898	0,000094	
16,7	0,353592	0,000112	
16	0,317135	0,000098	

A composição isotópica média do chumbo no traçador "A" foi: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17,52$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 0,3140$ e $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} = 0,000096$, com desvio de 0,41%, a 2 sigmas internos.

Os erros analíticos obtidos tanto para o U quanto para o Pb, todos abaixo de 0,5%, permitiram concluir que o traçador "A" foi calibrado com êxito, oferecendo confiabilidade para os cálculos necessários à determinação das concentrações das rochas a serem analisadas.

3.4 - ANÁLISE DOS PADRÕES DE ROCHAS GH E BHVO-1

Para testar a eficiência do traçador "A" na determinação das concentrações de U e de Pb em rochas foram analisados os padrões internacionais de rochas BHVO-1 (basalto) e GH (granito). O primeiro, possui valores menores de U e de Pb e o segundo possui valores elevados desses elementos (Tab.10). Os valores das concentrações desses padrões foram determinados e comparados com valores de Govindaraju (1989). Os tratamentos químicos realizados nesses padrões foram os mesmos que serão indicados no capítulo 5.

Para analisar o padrão BHVO-1 procedeu-se a mistura de 11,55275 g, desse padrão com 0,02452 g do traçador "A" e, a seguir 18,00291 g para 0,10429 g.

Para analisar o padrão GH procedeu-se a mistura de 17,60893 g, desse padrão com 0,044000 g do traçador "A" e, a seguir 17,71298 g para 0,10110 g.

Os resultados obtidos podem ser visualizados na tabela 10, onde temos a comparação com os valores da literatura. Os valores determinados pela metodologia desenvolvida, por serem similares aos da literatura, permitiram concluir que o traçador A bem como as metodologias empregadas são eficazes para a determinação precisa das concentrações de U e de Pb em rochas.

Tabela 10 – Concentrações de U e de Pb nos padrões GH e BHVO-1

Resultado	Valores de Govindaraju, 1989		Analisados por DI	
	BHVO-1	GH	BHVO-1	GH
PADRÃO				
U, ppm	0,4	18	$0,405 \pm 0,001$	$17,698 \pm 0,001$
Pb, ppm	2,6	45	$2,490 \pm 0,002$	$45,816 \pm 0,001$

Os valores determinados pela metodologia desenvolvida, por serem similares aos da literatura, permitiram concluir que o traçador A bem como a metodologia empregada são eficazes para a determinação precisa das concentrações de U e de Pb em rochas.

4 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesse capítulo será descrito todos os aspectos dos procedimentos experimentais utilizados para a implantação da rotina de análise do método de DI. Primeiramente realizou-se um controle da poluição de U e de Pb através da análise dos "brancos" e das medidas utilizadas para a redução desses "brancos". A seguir ocorreram testes até a determinação de uma metodologia de abertura e separação química e, por fim, fez-se testes para otimizar a metodologia de análise por espectrometria de massas.

Contribuições de contaminação do meio ambiente podem ser introduzidas durante os procedimentos laboratoriais, que podem ser determinadas pela análise do "branco total". Essa análise é feita tratando-se uma amostra virtual em todo o procedimento químico, ou seja, um béquer somente com traçador é submetido a todas as etapas, permitindo que a contaminação introduzida seja medida por DI.

Os "brancos" precisam ser minimizados para todos os procedimentos químicos, mas contínuos esforços são necessários para limitar a contaminação de Pb a uma quantidade adequada. Para isso, altas concentrações do elemento de interesse no ambiente comparado com as concentrações de rochas normais, devem ser evitadas.

O mínimo de precaução requerida de um laboratório para se obter baixos "brancos" pode ser obtido operando-se em ambiente com sistema de ar filtrado e pressão positiva, dispor-se de sub-boilers para a destilação de todos os

reagentes, em quartzo ou em PFE (esse último obrigatório, no caso do HF), e evaporar-se todas as amostras sob ar filtrado. Para amostras de rocha-total, os "brancos" aceitáveis não podem ser maiores que 1 ou 2 nanogramas (ng) de Pb de "branco" de química total. Isto é necessário porque as amostras que são analisadas, na maioria das vezes, contêm menos que 1 micrograma de Pb. Em análises de amostra muito pobre em Pb (por ex. zircão) os "brancos" precisam ser de poucos picogramas, pois a massa da amostra pode pesar 1 ng, (Roddick et al., 1987). Entretanto o zircão pode ser muito rico em U e Pb, em relação a rochas graníticas. O que é importante nesse caso é o volume da amostra. Por essa razão em alguns laboratórios se analisam centenas de mg de zircão.

4.1 - DETERMINAÇÃO DOS "BRANCOS" DE LABORATÓRIO E AS MEDIDAS PARA REDUÇÃO

Denomina-se "branco", ao acréscimo na concentração original da amostra do elemento analisado (U ou Pb) devido à contribuições provenientes de diversas fontes durante a análise. As principais fontes de contaminação podem ser a atmosfera, os próprios operadores, os materiais utilizados e os reagentes envolvidos nos tratamentos químicos. Portanto, um laboratório que faz análise por DI, precisa controlar e reduzir as fontes de contaminação a fim de que os "brancos" sejam baixos o suficiente para que a análise seja confiável.

A fim de controlar os níveis de contaminação no laboratório químico, foram feitas análises dos "brancos" dos reagentes, das colunas de separação química, do depósito e do procedimento químico total.

As principais medidas que permitiram a redução dos "brancos" de laboratório foram:

- 1 - O uso de novos recipientes para as manipulações químicas;
- 2 - A otimização da metodologia de lavagem dos recipientes;
- 3 - O aumento do número de destilações dos ácidos e água;
- 4 - A instalação do sistema Millipore de tratamento de água;
- 5 - A evaporação das amostras no "clean box" (caixa ultralimpa de PVC com fluxo contínuo de ar filtrado, figura 1);
- 6 - A otimização da metodologia de lavagem das resinas de troca aniônica, das colunas de separação e das ponteiros utilizadas.

Ao longo do período analítico desta dissertação vários conjuntos de medidas de "brancos" foram realizadas. As análises foram procedidas nos espectrômetros de massa do Pará-Iso: VG Isomass 54E (monocoletor Faraday ou Daly) e Finnigan MAT 262 (7 coletores Faraday e 1 contador de íons). A escolha do aparelho foi em função da disponibilidade.

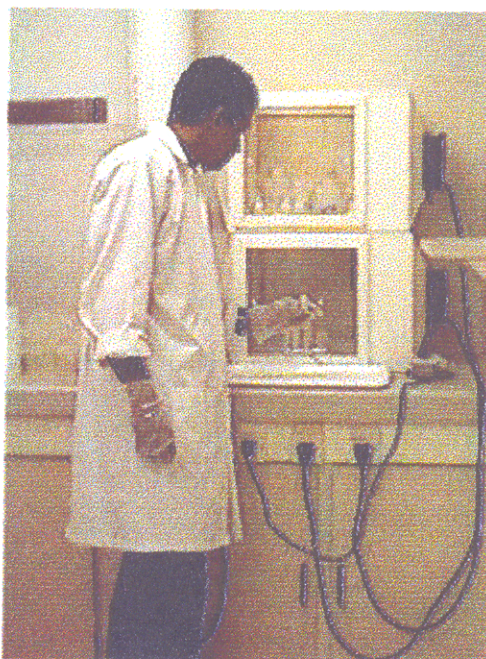


Figura 1 - Amostras em evaporação no "clean box" para realizar a abertura química com poluição reduzida

4.1.1 - Primeira etapa da análise dos brancos de U e de Pb

O "branco" de depósito de Pb foi feito a partir de 1 microlitro de traçador IPGG e 1 microlitro da mistura de SiO_2 -gel com H_3PO_4 (0,125 N) no espectrômetro VG Isomass 54E e calculado como 3 pg.

O "branco" de depósito de U foi feito a partir de 1 microlitro de traçador IPGG e 1 microlitro da água, no espectrômetro Finnigan MAT-262 e calculado como 0,5 pg.

A alíquota analisada para cada reagente (ácidos ou água) foi de 10 ml. As análises foram realizadas no espectrômetro de massa VG Isomass 54E, para a medida do Pb e do U; o U foi medido na forma de óxido (UO_2) em filamentos simples de rênio. O Pb foi determinado na forma de elemento em filamentos simples de rênio. A composição Isotópica do Pb nos "brancos" foi considerada como a do chumbo comum.

O espectrômetro de massa Finnigan MAT-262, também foi usado para as medidas do Pb e do U (23/12/1999); o U foi medido como óxido (UO_2) em filamentos simples de rênio e como metal em filamentos duplos de rênio. O Pb foi analisado em filamentos simples, a composição isotópica do Pb nos "brancos" também foi considerada como a do chumbo comum.

Os "brancos" de Pb dos reagentes foram corrigidos com o valor do acréscimo devido ao "branco" de depósito. Os "brancos" de U não foram corrigidos.

Tabela 11 - Resultados das análises de "brancos" de U e de Pb realizadas em setembro e dezembro de 1999

Reagente		Pb		U	
Tipo	Massa (g)	Massa (ng)	Concent. (ppb)	Massa (ng)	Conc. (ppb)
$\text{H}_2\text{O}^{****}$	9,87882	0,304	0,0308	0,0015	0,00015
$\text{HCl}^{***}_{6,25\text{ N}}$	10,90049	0,287	0,0263	0,0012	0,00011
$\text{HF}^{***}_{\text{conc.}}$	11,58352	0,265	0,0228	0,0007	0,00006
$\text{HNO}_3^{**}_{\text{conc.}}$	13,74068	0,363	0,0264	0,0005	0,00004
$\text{HBr}^{**}_{8,4\text{ N}}$	14,66547	1,460	0,0995	0,0022	0,00015

Procedimentos realizados para purificação dos reagentes:

- 1 - H_2O -destilada 3 vezes (uma vez em pyrex e duas vezes em quartzo) em destilador de ebulição, 1 vez destilada em destilador de evaporação (sub-boiler de quartzo);
- 2 - HCl -destilado 2 vezes em destilador de evaporação (sub-boiler), 1 vez destilado em garrafas de teflon.
- 3 - HF -destilado 3 vezes em garrafas de teflon;
- 4 - HNO_3 -destilado 2 vezes em destilador de evaporação;
- 5 - HBr - 2 vezes destilado em destilador de evaporação.

4.1.2 - Segunda etapa da análise dos "brancos" de Pb

O "branco" de depósito de Pb foi feito a partir de 1 microlitro de traçador IPGG e 1 microlitro da mistura do SiO₂-gel com H₃PO₄, no espectrômetro Finnigan MAT-262 e calculado como 9 pg.

A alíquota analisada dessa vez para cada reagente (ácidos ou água) foi de 5 ml.

Os "brancos" de Pb dos reagentes foram corrigidos com o valor do acréscimo devido ao branco de depósito.

Tabela 12 - Análises de "brancos" de Pb em 17/02/2000

Reagente		Pb	
Tipo	Massa (g)	Massa (ng)	Concent.(ppb)
H ₂ O****	5,00881	0,245	0,0489
HCl*** _{6.25 N}	5,51761	0,278	0,0505
HF*** _{conc.}	5,71125	0,138	0,0241
HNO ₃ ** _{conc.}	6,83625	0,433	0,0631
HBr** _{8.4N}	7,29759	0,767	0,1051

Os procedimentos utilizados para a purificação dos reagentes foram os mesmos da vez passada. Devido o urânio não apresentar teores muito elevados nas análises anteriores, não se realizou a análise dos teores desse elemento dessa vez.

4.1.3 - Terceira etapa da análise de "brancos" de U e de Pb

O "branco" de depósito de Pb foi feito a partir de 1 microlitro de traçador IPGG e 1 microlitro da mistura do SiO₂-gel com o H₃PO₄ no espectrômetro Finnigan MAT-262 e calculado como 3 pg.

O "branco" de depósito de U foi feito a partir de 1 microlitro de traçador IPGG e 1 microlitro da água, no espectrômetro Finnigan MAT-262 e menor que 0,1 pg (não

detectado). A alíquota analisada dessa vez para cada reagente, foi de cerca de 10 ml dos reagentes, exceto para o HF e H₂O Millipore que foi de cerca de 5 ml. O "branco" da H₂O purificada pelo sistema Millipore foi analisado em 13/06/2000.

Os procedimentos utilizados para a purificação dos reagentes foram:

- 1 - H₂O Millipore - destilada 1 vez no destilador de ebulição e passada 1 no sistema Millipore.
- 2 - H₂O**** - destilada 3 vezes em destilador de ebulição, 1 vez destilada em destilador de evaporação.
- 3 - HCl -destilada 2 vezes em destilador de evaporação, 1 vez destilado em garrafas de teflon.
- 4 - HF - destilado 3 vezes em garrafas de teflon.
- 5 - HNO₃ -destilado 2 vezes em destilador de evaporação.
- 6 - HBr -destilado 2 vezes em destilador de evaporação.

A seguir são apresentados os últimos resultados das análises de "brancos" realizadas durante o período desta dissertação.

Tabela 13 - Análise dos brancos de U e de Pb em maio, junho, e outubro de 2000.

Reagente		Pb		U	
Tipo	Massa (g)	Massa (ng)	Concent.(ppb)	Massa (ng)	Conc. (ppt)
H ₂ O****	10,052	0,526	0,0523	4,912	0,488
HCl*** _{6.25 N}	10,8485	0,072	0,0066	0,038	0,004
H ₂ O****	9,93501	0,226	0,0242	0,000	<0,001
H ₂ O milipore	4,85337	0,006	0,0012	0,821	0,169
HCl*** _{6.25 N}	10,8485	0,072	0,0066	0,038	0,004
HBr****	7,19784	0,1097	0,0152		
H ₂ O millipore	5,00738	0,042	0,0084	0,000	<0,001

Concluimos que o aumento do número de destilações dos ácidos e o uso da água purificada pelo sistema Millipore reduziram drasticamente os "brancos" dos reagentes. O branco de depósito, das colunas de separação e total mantiveram-se num nível aceitável para o desenvolvimento das análises dos materiais geológicos. A variação dos teores de U e de Pb provenientes dos "brancos" durante o período de análise pode ser acompanhada nas Figuras 2, 3, 4 e 5.

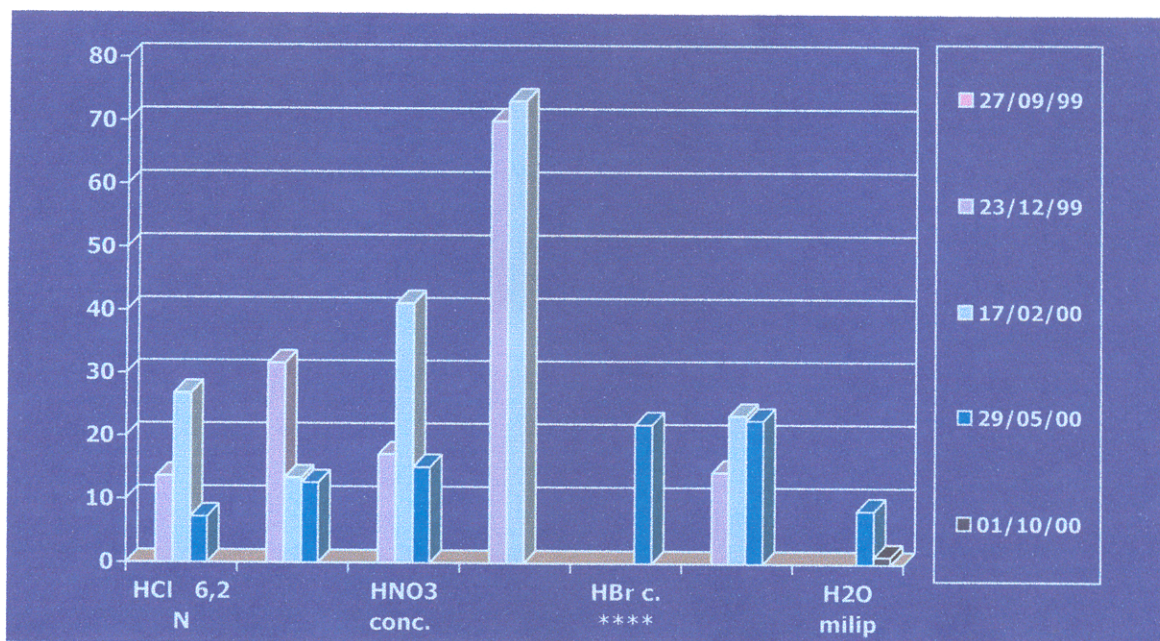


Figura 2– Variação dos brancos de Pb (pg/ml) nos reagentes

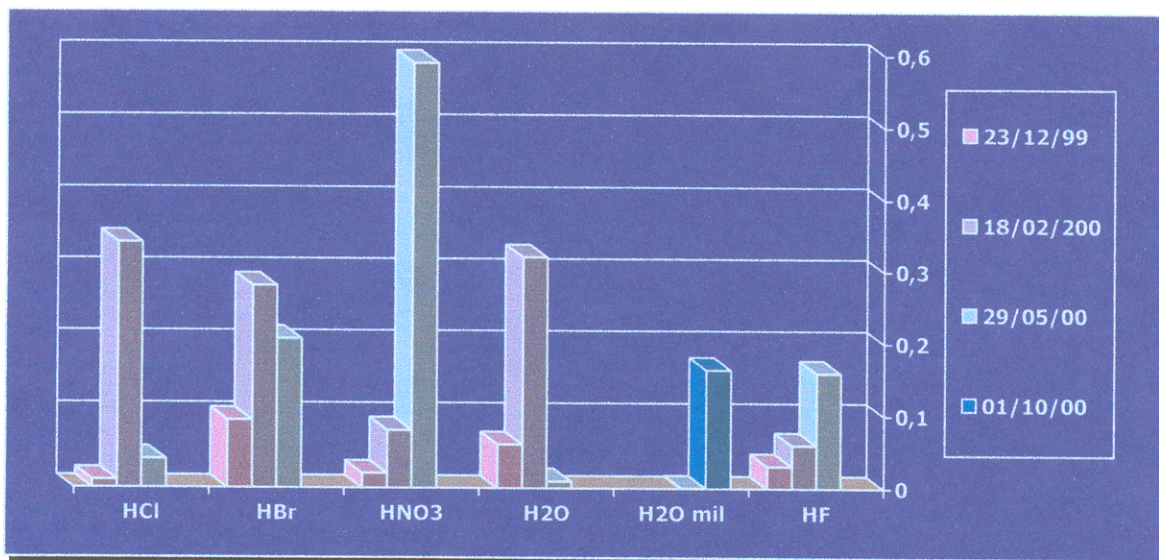


Figura 3 – Variação dos brancos de U (pg/ml) nos reagentes

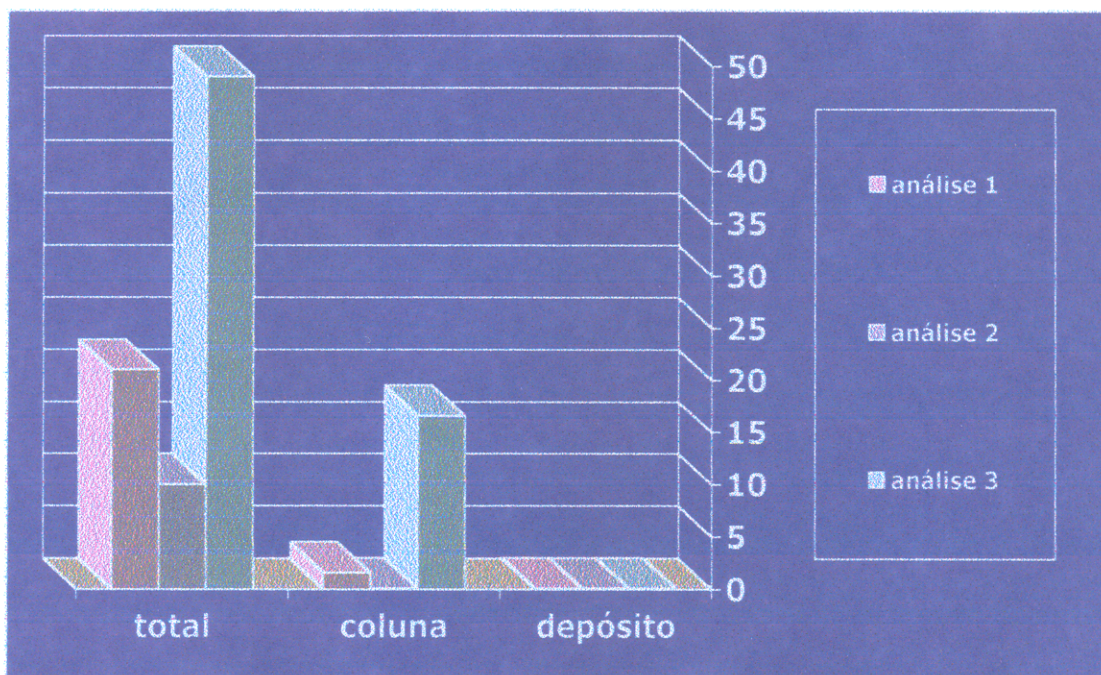


Figura 4 – Variação da contaminação de U (pg) introduzida pelas colunas de separação, durante o depósito e em todo o procedimento (total).

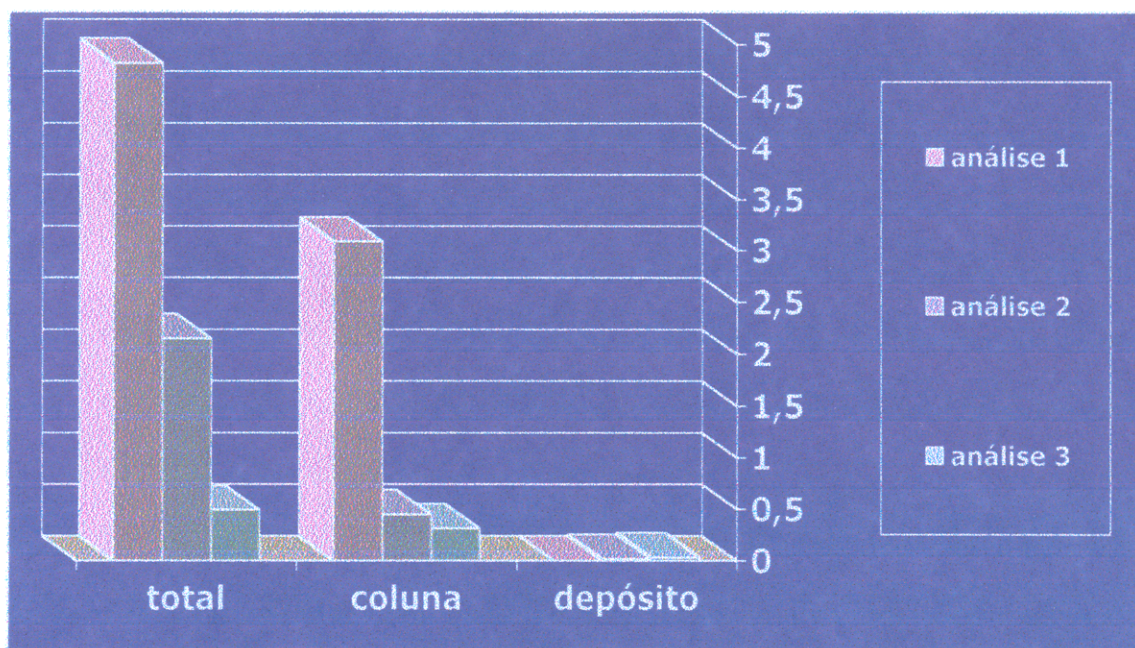


Figura 5 – Variação da contaminação de Pb (ng) introduzida pelas colunas de separação, durante o depósito e em todo o procedimento (total).

4.2 - ABERTURA QUÍMICA

As amostras geológicas, comumente silicatos, são rotineiramente dissolvidas em ácido fluorídrico concentrado (HF). Entretanto, alguns laboratórios têm também usado o ácido perclórico (HClO_4). A maioria dos minerais formadores de rochas são dissolvidos com HF concentrado quente a pressão atmosférica. Entretanto, alguns minerais, como o zircão, resistem, precisando serem dissolvidos sob pressão em bombas, em geral a temperaturas de até 220 °C. As bombas e béqueres usados para a dissolução são quase universalmente fabricados de etileno polifluorinatado, o Teflon PFE.

A bomba (conjunto de autoclave e béquer) convencional usada na técnica de dissolução de zircão é descrita por Krogh (1973). A mais recente técnica, iniciada por Krogh e descrita por Parrish (1987), usa microcápsulas compreendendo diferentes amostras em uma bomba grande. Durante a abertura as microcápsulas são abertas, para permitirem a transferência do HF, mas o "branco" de Pb é baixo (menor que 50 pg), não ocorrendo a troca de Pb volátil entre as amostras.

O maior problema que pode ser encontrado depois da dissolução com HF é a formação de fluoretos insolúveis em outros ácidos minerais (por exemplo, o HCl). A adição de ácido nítrico pode converter essas formas insolúveis em formas solúveis. Experimentos realizados por Croudace (1980) sugerem que o processo de abertura seja melhor promovido com a adição de HNO_3 depois de adicionado o HF e a completa evaporação da fase de HF. Se algum estágio de dissolução não for completa, pode ser necessário decantar a solução e submeter a fração não dissolvida a um segundo ataque ácido (Patchet & Tatsumoto, 1980).

Segundo a técnica adotada neste trabalho, quando completada a dissolução, com a formação de uma solução, separa-se duas alíquotas dessa solução, uma para a determinação da composição isotópica à qual não se adiciona traçador e outra para a determinação da concentração, por Diluição Isotópica (DI) à qual adiciona-se traçador.

Foram testados dois procedimentos para se proceder a abertura química (depois da abertura no HF) das amostras analisadas. A diferença principal entre os dois foi que no procedimento 1, procedeu-se a tentativa de abertura somente com o ácido nítrico, que não se mostrou eficaz, partimos então para a tentativa de abertura com o ácido bromídrico (procedimento 2), a qual foi mais eficiente, sendo adotada para todas as amostras analisadas após os testes.

A seguir tem-se a característica de cada um dos procedimentos de abertura.

Procedimento 1

Nesse procedimento, cinquenta a cem mg de amostra foram pesadas em béquer de teflon com tampas rosqueadas, aos quais foram adicionados 30 gotas (1,5 ml) de HF e 15 gotas (0,75 ml) de HNO_3 concentrados e colocados a 150°C por 3 dias em estufa; os béqueres foram abertos e evaporados a 120°C ; adicionou-se, então, 30 gotas de HNO_3 concentrado e evaporou-se a 100°C , repetindo-se a operação, para uma melhor dissolução; colocou-se 30 gotas de HNO_3 7,5 N e submeteu-se a 100°C por 1 hora.

Procedimento 2

Nesse procedimento, cinquenta a cem mg de amostra foram pesadas, em béqueres de teflon com tampas rosqueadas aos quais são foram adicionados 2 ml de HF e 7 gotas (~ 0,4 ml) de HNO₃ concentrado e colocados a 150 °C por 3 dias em estufa; os béqueres foram abertos e evaporados a 120 °C; adicionou-se então 5 ml de HBr concentrado e evaporou-se a 120 °C, colocou-se 5 ml de HBr 0,5 N e submeteu-se a 100 °C por 2 horas.

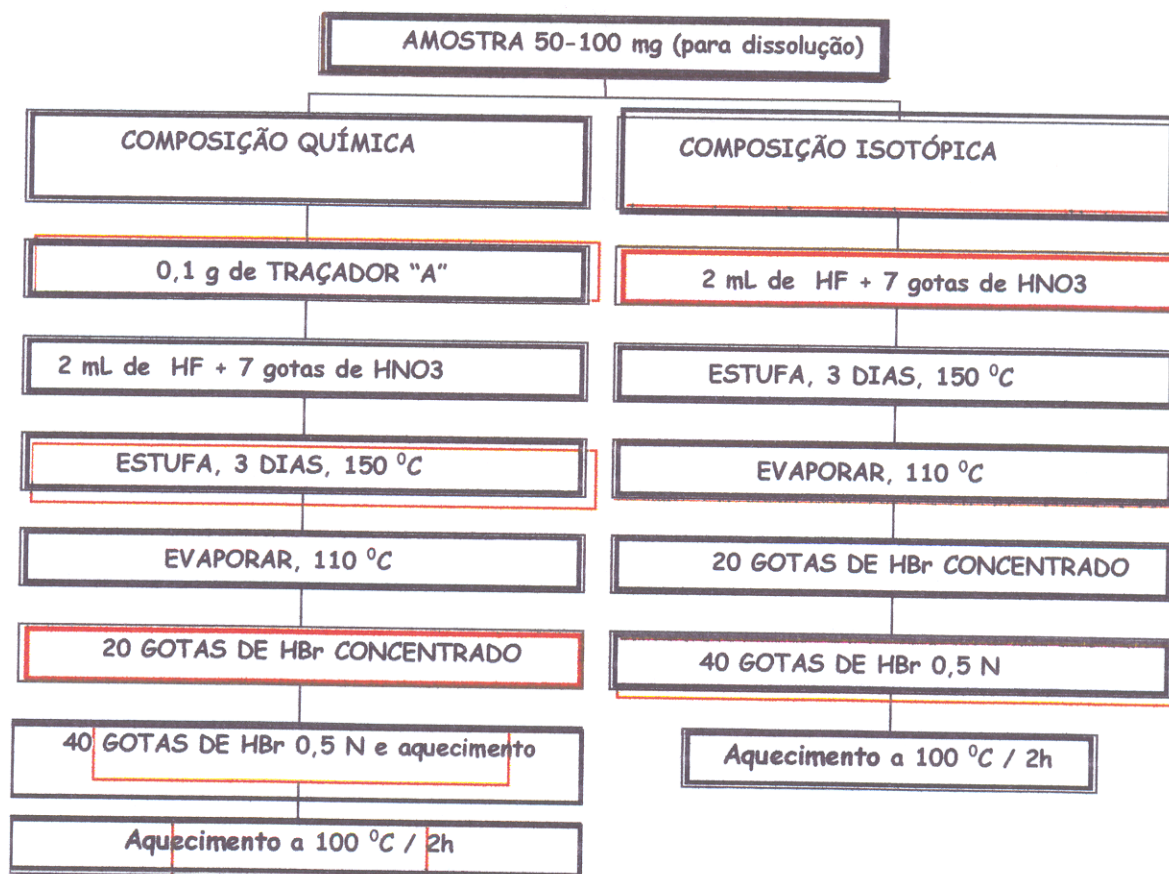


Figura 6 - Fluxograma da abertura química

4.2.1 - Aliquotagem

A aliquotagem seguiu o seguintes procedimentos: primeiro, após esperar o béquer ficar na temperatura ambiente, ele foi pesado e então foram retiradas duas alíquotas: a primeira, correspondendo a 2/3 do total, para a análise da composição isotópica e a segunda, 1/3 do total acrescida de traçador "A" (15-20 gotas), para determinação da concentração; ambas foram evaporadas a 120 °C, adicionou-se então 25 gotas de HBr conc. em cada béquer, evaporou-se a 120 °C, adicionou-se 20 gotas (ou 1,5 ml) de HBr 0,5 N em cada béquer e colocou-se por 10 minutos na chapa a temperatura de 100 °C com as tampas, levou-se ao ultrasom por 5 a 20 minutos e então para as colunas de separação química.

4.3 - SEPARAÇÃO QUÍMICA DO CHUMBO E DO URÂNIO

Após a dissolução, a amostra é convertida para a forma clorídrica, para a separação do elemento de interesse, a qual é feita normalmente por troca iônica, entre o ácido diluído (eluente) e uma resina (fase estacionária) contida em colunas de quartzo ou de PFE.

O Pb e o U são normalmente separados do zircão e outros minerais acessórios por eluição com HCl em colunas de troca aniônica (Cantarazo & Kulp, 1964). Entretanto, esse método não é eficiente para separar o Pb de amostras de rocha-total com grandes quantidades de ferro, pois esse tipo de amostra apresenta emissão instável durante a análise espectrométrica.

A alternativa amplamente usada é a eluição de todos os elementos, exceto o Pb, em micro-colunas contendo resina aniônica e usando o HBr diluído como eluente (Chen & Wasserburg, 1981). O coeficiente de distribuição do Pb em

relação a resina tem valor máximo em uma concentração abaixo de 1 M de HBr e decresce com o aumento da molaridade do ácido (figura 7). Eluição com HBr elimina efetivamente vários elementos, incluindo o ferro, na coluna. Após isso, o Pb é coletado em HCl 6 M ou água (o Pb tem coeficiente de distribuição máximo para a fase sólida em HCl 1,5 M ($K_D^{\max} = 27$) diminuindo em ácidos mais concentrados ou mais diluídos). A amostra pode ser passada uma segunda vez por um procedimento similar de troca iônica para melhorar a pureza dos produtos.

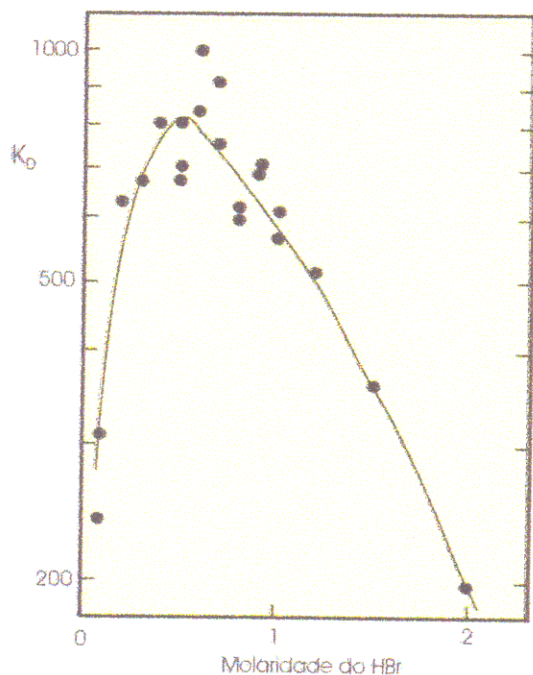


Figura 7- Diagrama mostrando o coeficiente de distribuição (K_D) do Pb em HBr diluído em vários tipos de resina de troca aniônica, em função da molaridade, segundo Manton (1988).

Manton (1988) percebeu que o coeficiente de distribuição do Pb em resina de troca aniônica em HBr diluído é grande o suficiente para realizar a absorção de pequenas quantidades de amostras pobres em Pb em uma grande quantidade de resina. O Pb é subseqüentemente extraído em água. O rendimento da

separação de Pb dos produtos de amostras de zircão era aproximadamente 50%, depois do período de equilíbrio (com agitação de aproximadamente 8 horas). O problema da baixa pureza pôde ser finalmente solucionado pela alta pureza do produto obtido nesse novo método.

Um método alternativo de separação de Pb de rochas é o método de eletro-deposição em dois estágios, pelo qual o Pb é primeiramente depositado em um cátodo de potencial precisamente regulado, e em seguida é redissolvido e redepositado em celas miniaturizadas no ânodo (Arden & Gale, 1974). Esse método produz uma alta qualidade de separação, mas é de difícil operação. O estágio aniônico pode ser usado somente para purificação do Pb da galena.

Para iniciar as análises com a metodologia desenvolvida procedeu-se os cálculos para a determinação da eficiência das colunas de separação do U e do Pb. Para o chumbo o procedimento utilizado foi a pesagem de 0,02255 g do padrão NBS 983, a evaporação a 60 °C, a adição de 5 gotas (0,25 ml) de HBr 0,5 N e 0,03653 g do traçador IPGG. A eficiência calculada foi de 96,7%. O "branco" das colunas foi calculado usando-se 1 microlitro de traçador IPGG (0,0091 g) e 5 gotas (0,25 ml) de HBr, sendo o resultado de 357 picogramas de Pb.

No cálculo da eficiência das colunas de separação para o urânio, na primeira análise usou-se 0,02016 g do padrão de ^{238}U , evaporou-se a 60 °C, adicionou-se 5 gotas de HNO_3 7,5 N e 0,04965 g de traçador IPGG. A eficiência foi de 11,85% no caso de eluição com 30 gotas de HNO_3 7,5 N. Para o cálculo do "branco" de U das colunas, usou-se 1 microlitro do traçador IPGG (0,0126 g) e 5 gotas de HNO_3 7,5 N. Na segunda análise da eficiência, usou-se 30 microlitros do padrão de ^{238}U , evaporou-se a 60 °C, adicionou-se 5 gotas de HNO_3 7,5 N e 30 gotas do traçador IPGG. Em seguida foram feitas mais três

análises, que obedeceram as misturas indicadas na Tabela 15. Os últimos resultados dos rendimentos ficaram na faixa de 40 a 50% (eluição com 15 gotas de HNO_3 7,5 N), entretanto esses valores podem ser considerados aceitáveis para uma determinação desses elementos. O aumento do rendimento das colunas para o urânio pode ser conseguido através do uso de colunas com resinas específicas para urânio.

Tabela 14 - Misturas entre o padrão de ^{238}U e o traçador IPGG para a determinação da eficiência das colunas de separação

Massa do padrão de ^{238}U (g)	Massa do traçador IPGG (g)
0,02702	0,02489
0,03238	0,02951
0,03233	0,03131

A metodologia, utilizada para a separação do Pb, por fornecer alta eficiência foi aceita sem modificações. Entretanto, a metodologia para a separação do U foi modificada para que houvesse o aumento no rendimento.

O detalhe da separação química pode ser visualizado através da Figura 8 na qual são mostradas as colunas de separação, os recipientes de coleta e as ponteiros utilizadas para a introdução das amostras nas colunas.

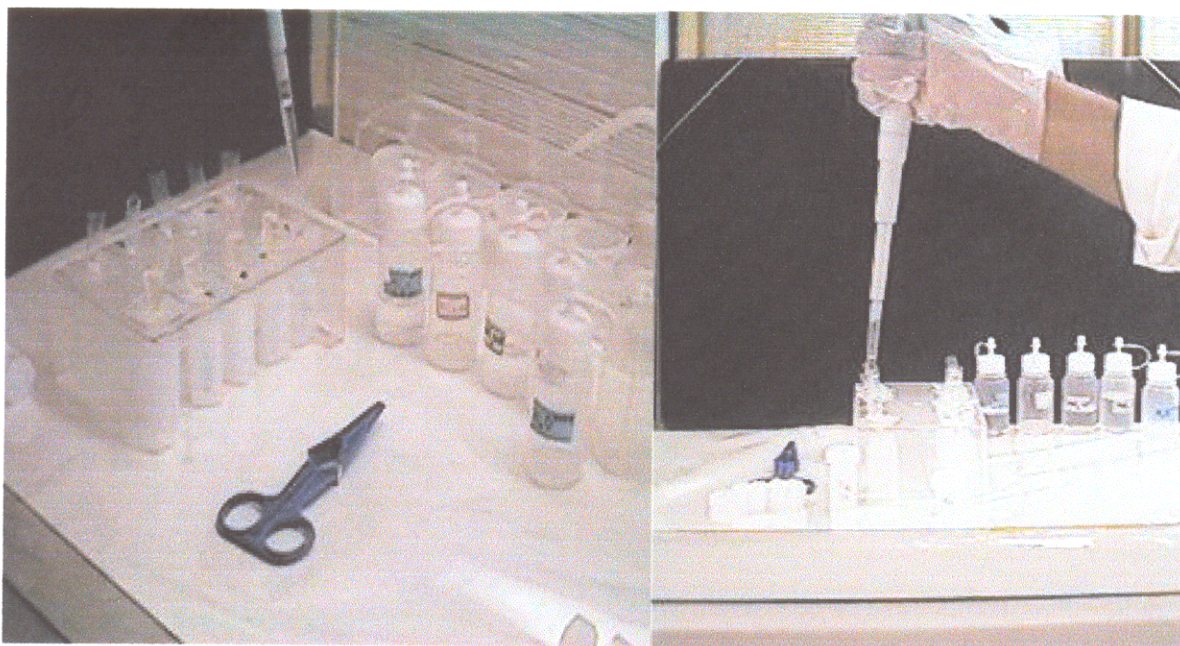


Figura 8 - Colunas de separação cromatográfica

As microcolunas de separação são providas de resina de troca iônica tipo AG DOWEX 1x8 100-200 mesh em seu interior para a separação cromatográfica do U e do Pb das amostras. As dimensões das microcolunas são: uma abertura superior de 6,5 mm de diâmetro e 2,5 cm de altura, com um microtubo de 2 cm de altura e 2,5-3,0 mm de diâmetro, onde se localiza um filtro de teflon.

Para a separação do Pb a amostra foi eluída em HBr 0,5 N e coletada com HCl 6,2 N enquanto que para a separação do U foi feita a eluição com ácido nítrico 7,5 N e a coleta com esse ácido na concentração de 0,25 N. As metodologias finais usadas para a separação do U e do Pb foram as do fluxograma da Figura 9.

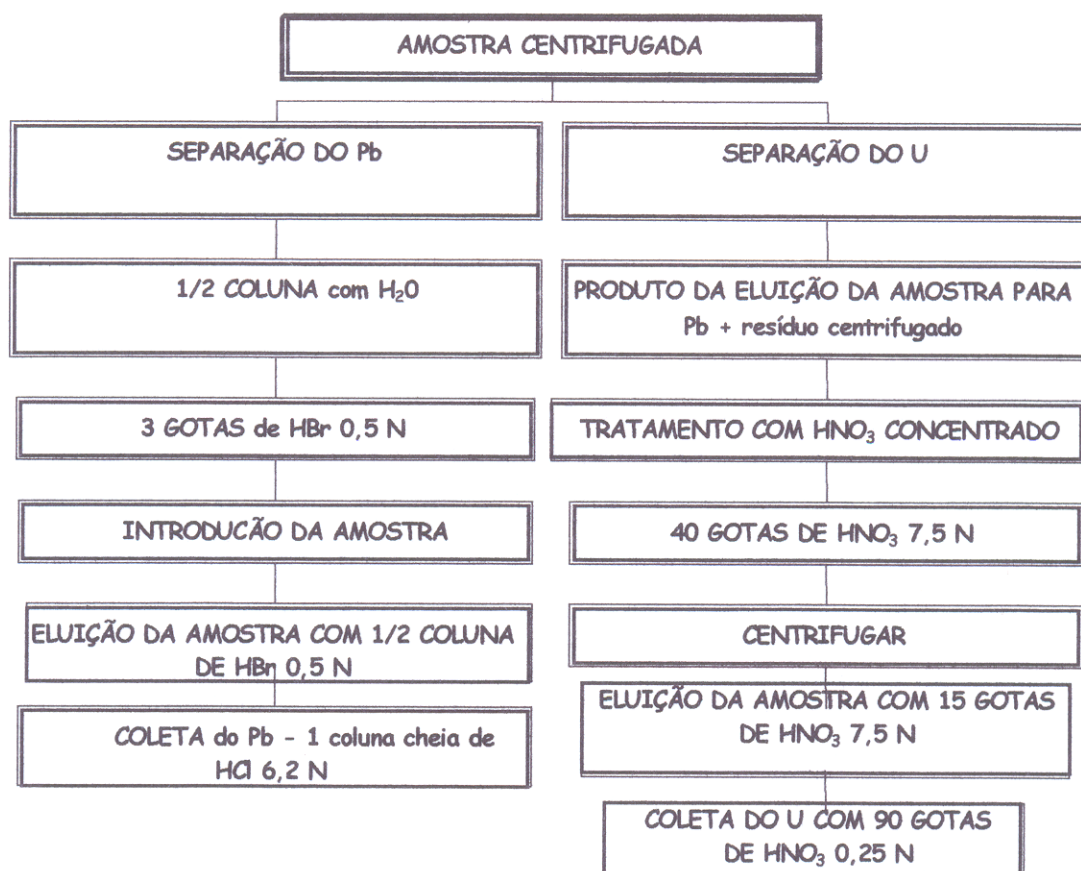


Figura 9 - A separação química do U e do Pb

4.4 - DEPÓSITOS USUAIS

Antes do depósito das amostras sobre os filamentos, faz-se a lavagem dos suportes de filamentos e a degaseificação (limpeza com corrente elétrica de 4,4 A sob vácuo 10^{-5} mbar em degaseificador, ver Figura 10) dos filamentos montados.

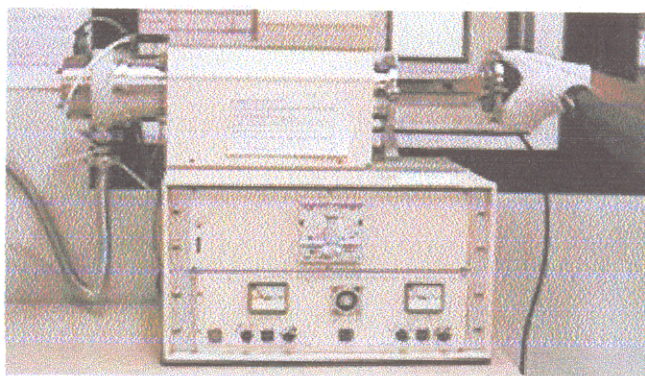


Figura 10 - Limpeza dos filamentos em degaseificador

O depósito de Pb é feito em filamentos de arranjo simples e o de U em filamentos de arranjo duplo de rênio (Figura 11). A figura abaixo mostra o detalhe do momento do depósito, a pipeta está localizada sobre um dos filamentos simples; logo abaixo temos um filamento duplo. Nos filamentos simples ocorrem tanto o fenômeno da ionização quanto o da evaporação, necessitando-se de apenas um filamento para a análise. Nos filamentos duplos ocorre apenas um dos fenômenos, necessitando-se de um filamento para a ionização e outro para a evaporação da amostra.

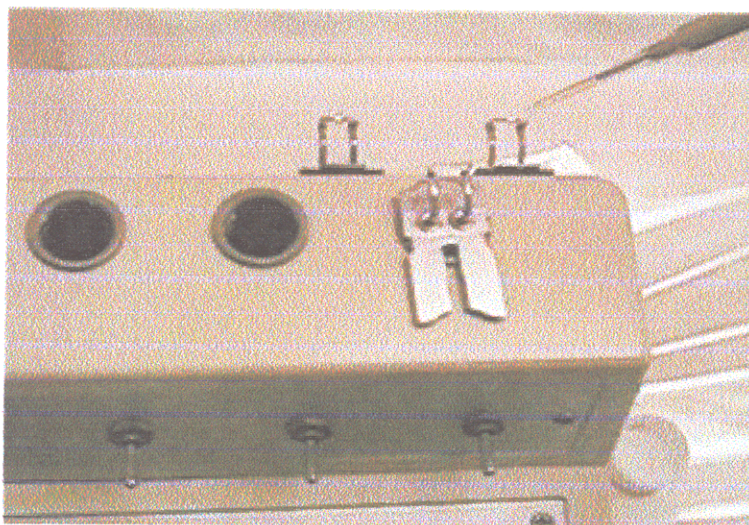


Figura 11 - Depósito em filamentos simples e duplos de rênio

As metodologias utilizadas para os vários tipos de depósitos foram:

Para o depósito de Pb:

- 1 - Montagem dos filamentos simples
- 2 - Degaseificação dos filamentos
- 3 - Colocar 1 microlitro da mistura sílica gel + H_3PO_4 no filamento
- 4 - Colocar 1 microlitro de água destilada quatro vezes ou do MILLIPORE na amostra, misturar por 2-5 minutos, sugar a amostra e depositar sobre a mistura anterior (sílica gel + H_3PO_4)
- 5 - Regular o aparelho de depósito para amperagem de 0,5 - 0,6 A e esperar 1 minuto, até secar o depositado.
- 6 - Aumentar a amperagem até 1,2 A e esperar 1 minuto
- 7 - Aumentar até aproximadamente 2,0 - 2,2, por 30 segundos, até o aparecimento da cor vermelha.

Para o depósito de U:

- 1 - Montar os filamentos duplos;
- 2 - Degaseificar;
- 3 - Colocar 1 microlitro de água destilada quatro vezes ou do milipore na amostra, misturar por 2 -5 minutos e depositar sobre o filamento;
- 4 - Regular a amperagem para 0,7 A inicialmente até a secagem do material;
- 5 - Aumentar a amperagem para 1,4 A e esperar 1 minuto;
- 6 - Aumentar a amperagem para 1,8 A e esperar 1 minuto;
- 7 - Aumentar vagarosamente a amperagem até o aparecimento da cor vermelha no filamento.

Para o depósito de padrões:

- 1 - Para o NBS-500 (178 ppm), coloca-se 1 microlitro desse padrão diretamente no filamento, seguindo os passos descritos para o depósito de U;
- 2 - Para o depósito do NBS-982 (90 ppm), usa-se 1 microlitro da mistura sílica gel + H_3PO_4 e 1 microlitro desse padrão;
- 3 - Para o depósito do NBS-983 (220 ppm), utiliza-se os passos do depósito de Pb, pois o mesmo é tratado como amostra.

Para o depósito de brancos:

- 1 - Localizar a amostra com uso de luz direcionada ao béquer e colocar 1 gota de HNO_3 sobre a amostra e evaporar, seguindo então os passos para o depósito de Pb;
 - 2 - Os brancos são feitos em filamentos simples de rênio
- Obs 1: o branco de depósito é realizado colocando-se 1 microlitro da sílica gel + H_3PO_4 e 1 microlitro de traçador usando filamento simples, ou no caso de só estar se

depositando o U, filamento duplo sem o uso da mistura sílica gel + H_3PO_4 ;

Em síntese, as análises por espectrometria de massa seguem as etapas abaixo:

- 1 - Montagem de filamentos;
- 2 - Degaseificação dos filamentos;
- 3 - Depósito das amostras e dos padrões;
- 4 - Montagem do tambor para análise;
- 5 - Configurar o aparelho para U e Pb;
- 6 - Leitura dos PADRÕES;
- 7 - Análise de amostras;
- 8 - Tratamento dos dados.

4.5 - ESPECTROMETRIA DE MASSAS

4.5.1 - Generalidades

Em geral, na aplicação dos isótopos radiogênicos como traçadores ou em datação, é necessário separá-los por massa dos isótopos não radiogênicos, no espectrômetro de massa. O espectrômetro de massa tem como partes principais o sistema de introdução de amostras, câmara de ionização e acelerador de íons, o separador de massas, o detector e o registrador ou sistema de dados. No espectrômetro (esquema na Figura 12) os nuclídeos são separados sendo ionizados sobre alto vácuo e acelerados por alta voltagem (V). Eles passam entre os pólos de um ímã que induzido por um campo magnético uniforme (H), o qual faz com que as partículas ionizadas façam curvas de diferentes raios (r), de acordo com a equação: $r^2 = (m/e) \cdot (2V/H^2)$, onde m/e é a relação massa / carga para o íon em questão. Depois cada isótopo é lido, de acordo com a corrente

descarregada pelo isótopo em um detector e então temos os resultados no sistema de dados do computador acoplado.

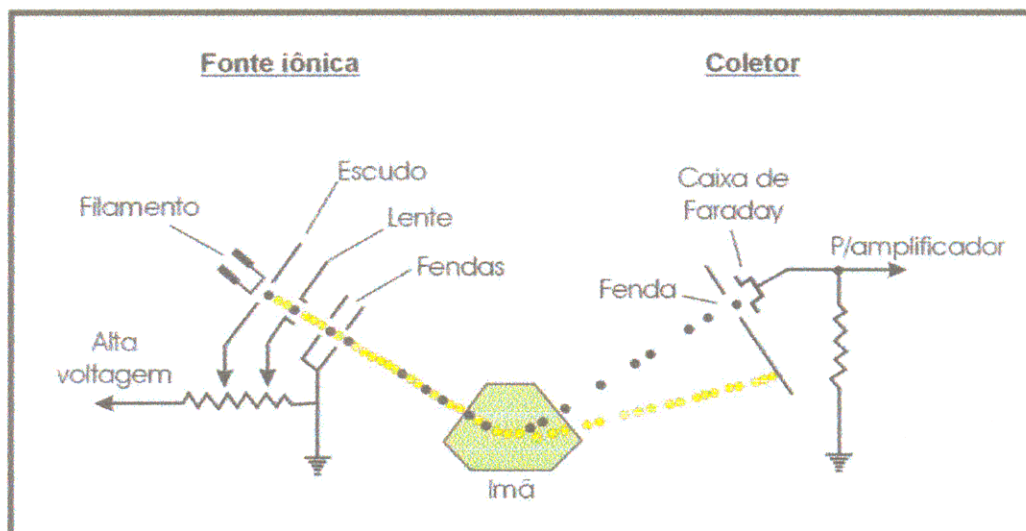


Figura 12 - Esquema ilustrativo da feição do setor magnético de um espectrômetro de massa. Os pontos pretos e amarelos representam os isótopos leves e pesados de um elemento, respectivamente, segundo Faul (1966).

A abundância relativa de cada isótopo é determinada por uma corrente de íons correspondente, capturados pelo detector Faraday. Outros métodos de separação de massa são possíveis (p.ex. quadripolo e análise por tempo de queima), mas são pouco usados para uma medida isotópica precisa.

Exceto para os gases nobres (He, Ne, Ar, Kr e Xe), os quais são analisados em fase gasosa, os isótopos radiogênicos de interesse para a geologia isotópica são normalmente analisados por espectrometria de massa de fonte sólida. Na fonte emissora do espectrômetro de massa, a amostra sólida contendo uma mistura de diferentes elementos pode ser analisada. Entretanto, usando esse método, quatro fatores produzem baixa precisão na medida da razão isotópica. São eles:

- 1 - Interferências entre íons atômicos e moleculares com mesma massa;
- 2 - Diluição de elementos traços na matriz (maior);
- 3 - Baixa eficiência de ionização; e
- 4 - Emissão instável.

O ponto de partida para uma medida isotópica precisa por espectrometria de massa é, portanto, a separação química do elemento a ser analisado. Isto requer que as amostras sejam convertidas em soluções. Portanto, as amostras são depositadas nos filamentos para a análise sobre a forma líquida e então são convertidas para o estado sólido por corrente elétrica.

A Figura 13 mostra um dos espectrômetros do Pará-Iso, o FINNIGAN MAT 262.



Figura 13 - Espectrômetro de massa FINNIGAN MAT 262

4.5.2 - Fracionamento isotópico

O processo de volatilização e ionização dos isótopos de interesse a partir do filamento, na fonte do espectrômetro de massa, requer a quebra de ligações químicas, mas a resistência dessas ligações depende da massa. Isto pode ser explicado por comparação da ligação química entre dois átomos com um oscilador harmônico. A energia da molécula (ou parte do retículo iônico) diminui com a diminuição da temperatura, mas no zero absoluto ela tem um valor finito chamado de ponto zero de energia, igual a $0,5 \, h\nu$ (onde h é a constante de Plank e ν é a frequência vibracional da molécula ou íon). Uma ligação envolvendo isótopos leves de um elemento tem alta frequência vibracional e, portanto, o maior ponto de energia zero envolvendo um isótopo que foi separado, como o caso ilustrado na Figura 14.

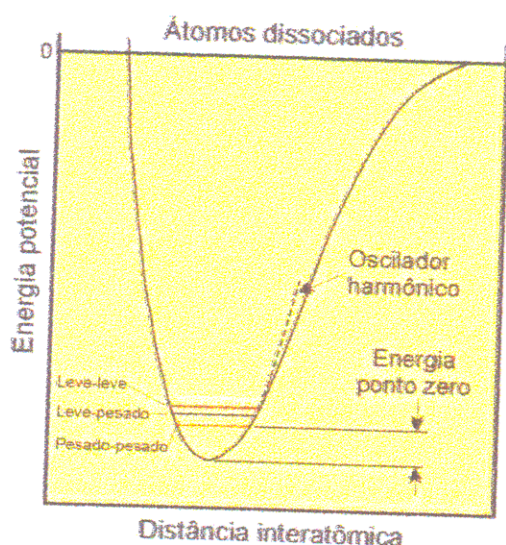


Figura 14 - Diagrama esquemático da energia potencial vs. a distância interatômica para uma molécula hipotética feita de dois isótopos, baseado no modelo de um oscilador harmônico.

A diferença nas energias de ligação diminui com o aumento da temperatura, mas ainda persiste. Uma vez que a energia potencial aumenta, na ligação envolvendo isótopos leves sempre do menor para o maior, a ligação com isótopos leves é mais facilmente desmembrada. Portanto, os leves são preferencialmente liberados no filamento aquecido, causando fracionamento isotópico.

Se a amostra no filamento é infinitamente grande o fracionamento de massa (a temperatura constante) poderá produzir uma discrepância contínua entre a composição isotópica da amostra sólida e a do íon na forma de vapor. Entretanto, se a amostra é finita, o processo contínuo de fracionamento inicia pelos isótopos leves, localizados na parte superior do filamento, por serem levados até lá devido serem menos pesados que os outros isótopos que ficam na parte inferior, assim que a composição isotópica da amostra muda progressivamente (efeito de depósito). Eberhardt et al. (1964) mostraram que esse processo segue a lei de fracionamento de Rayleigh (Figura 15). A magnitude desse efeito de resfriamento produz um erro totalmente inaceitável,

acima de 1% na medida da razão isotópica. Entretanto, para elementos com dois ou mais isótopos não radiogênicos, uma normalização interna para cada massa fracionada pode ser feita.

Uma maneira de se obter a razão real corrigida, fazendo a correção com o desvio causado pelo fracionamento, é descrita para o caso do estrôncio, através da relação $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{real}} = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{observado}} \times (1 + F \cdot \Delta_{\text{massa}})$, usualmente chamada de lei linear, sendo que a lei conhecida como "power law" também é efetivamente idêntica. Ambas as leis assumem que o fator de fracionamento é proporcional apenas à diferença de massa e independe da massa absoluta das espécies fracionadas. Em outras palavras, o fracionamento por unidade de massa é constante. Entretanto, essa é uma aproximação para o processo real de evaporação, onde o fracionamento por unidade massa precisa variar inversamente com as massas absolutas das espécies evaporadas.

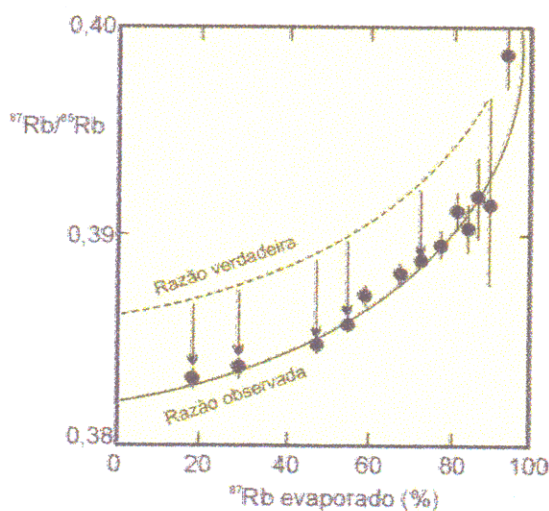


Figura 15 – Diagrama mostrando o efeito do fracionamento, durante o tempo, de uma análise isotópica de rubídio natural de uma amostra. Os pontos são razões observadas; a linha pontilhada indica esquematicamente a composição atual de Rb no filamento. Dados segundo Eberhardt et al. (1964).

Russel (1978) percebeu que a lei linear não era eficiente para análises de elementos leves, introduzindo a lei exponencial, na qual, o fator de fracionamento dependia também da massa das espécies evaporadas. Essa lei deu uma

melhor perspectiva de estudo desses isótopos que a lei linear.

No caso da análise isotópica do Pb, na qual uma correção externa precisa ser feita dependendo do comportamento do fracionamento uniforme entre padrões e diferentes amostras, uma correção pode ser feita para todas as análises. No caso do Pb, o uso de sílica gel nos filamentos reduz drasticamente a magnitude do fracionamento, da prevista pelos laboratórios de cerca de 3% para cerca de 0,3%. Esse melhoramento é parcialmente devido ao aumento da temperatura do filamento permitido pelo uso da sílica gel. Devido à troca de nível de energia de ligação ser inibido com o aumento da temperatura, a magnitude do fracionamento isotópico diminui com o aumento da temperatura. Em análises de urânio, o efeito de fracionamento pode ser reduzido pela análise em altas temperaturas, e usando a leitura de urânio como óxido. Alternativamente, análises como íons metálicos produzem grandes, mas relativamente consistentes graus de fracionamento, os quais podem ser corrigidos por comparação com análises de padrões.

Para uma redução do efeito de fracionamento de massa, as análises de urânio são realizadas em filamentos duplos ou triplos de rênio, nos quais tem-se um decréscimo desse efeito. O uso de isótopos artificiais dos elementos U e Pb para a determinação da composição isotópica e de concentração em amostras naturais faz com que o efeito de fracionamento seja melhor controlado.

4.5.3 - Padrões de chumbo e de urânio para análise em espectrômetro de massa

Para que o fracionamento de massa possa ser bem controlado costuma-se fazer a leitura, dependendo do tipo de material a ser analisado, de um dos padrões listados na Tabela 16 a fim de se verificar o fracionamento de massa no espectrômetro e corrigir, quando necessário, as razões isotópicas obtidas nas análises.

As características de cada padrão internacional são determinadas, com precisão. Para as análises do chumbo, tem-se três padrões:

- 1- O NBS 981 que apresenta o chumbo comum (similar à galena) ^{204}Pb alto;
- 2- O NBS 982 que é o mais usado para o cálculo da discriminação de massa (^{206}Pb próximo ou igual ao ^{208}Pb); e
- 3- O NBS 983 - similar ao zircão (rico em ^{206}Pb) e também pode ser usada como um "traçador" para o cálculo de "brancos" de Pb.

Para as análises de urânio tem-se dois padrões usuais:

- 1 - O U -500 que apresenta ^{235}U igual ou aproximado ao ^{238}U ; e
- 2 - O U - NATURAL que tem $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ igual a 0,007252

Tabela 15 – Razões isotópicas dos padrões de U e de Pb usados em espectrometria de massa

Padrão/ Razão	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}$
NBS – 981	16,937096	15,491314	36,721317	0,914640	2,168100	2,370491
NBS-982	36,738453	17,159457	36,744318	0,467071	1,001596	2,141345
NBS-983	2694,4356	191,54502	36,695906	0,071200	0,013619	0,186706
Padrão/ Razão	$\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{234}\text{U}}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{236}\text{U}}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}$
NBS 500	0,10422	0,999698	0,001519	0,010425	0,001519	6,862252
U natural	0,000553	0,007252	-	0,007639	-	-

5 - O COMPORTAMENTO DO URÂNIO E DO CHUMBO NOS DIVERSOS AMBIENTES GEOLÓGICOS

5.1 - URÂNIO

Segundo Maciel (1973a,b), o urânio foi descoberto em 1789 por M.H. Klaprot, que pela primeira vez sintetizou o UO_3 de uma pechblenda de Erzzebirge (Saxônia). Em 1841, Peligot obteve o metal em pó e deu o nome urânio como derivado do planeta Urano. Dentre os elementos naturais é o que possui maior peso atômico (238,07 u.m.a), tendo densidade de 18,7 g/cm^3 e se fundindo a 1100 °C. Em relação à solubilidade, o mesmo é solúvel em HCl, HNO_3 e H_2SO_4 .

São três os isótopos de urânio, tendo as massas 238, 235 e 234, com abundância isotópica de 99,27%, 0,7204% e 0,0055%, respectivamente. Os isótopos de urânio sofrem desintegração radioativa até chegarem ao produto estável, o elemento chumbo. Os isótopos de massa 238 e 234 produzem o ^{206}Pb e o de massa 235 o ^{207}Pb .

O urânio é um elemento litófilo bastante difundido na crosta terrestre (Tab.19), apresentando maior concentração na fase hidrotermal e aparecendo em menor proporção na cristalização inicial de magmas e na fase pegmatítica. A concentração em rochas ígneas félsicas (granitos calcoalcalinos e pegmatitos sieníticos) é de 4 ppm, enquanto em rochas máficas é de 1 ppm.

O urânio se apresenta nas formas tetravalente (U^{+4}) e hexavalente (UO_2^{+2}), destacando-se para o primeiro estado de oxidação os minerais contendo Th^{+4} , Zr^{+4} e terras raras, devido à proximidade de seus raios iônicos. Nesse estado participa dos seguintes grupos mineralógicos: óxidos simples, óxidos múltiplos, silicatos e fosfatos. Para o estado hexavalente, tem-se os seguintes grupos: óxidos, silicatos, seleniados, vanadatos, fosfatos, arseniados, sulfatos, carbonatos e molibdatos.

5.2 - CHUMBO

Segundo Rocha (1973), o chumbo possui massa atômica de 207,2 u.m.a., densidade de $11,37 \text{ g/cm}^3$, ponto de fusão de 327°C , ponto de ebulição de 1747°C (emissão de vapores tóxicos), aumento de volume de 6,1% de 20°C ao ponto de fusão. É um metal cinzento, azulado brilhante, não elástico, mole, riscável à unha, dúctil, maleável, trabalhável à frio e razoável condutor de eletricidade e calor. Corresponde a 0,002% da crosta e ocorre, principalmente, nos seguintes minerais: galena (PbS), cerusita ($PbCO_3$), anglesita ($PbSO_4$), piromorfita ($Pb_5Cl(PO_4)_3$), vanadinita ($PbCl(VO_4)_3$), crocita ($PbCrO_4$) e a wolfranita ($PbMoO_4$).

As principais aplicações do chumbo são: proteção contra corrosão, ligas (chumbo-prata-cobre, chumbo-telúrio, chumbo contendo cobre, chumbo-antimônio, chumbo-estanho), tintas e pigmentos, baterias elétricas, misturas antidetonantes, munição, isolamento acústico, material de embreagem, revestimento de cabos telefônicos e de distribuição de energia, canos e chapas e nas instalações de energia nuclear. Dentre as substâncias químicas mais utilizadas temos: acetato de chumbo, arseniato de chumbo, silicato de chumbo, cromato de chumbo, plumbato de cálcio, óxido vermelho (Pb_3O_4) e o alvaiade (hidrocarbonato de chumbo). O chumbo tetraetila $Pb(C_2H_5)_4$ também chegou a ser muito utilizado, misturado à gasolina, como antidetonante.

As concentrações e as razões isotópicas do chumbo de vários setores da Terra são apresentados nas tabelas 17 e 18.

5.3 - COMPORTAMENTO NOS PROCESSOS GEOLÓGICOS

As razões Th/U e U/Pb são fracionadas significativamente durante a fusão parcial, cristalização fracionada, metamorfismo regional e hidrotermalismo. São também afetadas pelo intemperismo, por atividades biológicas e por processos de baixa temperatura que ocorrem na superfície da Terra.

Em contraste com os isótopos de elementos leves, os isótopos de chumbo não são fracionados por processos físico-químicos como dissolução, precipitação e transferência metálica. Conseqüentemente, os isótopos de Pb têm sido bastante aplicados em geologia econômica, petrologia e problemas ambientais para a definição de sua fonte.

5.3.1 - Comportamento geoquímico de U-Th-Pb

O urânio, de número atômico 92 e raio iônico 0,100 nm, e o tório, de número atômico 90 e raio iônico 0,105 nm, são tetravalentes (U^{+4} , Th^{+4}). Essas propriedades similares os levam a possuir comportamentos comparáveis durante fenômenos geológicos. Entretanto, o tório apresenta apenas um estado de oxidação, é insolúvel em água e um dos elementos mais inertes em processos exógenos. O urânio também se apresenta no estado hexavalente UO_2^{+2} no qual é solúvel em água e, em condições oxidantes, pode ser substituído pelo Th.

O chumbo, de número atômico 82 é divalente, tem raio iônico de 0,129 nm, é solúvel em altas temperaturas e é facilmente complexado, em baixas temperaturas, por matéria orgânica. Devido a esses fatores, o U, Th e Pb exibem comportamento geoquímico contrastante durante fusão parcial, metamorfismo e processos de baixas temperaturas.

5.3.2 - Fusão parcial

Vários estudos de basaltos oceânicos mostraram que o U e Th são elementos incompatíveis como o K, Rb e Cs. Os coeficientes de partição medidos em olivinas, orto e clinopiroxênios resultaram em valores próximos de zero. Medidas de desequilíbrio U-Th indicam que o tório é um pouco mais incompatível que o urânio durante a fusão parcial de material mantélico. O chumbo é também um elemento incompatível, mas, em menor escala que U e Th. Estudos de basaltos oceânicos resultaram em coeficientes de partição sólido/líquido de 0,03. Assim, os valores das razões U/Pb e Th/Pb de rochas magmáticas inalteradas normalmente serão maiores do que os da fonte da qual eles derivaram.

A resposta do sistema U-Th-Pb para a fusão parcial de material continental e produção de magmas granitóides pode ser altamente variável. Dependendo das condições de fusão e da composição da fonte, o magma produzido pode ser tanto enriquecido como empobrecido em U e Th. Similarmente, a cristalização fracionada sobreposta de minerais acessórios de U ou Th, os processos de contaminação crustal e de separação fluido-magma vão alterar a composição inicial do magma. Contudo na maior parte dos ambientes geológicos, rochas granitóides são altamente enriquecidas em U, Th e Pb.

5.3.3 - Metamorfismo de alto grau

Gnaisses precambrianos de fáceis granulíticas expostos na superfície da terra têm baixa concentração de elementos litófilos, notavelmente U e Th, devido à remoção desses elementos por fases fluidas e produção de magmas na crosta inferior.

O tório está principalmente localizado em fases acessórias formadas em alta temperatura, como a monazita e o zircão. O chumbo reside exclusivamente em minerais feldspáticos. O urânio reside no zircão, o qual é resistente a alto grau de metamorfismo, mas, está também presente em outros minerais formadores de rochas e em defeitos e fraturas de cristais. Algumas teorias têm sido propostas para explicar esse fato, incluindo a remoção por fases fluidas ou eventos magmáticos da crosta inferior. Durante os eventos metamórficos o comportamento de U, Th e Pb é grandemente controlado pela recristalização ou desarranjo dos minerais nos quais eles residem.

O quadro geral da crosta continental inferior empobrecida em elementos produtores de calor, como o U e o Th, concorda largamente com observações diretas feitas em seções crustais profundas expostas e com estruturas de fluxo de calor de escudos precambrianos. Isso sugere uma concentração de radioelementos na parte superior dos

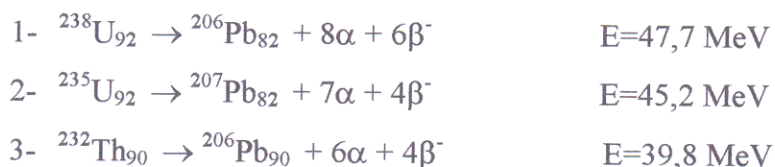
continentes, levando a um empobrecimento na crosta inferior granulítica.

5.3.4 - Remobilização em baixas temperaturas

O Th é basicamente inerte em processos de alteração de baixas temperaturas. Em contraste, o U é muito solúvel no ambiente superficial, sendo transportado da crosta continental para o oceano de onde é removido por sedimentos pelágicos e alterações da crosta oceânica. Devido a essas propriedades geoquímicas, o Pb também é transferido da crosta para o oceano, porém, em menor extensão que o U. A taxa de transferência oceano-atmosfera é difícil de avaliar devido às contribuições das poluições industriais.

5.4 - GEOCRONÔMETROS U-Th-Pb

Os sistemas geocronológicos U-Th-Pb (Curie, 1988) são uma fonte confiável para a determinação de idades de eventos geológicos. Eles apresentam como principais métodos geocronológicos o U-Pb (idades determinadas através de diagramas isocrônicos e do diagrama concórdia) e o Pb-Pb (idades isocrônicas modelo). As equações de decaimento são as seguintes:



Essas equações podem ser usadas para calcular idades através da lei de decaimento criada por Rutherford & Sody (1902). Daí tem-se as seguintes equações que usam as constantes de decaimento (λ), propostas por Steiger & Jager (1977) para U e Th, são as mais bem definidas:

- 1- $^{206}\text{Pb} = ^{206}\text{Pb}_i + ^{238}\text{U} (e^{\lambda_1.T_1})$, com $\lambda_1 = 0,155125 \times 10^{-9} \text{ anos}^{-1}$
- 2- $^{207}\text{Pb} = ^{207}\text{Pb}_i + ^{235}\text{U} (e^{\lambda_2.T_2})$, com $\lambda_2 = 0,98485 \times 10^{-9} \text{ anos}^{-1}$
- 3- $^{208}\text{Pb} = ^{208}\text{Pb}_i + ^{232}\text{Th} (e^{\lambda_3.T_3})$, com $\lambda_3 = 0,049475 \times 10^{-9} \text{ anos}^{-1}$

5.4.1 - Idades isocrônicas U-Th-Pb

As principais características dos diagramas isocrônicos U-Pb e Th-Pb são a necessidade do uso de minerais com alta razão U/Pb e Th-Pb (por exemplo, pechblenda, uraninita e cassiterita) e a possibilidade de determinação de idades de mineralizações recentes, em casos que a perda de Pb é desprezível. As idades isocrônicas indicam idades de homogeneização isotópica de Pb que pode ser causada por diferenciação manto/crosta, fusão parcial, metamorfismo com desenvolvimento de nova paragênese, sedimentação e precipitação marinha de carbonatos.

As equações usadas para o cálculo da idade são as seguintes:

$$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i + ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb} (e^{\lambda_1.T_1} - 1) \text{ (idade 1)}$$

$$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = (^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i + ^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb} (e^{\lambda_2.T_2} - 1) \text{ (idade 2)}$$

$$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = (^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i + ^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb} (e^{\lambda_3.T_3} - 1) \text{ (idade 3)}$$

Podem, portanto, se obter três idades, nas quais $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$, $^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ e $^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ são as razões isotópicas de chumbo no instante das análises. As razões $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$, $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$ e $(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$ são as razões isotópicas iniciais de Pb incorporado no momento da formação do sistema (rocha ou mineral).

Segundo Faure (1986), essas idades são confiáveis quando satisfazem as seguintes condições:

1. O sistema permaneceu sem alterações dos isótopos de U, Th e Pb e de seus filhos desde sua formação;
2. Valores corretos forem usados para a razão isotópica inicial de Pb;
3. As constantes de decaimento de ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th são conhecidas com exatidão;
4. A composição isotópica de urânio é normal, ou seja, não foi alterada por fracionamento isotópico ou por reação natural em cadeia baseada na fissão do ^{235}U ;
5. Todos os resultados analíticos forem precisos e livres de erros sistemáticos.

Segundo Rollinson (1993) as isócronas Pb-Pb podem ser construídas para uma grande variedade de rochas, dos basaltos aos granitos, e podem ser usadas também para determinar a idade de deposição de alguns sedimentos. O método fornece com segurança idades de rochas com história de cristalização

simples, embora, a diferença das mobilidades e geoquímica do U e do Pb sejam problemas para a interpretação de sistemas onde os isótopos de Pb são recompostos. As isócronas Pb-Pb são menos eficazes na determinação de idades de formação crustal do que na determinação de idades de metamorfismo.

Uma vantagem do método Pb-Pb é que ele não leva em conta as concentrações de U (em geral móvel em superfície) e Pb.

O método isocrônico em rocha total utiliza a seguinte equação:

$$\frac{{}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} - ({}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_i}{{}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} - ({}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_i} = \frac{{}^{235}\text{U} (e^{\lambda_{235} \cdot T} - 1)}{{}^{238}\text{U} (e^{\lambda_{238} \cdot T} - 1)}$$

onde : ${}^{235}\text{U}/{}^{238}\text{U}$ atual é 1/137,88

5.4.2 - Idades Modelo Pb-Pb

As idades modelo Pb-Pb são baseadas em modelos de evolução isotópica de Pb através do tempo geológico, destacando-se o modelo de estágio único e o modelo de estágio duplo. Elas podem ser aplicadas em minerais com baixa razão U/Pb, como é o caso da galena e dos feldspatos. As principais características da galena são: possuir o chumbo radiogênico e chumbo primitivo e, após a sua cristalização, não haver mais mudança na composição isotópica do chumbo.

Os modelos de evolução do chumbo na Terra, ao longo do tempo geológico, foram desenvolvidos principalmente por Allegre & Dupré (1988), Stacey & Kramers (1975) e Zartman & Doe (1981).

5.5 - TEORES E ABUNDÂNCIAS DE U E DE Pb EM VÁRIOS TIPOS DE ROCHA

5.5.1 - Os teores atuais de U, Th e Pb do sistema Manto-Crosta

A tabela 17 mostra as concentrações e razões isotópicas atuais de U, Th e Pb em três ambientes distintos: Terra Total, manto empobrecido e crosta continental. Nota-se que há um enriquecimento desses elementos na crosta continental em relação ao manto empobrecido e que se tem uma concentração intermediária entre os dois reservatórios anteriores na Terra Total. O valor da razão $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$, conhecido como o parâmetro μ , serve para caracterizar e diferenciar o ambiente geotectônico. O valor da razão $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$, conhecido como o parâmetro k , também é usado para caracterizar e diferenciar ambientes geotectônicos. As razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ permitem avaliar a evolução dos isótopos de ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , respectivamente, nos reservatórios durante o tempo. Essas razões mostram que a crosta continental, provavelmente por possuir valores maiores dessas razões, foi formada a partir do manto empobrecido. A Terra Total representa um reservatório com um valor médio dessas razões.

Tabela 16 - Concentrações e razões isotópicas atuais de U,Th e Pb no sistema manto-crosta. (Heaman & Ludden, 1991)

Teores e razões	Terra Total	Manto empobrecido	Crosta continental
U (ppb)	21	3,5	1200
Th (ppb)	88	8,5	5800
Pb (ppb)	170	50	8600
$^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$	9,1	4,7-5,9	10,6-10,8
$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	4,2	2,3-2,5	4,6-4,7
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	18,40	17,2-17,7	18,6-18,9
$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	15,58	15,42-15,45	15,58-15,65
$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	38,21	37,1-37,5	39,6-39,8

5.5.2 - O caráter isotópico de U, Th E Pb nos reservatórios DM, PREMA, HIMU e EM

Uma discussão mais expandida sobre o caráter isotópico de U, Th e Pb nos reservatórios do manto e da crosta é apresentado por Rollinson (1993), Figura 16. A crosta é dividida em: crosta superior, crosta média e crosta inferior. O manto é dividido em: manto empobrecido (DM), manto enriquecido (EM) manto com alta razão de urânio (HIMU) e manto prevalecente (PREMA). Também é mostrado um reservatório da Terra Total (*bulk earth*), que representa uma média das razões isotópicas da Terra (Tab. 20).

Quanto aos reservatórios crustais, pode-se especificar as seguintes características:

1 - A crosta continental superior apresenta um enriquecimento em U e Th, conseqüentemente têm altas razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

2 - A crosta continental média é empobrecida em U e, portanto, tem baixas razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ que podem ser inferiores aos valores do manto. O Th tem valor inferior ao da crosta superior, mas não é tão empobrecido quanto o urânio.

3 - A crosta continental inferior apresenta razões U/Pb e Th/Pb inferiores aos valores atuais do manto. As razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ são todas muito baixas e podem ser usadas para a distinção entre um reservatório mantélico e outro crustal.

Quanto aos reservatórios mantélicos, distinguem-se as seguintes características:

1 - O DM apresenta baixa razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e o tipo de rocha característica desse reservatório são os MORBs (basaltos de cadeias meso-oceânicas).

2 - O HIMU é o reservatório no qual tem-se o maior enriquecimento de U e de Th em relação ao Pb. Essas características foram observadas em algumas ilhas oceânicas onde se tinha um valor elevado das razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

3 - O EM apresenta altas razões $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para uma dada razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Esse reservatório é dividido em: manto enriquecido I (EM I) e manto enriquecido II (EM II).

O EM I possui afinidade com a crosta continental inferior e pode representar uma reciclagem de material dessa crosta. Outra hipótese sugere que esse reservatório seja enriquecido por metassomatismo do manto. O EM II possui afinidade com a crosta continental superior e pode representar uma reciclagem de sedimentos derivados do continente, na crosta continental, crosta oceânica alterada ou de ilhas oceânicas. Rollinson 1993, propõe que o EM I e o EM II são produzidos pela mistura entre o HIMU e sedimentos oceânicos subductados.

4 - O PREMA (manto prevalecente) poderia ser responsável pela geração de basaltos de ilhas oceânicas (os OIBs), arcos oceânicos e suítes de basaltos continentais, sugerindo que esse reservatório é o que melhor define o

caráter isotópico do manto, possuindo temos uma razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 18,2 e 18,5.

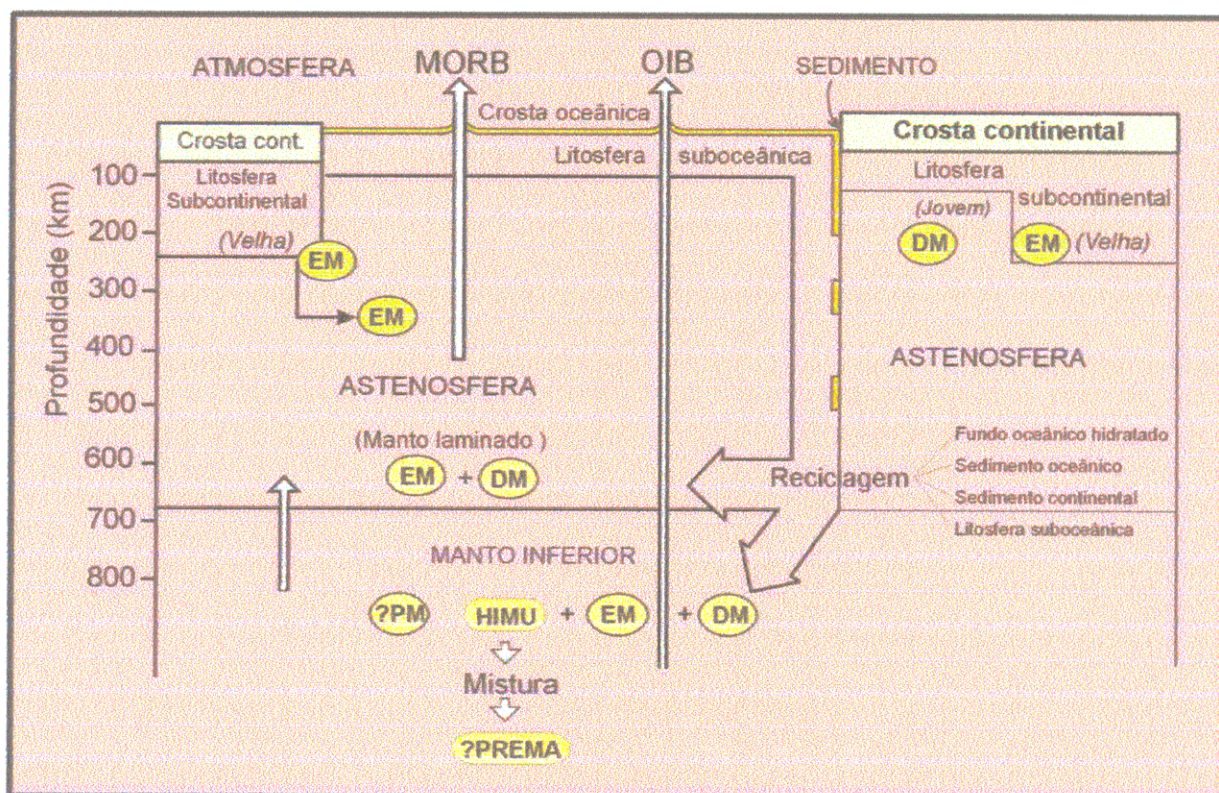


Figura 16 – Diagrama mostrando os diferentes reservatórios da crosta e do manto e a possível relação entre eles, baseado nas observações de geoquímica de isótopos. EM- Manto enriquecido, DM- Manto empobrecido, HIMU- Manto com altas razões U/Pb, PREMA- Manto prevalecente, PM- Manto primitivo. Segundo a nomenclatura de Zindler & Hart (1986).

5.5.3 - Características dos MORBs e dos OIBs

Os OIBs são originados de fontes profundas do manto, sendo mais primitivos que os MORBs que se formaram na astenosfera, sendo portanto secundários e formados em zonas menos profundas. A tabela 18 apresenta os valores das razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, usados para verificar se os materiais geológicos (p.ex., rochas vulcânicas e sedimentos

pelágicos recentes) são provenientes de MORBs, OIBs ou granulitos da crosta inferior.

Tabela 17 - Razões isotópicas de reservatórios da crosta e do manto (entre parênteses, os valores de algumas razões atuais), de Rollinson, 1993.

Ambiente	$^{238}\text{U}-^{206}\text{Pb}$	$^{235}\text{U}-^{207}\text{Pb}$	$^{232}\text{Th}-^{208}\text{Pb}$
Crosta superior	Alta U/Pb; Alta $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Alta U/Pb; Alta $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Alta Th/Pb; Alta $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
Crosta média	Empobrecida em U; Baixa em $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Empobrecida em U; Baixa em $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Moderada. a alta em Th e em $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
Crosta inferior	Alto empobrecimento de U; Muito baixa $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (14.0)	Alto empobrecimento de U; Muito baixa $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (14.7)	Alto empobrecimento de Th; Muito baixa $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
DM	Baixa U/Pb; Baixa $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (17.2-17.7)	Baixa U/Pb; baixa $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (15.4)	Th/U=2.0+/-0.4; Baixa $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (37.2-37.4)
HIMU	Alta U/Pb; Alta $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (>20.8)	Alta U/Pb; alta $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Alta Th/Pb
EM I	Baixa U/Pb; Baixa $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (17.6-17.7)	Baixa U/Pb; baixa $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (15.46-15.49)	Th/U=2.0+/-0.4; baixa $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (38.0-38.2)
EM II	Para uma $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ tem-se alta $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$		
PREMA	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (18.2-18.5)		
Terra total	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ = 18.4 +/- 0.3	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ = 15.58 +/- 0.08	Th/U=4.2; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ = 38.9 +/- 0.3

5.5.4 - Concentrações de U, Th e Pb em diferentes rochas

A tabela 19 apresenta as concentrações dos elementos U, Th e Pb em rochas ígneas, metamórficas, sedimentares e meteoritos. Nota-se uma maior concentração desses elementos

em granitos, sienitos, gnaisses, granulitos e folhelhos. Uma concentração moderada é observada em arenitos, carbonatos, argilas de oceano profundo, gabros e basaltos. Baixas concentrações são verificadas em condritos, acondritos e meteoritos de ferro. Rochas ultramáficas também apresentam baixas concentrações desses elementos.

Na tabela 20, nota-se que:

1 - As razões isotópicas de chumbo apresentam-se variáveis para rochas da crosta superior e baixas para rochas da crosta inferior, concordando com as tendências geoquímicas desses isótopos já discutidas em itens anteriores;

2 - Os valores dessas razões em rochas vulcânicas de zonas de subducção são semelhantes aos dos MORBs; e

3 - Os sedimentos pelágicos recentes apresentam valores mais próximos aos dos OIB's.

Tabela 18 - Concentração de U-Th-Pb em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, de Faure (1977 e 1986).

Tipo de rocha	(continua)				
	U, ppm	Th, ppm	Pb, ppm	Th/U	U/Pb
Granito c/ baixo teor de Ca	3,0	17	19	5,7	0,16
Granito c/ alto teor de Ca	3,0	8,5	15	2,8	0,20
Sienito	3,0	13	12	4,3	0,25
Ultramáficas	0,001	0,004	1	4,0	0,001
Rochas basálticas	1,0	4,0	6	4,0	0,17
Folhelho	3,7	12	20	3,3	0,18
Arenito	0,45	1,7	7	3,8	1,73
Carbonatos	2,2	1,7	9	0,77	0,24
Argila de oceano profundo	1,3	7	80	5	0,016
Condritos	0,01	0,04	1,0	4,0	0,01
Acondritos	0,07	0,36	0,4	0,19	0,175
Meteoritos de Ferro	0,008	0,01	0,1	1,25	0,08
Troilitos	0,009	?	5,9	-	0,002
Gabro	0,84	3,8	2,7	4,52	0,311
Basaltos	0,43	1,6	3,7	3,72	0,116
Andesitos	~2,4	~8	5,8	3,33	0,414
Sienito Nefelino	8,2	17,0	14,4	2,07	0,569

(conclusão)

Tipo de rocha	U, ppm	Th, ppm	Pb, ppm	Th/U	U/Pb
Rochas Ganíticas	4,8	21,5	23,0	4,48	0,209
Gnaisses graníticos	3,5	12,9	19,6	3,68	0,179
Granulitos	1,6	7,2	18,7	4,5	0,086

Tabela 19 - Composição isotópica de Pb em vários tipos de rochas (Rollinson, 1993).

Tipo de rocha	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
MORB tipo-N			
Atlântico	18,28 – 18,50	15,45 – 15,53	37,2 – 38,0
Pacífico	17,98 – 18,50	15,44 – 15,51	37,6 – 38,0
Indico	17,31 – 18,50	15,43 – 15,56	37,1 – 38,7
MORB tipo-E	18,50 – 19,69	15,50 – 15,60	38,0 – 39,3
OIB (basaltos de ilhas oceânicas)			
Mangaia	21,69	15,84	40,69
Upolu Samoa	18,59	15,62	38,78
Walvis Ridge	17,54	15,47	38,14
St. Helena	20,40 – 20,89	15,71 – 15,81	39,74 – 40,17
Cabo Verde	18,88 – 20,30	15,52 – 15,64	38,71 – 39,45
Tr. da Cunha	18,60 – 18,76	15,52 – 15,59	38,93 – 39,24
Kerguelen	17,99 – 18,31	15,48 – 15,59	38,29 – 38,88
Havaii	17,83 – 18,20	15,44 – 15,48	37,69 – 37,86
Rochas vulcânicas de zonas de subducção Arco vulcânico juvenil			
Phillipines	18,27-18,47	15,49-15,64	38,32-38,83
Marianas	18,70-18,78	15,49-15,57	38,14-38,43
Java	18,70-18,72	15,63- 15,65	38,91 – 38,96
Stromboli	18,93-19,10	15,64-15,97	39,01 - 39,08
Lr Antilles	19,75-19,93	15,67-15,85	38,85-39,75
Crosta superior			
Arqueano	15,64-33,96	14,56-18,89	34,76-53,00
Granito Herciano	17,60-19,79	15,48-15,72	38,00-39,75
Sedimentos pelágicos recentes			
Pacífico	16,72-19,17	15,57-15,75	38,43-39,19
Atlântico	18,61-19,01	15,58-15,78	38,93-39,19
Granulitos da crosta inferior – Arqueano			
Lewisiano	13,52-20,68	14,43-15,67	33,19-57,36
Enderby Land	15,68-27,05	15,61-19,52	35,50-126,6
America do Sul	13,52-27,71	14,54-17,47	33,61-44,62

6 - APLICAÇÃO DO MÉTODO DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA EM ROCHAS DA PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJÁS

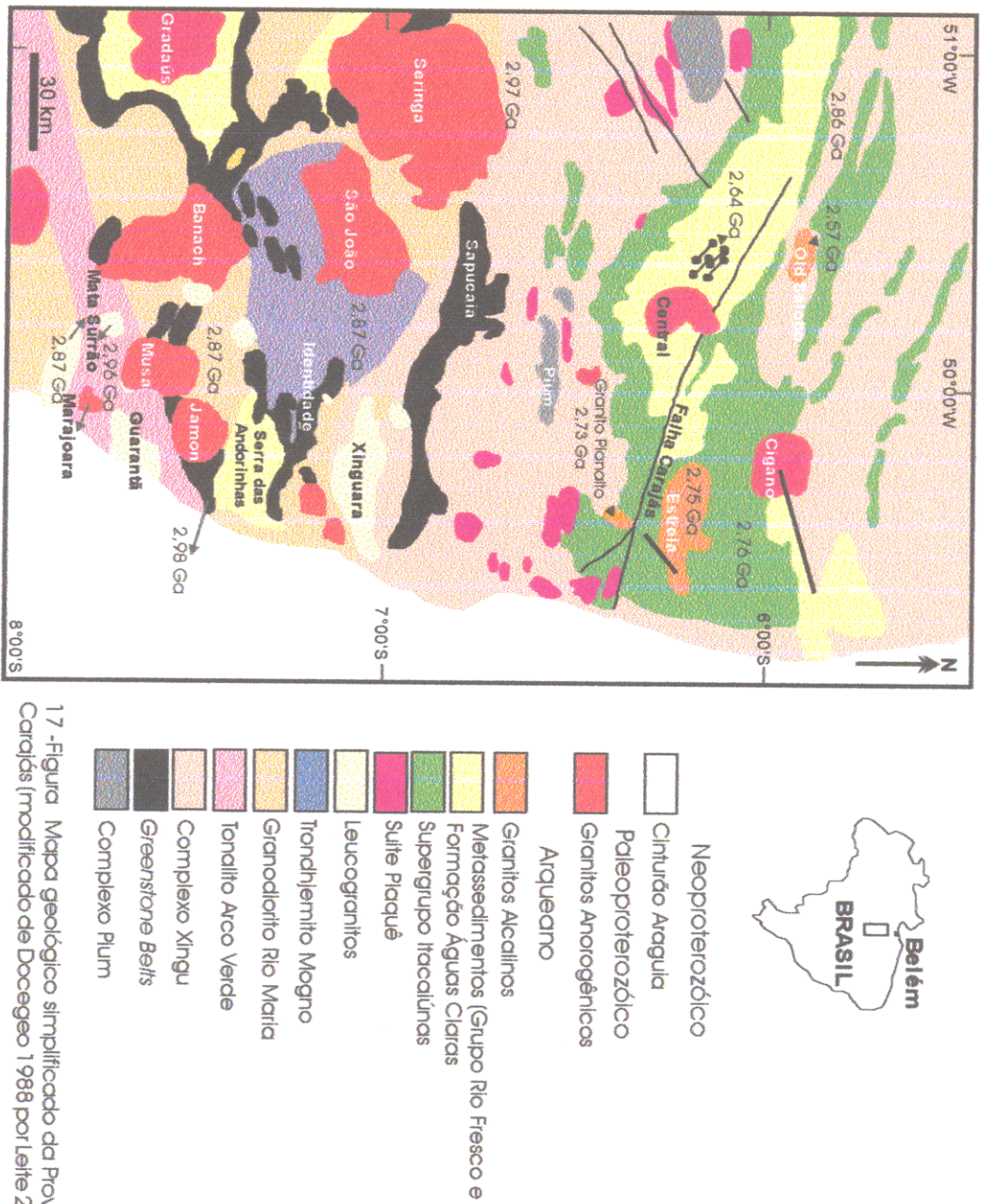
Neste trabalho o método de DI foi aplicado em três conjuntos de rochas da Província Mineral de Carajás. Procurou-se escolher rochas que apresentassem composição, contexto geológico e idade que levem a diferentes concentrações de U e de Pb e razões isotópicas de Pb. Dessa forma, a metodologia desenvolvida será testada, tentando-se extrair informações geoquímicas e geocronológicas dos dados obtidos.

6.1 - CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL DA PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJÁS (PMC)

A PMC (Figura 17), sudeste do Estado do Pará está localizada no sudeste do Cráton Amazônico, um dos maiores escudos precambrianos do mundo. O cráton é considerado como tendo sido formado, na sua maior parte, durante o Proterozóico, mas alguns componentes arqueanos têm sido reconhecidos (Cordani & Brito Neves 1982). A PMC representa uma importante província metalogenética (ferro, ouro, cobre, manganês, estanho e alumínio) e contém algumas das seqüências de rocha mais antigas do cráton. A província foi formada e tectonicamente estabilizada no Arqueano, tendo sido afetada por um evento extensivo paleoproterozóico o qual foi acompanhado pela formação de granitos anorogênicos intrusivos associados a diques máficos e félsicos (Macambira & Lafon 1995).

A síntese a seguir foi extraída de Macambira & Lafon (1995). A PMC está dividida no Cinturão de Cisalhamento Itacaiúnas, a norte, e no terreno granito-greenstone de Rio Maria, a sul. O Cinturão Itacaiúnas (Araújo, et al. 1988) é na sua maior parte composto por gnaisses (Complexo Xingu e alcalinos), rochas de alto grau (Complexo Pium), seqüências vulcanosedimentares de Supergrupo Itacaiúnas (Grupo Grão Pará e correlatos) e granitóides (Suíte Plaqué). No terreno granito-greenstone de Rio Maria ocorrem as rochas mais antigas da PMC, consistindo de granitóides (o Tonalito Arco Verde, Granodiorito Rio Maria, Trondhjemito Mogno, granitos Xinguara e Mata Surrão) e seqüências greenstones do Supergrupo Andorinhas.

Alguns eventos metamórficos foram propostos para a região de Carajás baseados em idades U-Pb em zircão, titanita e monazita obtidas por Machado et al. (1991), considerando os modelos tectônicos de Araújo et al. (1988) e DOCEGEO (1988). De acordo com esses autores, o evento mais antigo detectado foi uma migmatização que afetou o Complexo Xingu (2859 +/- 4 Ma). A formação e a deposição do Grupo Grão Pará (2758 +/- 2 Ma) pode ser associada a um evento de cisalhamento (2,77 - 2,73 Ga). Um evento posterior (2581-2497 Ma), descrito como reativação de embasamento, também afetou a região. Esses autores não detectaram o evento orogênico Transamazônico (cerca de 2,0 Ga), o qual foi previamente apontado para explicar as idades obtidas pelos métodos Rb-Sr, K-Ar e Ar-Ar (Gomes et al., 1975; Tassinari et al., 1982; Renne et al., 1988). Se essa orogênese realmente afetou a região, foi restrita a um metamorfismo de muito baixo grau. Costa et al. (1995) e Macambira & Lafon (1995) interpretaram as idades Rb-Sr e K-Ar de cerca de 2,0 Ga para a região de Carajás como



17 - Figura Mapa geológico simplificado da Província Mineral de Carajás (modificado de Docego 1988 por Leite 2001).

resultado de aquecimento generalizado durante o evento extensivo e associado a granitos intrusivos de 1,88 Ga.

6.2 - O GRANULITO PIUM

As rochas granulíticas do Complexo Pium da PMC têm sido até então descritas somente no Cinturão Itacaiúnas, Figura 18. Inicialmente, as rochas granulíticas foram consideradas como parte do embasamento da região formado pelo Complexo Xingu (Hirata et al. 1982) ou nele intrusivas (DOCEGEO 1988). Posteriormente foram interpretadas como fragmentos de crosta inferior alojados ao longo de zonas de cisalhamento (Araújo et al. 1988).

De acordo com Araújo & Maia (1991), o Complexo Pium ocorre como corpos alongados, com comprimento máximo de 35 km, paralelos à foliação regional E-W. As duas maiores ocorrências são as do rio Pium (na maior parte, granulitos máficos) e do rio Cateté (comumente granulitos félsicos) no sul e leste do Cinturão Itacaiúnas, respectivamente (Figura 18). Os granulitos máficos são comumente toleíticos e interpretados como mais antigos que os granulitos félsicos calco-alcalinos. Os granulitos félsicos são charnoquitos, enderbitos e subordinados charno-enderbitos. Eles são faneríticos, médios a grossos, cinzas, de textura equigranular a inequigranular, exibindo diferentes graus de anisotropia devido à deformação heterogênea. As rochas máficas (granulitos a hiperstênio e plagioclásio) são faneríticas, de grão médio, melanocráticas e isotrópicas.

Pidgeon et al. (2000), analisando grãos de zircão de uma amostra de enderbite da área Pium pelo método U-Pb (SHRIMP) determinaram as idades de 3002 ± 14 Ma em núcleos de 2859 ± 9 Ma para as zonas de sobrecrecimento. As idades

foram interpretadas como aquelas do protólito ígneo e do metamorfismo granulítico, respectivamente.

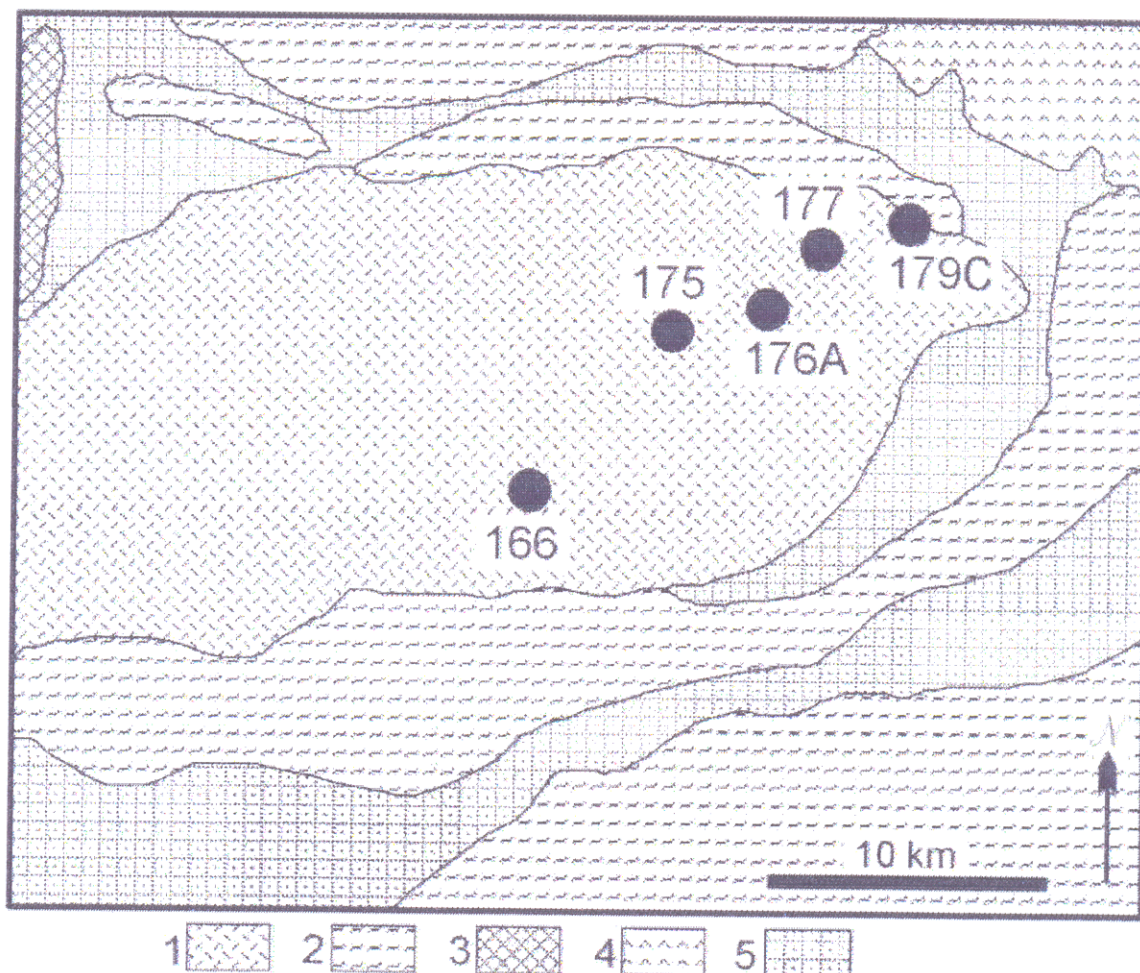


Figura 18 - Mapa geológico do Complexo Pium (área Catete) e localização das amostras estudadas, segundo Araújo & Maia (1991). 1-Complexo Pium, 2-Ortognaisses, 3-Metaultramáficas, 4-Metavulcânicas máficas, e 5-Complexo gnáissico-migmatítico (Adaptado de Rodrigues 1992).

6.3 - GRANITÓIDES DA PMC

A granitogênese arqueana do terreno granítico-greenstone de Rio Maria é representada por vários tipos de granitóides similares em seus amplos aspectos, àqueles encontrados em outros terrenos arqueanos do mundo, com idades entre 2,96 e

2,87 Ga (Dall'Agnol *et al.* 1997). No Cinturão Itacaiúnas, os eventos da granitogênese não estão completamente definidos, mas a ocorrência de granitos subalcalinos do tipo A, de 2,55 e 2,76 Ga, representa uma importante diferença entre as duas regiões da PMC.

Segundo Dall'Agnol *et al.* (1997), sete grupos de granitóides podem ser distinguidos na PMC de acordo com as feições petrológicas e dados geoquímicos. Cinco grupos (1 a 5) têm idades arqueanas e dois (6 e 7), idades paleoproterozóicas. Os granitóides arqueanos foram formados entre 3,0 a 2,5 Ga e os paleoproterozóicos entre 1,95 e 1,86 Ga. Três grupos de granitóides arqueanos ocorrem na região de Rio Maria (Dall'Agnol *et al.* 1997): (1) Trondhjemitonálitos do tipo TTG; (2) Granodiorito Rio-Maria e rochas calco-alcalinas similares; (3) leucogranitos potássicos de afinidade calco-alcalina. Os grupos (4) e (5) são representados, respectivamente, pelos granitóides da suíte Plaqué (Araújo & Maia 1991, Jorge João *et al.* 1991), pelos granitos foliados subalcalinos (Barros *et al.* 1992), ambos aflorando no Cinturão Itacaiúnas. Os dois grupos de granitos paleoproterozóicos são: (6) o granito calco-alcalino correlacionado à suíte Parauari de 2,0-1,9 Ga e (7) os granitos anorogênicos de 1,88 Ga.

Para a aplicação da metodologia implantada, foram analisadas amostras de rocha total de dois corpos de granitóides, o Granodiorito Rio Maria (arqueano) e o Granito Musa (paleoproterozóico).

6.3.1 - O Granodiorito Rio Maria

O Granodiorito Rio Maria, que compõe o grupo 2 (de Dall'Agnoll et al. 1997) é representado por um batólito, intrusivo no Supergrupo Andorinhas (Figura 19). Ele exhibe muitos traços petrográficos típicos, tornando relativamente fácil identificar e correlacionar as diferentes ocorrências desse granitóide. Ele cobre uma grande área da região de Rio Maria, sendo exposto, em alternância com outras unidades, desde o sul de Xinguara até o norte de Redenção. Alguns granitóides descritos nas regiões do Tucumã, Cumaru e Carajás são também correlacionadas com o Granodiorito Rio Maria. Rochas máficas e intermediárias, formando enclaves ou mais raramente pequenos corpos, são comumente associadas com o granodiorito datado pelo método U-Pb em zircão em $2874 \pm 9/10$ Ma (Macambira & Lancelot, 1991).

Medeiros (1987) identificou duas fácies dominantes no Granodiorito Rio Maria: biotita-hornblenda-granodiorito (BHGd) e hornblenda-biotita-granodiorito (HBGd). Essas rochas apresentam uma textura granular média bem preservada. As fácies a biotita (BGd), finas e monzogranítica (MzG) mais rasas. Os enclaves do Granodiorito Rio Maria são mais ricos em anfibólio e em opacos e sua disposição é concordante com a fraca foliação regional, sendo um dos argumentos apresentados por Medeiros (1987) para propor uma colocação sintectônica para o batólito.

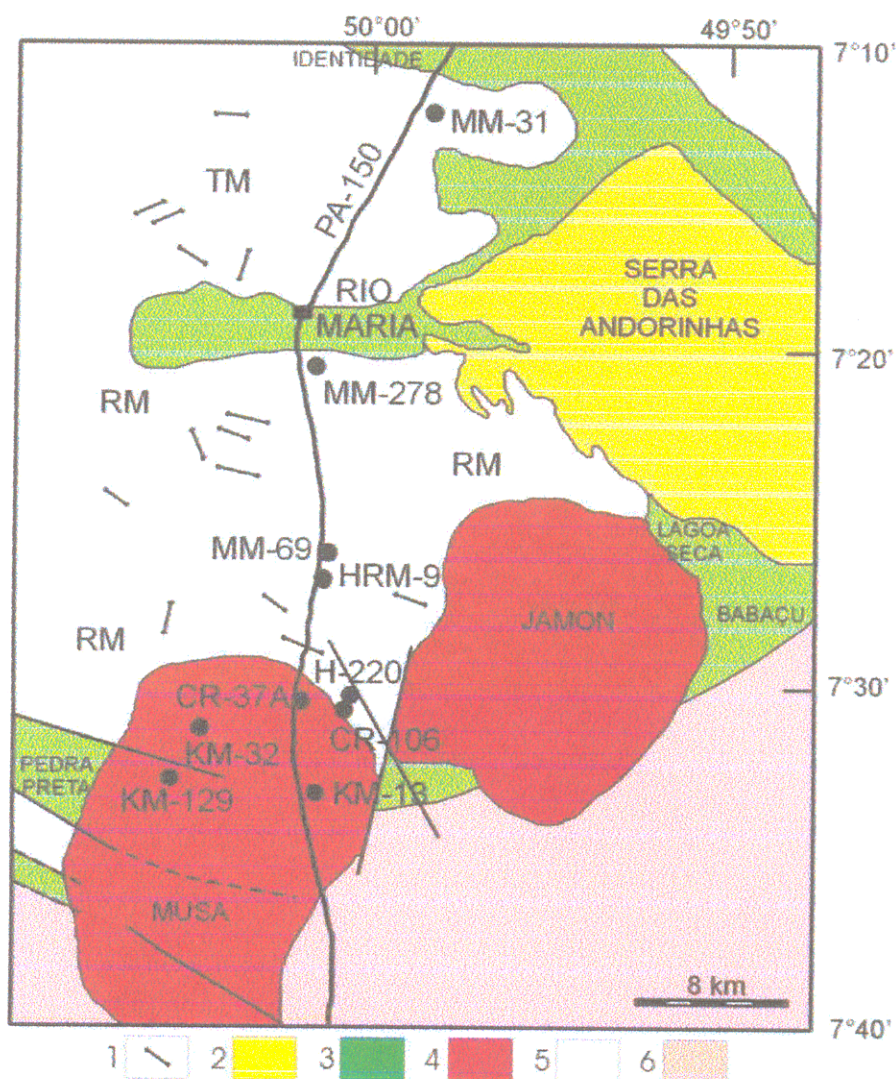


Figura 19 - Mapa geológico da região de Rio Maria, mostrando o Granodiorito Rio Maria, o Granito Musa e a localização das amostras estudadas. 1-Diques, 2-Següências sedimentares (Grupo Rio Fresco), 3-Greenstone belts (Supergrupo Andorinhas), 4-Granitos proterozóicos (Musa e Jamon), 5-Granitóides Arqueanos (RM: Granodiorito Rio Maria, TM: Trondhjemito Mogno), 6-Complexo Xingu incluindo o Tonalito Arco Verde (Adaptado de Medeiros 1987).

A composição mineralógica das amostras (MM-278, HRM-9 e H-220) foi determinada por Medeiros (1987). A composição mineralógica da amostra MM-69 foi determinada por Macambira (1992). A composição da amostra MM-31 não foi determinada (Tabela 21).

Tabela 20 – Composição mineralógica (%) das amostras do Granodiorito Rio Maria (Medeiros 1987 e Macambira 1992)

Amostra	MM-278	HRM-9	H-220	MM-69
Fáceis	HBGd	BHGd	BHGd	HBGd
Quartzo	32,1	24,5	19,9	20,0
Plagioclásio	38,3	54,6	52,5	50,0
Microclina	17,9	10,5	5,9	20,0
Biotita	3,5	2,0	5,0	7,0
Hornblenda	3,1	3,9	12,8	3,0
Clorita	2,9	1,8	0,9	TR
Esfeno	0,8	0,3	0,5	TR
Opacos	-	-	1,9	TR
Epídoto	1,1	2,0	0,1	TR
Outros minerais	0,2	0,1	0,4	TR

TR - TRAÇOS

6.3.2 - O Granito Musa

O magmatismo proterozóico anorogênico é um dos mais importantes eventos do Cráton Amazônico. Os granitos anorogênicos e as rochas associadas são correlacionadas às séries de granito rapakivi dos escudos fennoscandiano e norte-americano (Dall'Agnoll et al. 1997).

Os granitos proterozóicos anorogênicos da PMC apresentaram idades concentradas em torno de 1,88 Ga e são os granitos anorogênicos mais antigos do cráton, formando vários batólitos e plútons, expostos indistintamente em toda a PMC (Figura 19).

O Granito Musa tem várias similaridades com o Jamon, um plúton adjacente. Ambos são corpos de nível raso, colocados sob pressões de cerca de 3 kbar. Eles têm contatos discordantes com as rochas encaixantes. Nas seqüências de greentone foram encontradas cordierita, hornblenda hornfels. Os granitóides arqueanos também apresentam forte recristalização metamórfica (Dall'Agnol et al. 1999).

O Granito Musa não é foliado e as estruturas deformacionais se resumem a falhas e fraturas. No pluton, a distribuição das diferentes fácies não é regular, sendo somente possível indicar áreas de dominância de fácies principais que, segundo Gastal et al. (1987), são: biotita-anfibólio monzogranito (BAM); anfibólio-biotita monzogranito (AMB), biotita monzogranito (BM), leucomonzogranito (LM), anfibolito-biotita sienogranito (ABS) e microsienogranito (McS). Gastal (1987) descreveu também diques máficos (dacitos porfiríticos, microlíticos e microgranitos porfiríticos) que cortam o Granito Musa e suas encaixantes, o Granodiorito Rio Maria e as seqüências greenstones. Os dados petrográficos geoquímicos confirmam que essas rochas são geneticamente associadas ao Granito Musa (Gastal 1987).

Diferentemente dos outros granitos anorogênicos da região do Xingu, o granito estudado não é mineralizado a estanho. Entretanto, mineralização de wolframita associada com veios de quartzo cortando os metassedimentos do greenstone, têm sido descrita na área Pedra Preta, sendo provavelmente relacionada ao plúton Musa. O plúton Musa tem uma idade de $1883 \pm 5/-2$ Ma (U-Pb em zircão e titanita, Machado et al. 1991). Posteriormente Macambira (1992) apresentou 20 análises Rb-Sr de amostras das diversas fácies do Granito Musa, incluindo os diques. Tratando individualmente as fáceis, esse autor constatou uma variação sistemática do parâmetro de "idade" e "razão inicial do Sr" segundo o grau de evolução do granito. Assim, os monzogranitos (menos evoluídos) apresentaram maior idade (1817 ± 20 Ma) e menor razão inicial ($0,70172 \pm 0,00192$) que os sienogranitos (mais evoluídos, idade de 1656 ± 58 Ma e razão inicial de $0,7117 \pm 0,0050$). Esses dados sugeriram uma abertura do sistema Rb-Sr na escala de rocha total.

Tabela 21 – Composição mineralógica (%) das amostras do Granito Musa (Gastal 1987)

Amostra	CR-106b	KM-129	CR-37b	KM-32	KM -13b
Fácies	Dacito porfiro	Monzo – granito	Leucomon-zogranito	Sieno - granito	Microsieno - granito
Quartzo	4,4	34,1	32,3	32,4	32,6
Plagioclásio	16,4	23,6	31,5	13,8	17,6
Microclínio	-	37,2	33,0	47,6	49,2
Biotita	5,3	3,2	0,4	2,3	0,2
Anfibólio	-	0,1	-	1,1	-
Clorita	-	0,6	0,6	0,6	TR
Opacos	2,6	0,3	0,7	1,6	0,4
Titanita	-	0,3	0,4	TR	-
Alanita	-	TR	0,4	-	-
Fluorita	-	TR	0,4	TR	-
Apatita	-	TR	-	TR	-
Acessórios	0,2	0,6	0,1	0,4	TR
Matriz	71,1	-	-	-	-

6.4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.4.1 – Granulito Pium

As amostras estudadas nesta dissertação provêm da área Cateté (figura 19), tendo sido coletadas durante a excursão do Projeto Grande Carajás (Araújo & Maia 1991) e gentilmente cedidas ao Pará-Iso. Elas fazem parte de um grupo maior anteriormente analisado pelo método Pb-Pb por Rodrigues (1992) que determinou uma idade de 3044 +/- 64 Ma, interpretada como aquela do protólito ígneo. Não se dispõe da descrição petrográfica detalhada para as amostras analisadas.

Os resultados das análises isotópicas das cinco amostras do Granulito Pium estão apresentadas na tabela 22 e foram usadas para a construção do diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figura 20). Os pontos analíticos não apresentaram alinhamento com elipse de erro de 2 sigma. Contudo, a idade fornecida por esse diagrama foi de 2875 +/- 969 Ma, com

elipse de erro de 1 sigma (MSWD = 64) que se aproximou da idade calculada por Pidgeon et al. (2000) de 2859 +/- 9 Ma pelo método U-Pb em zircão (SHRIMP), zona exterior.

Tabela 22 – Razões isotópicas de Pb, das amostras do Granulito Pium (área Cateté)

Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	%desvio $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	%desvio $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	%desvio $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Th/U	$^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$
175	14,9134	0,0640	15,2504	0,0782	34,5952	0,0945	3,476	1,36328
166	15,4508	0,0806	15,2843	0,0964	37,6726	0,1120	7,258	3,12733
177	15,6186	0,0566	15,2767	0,0743	35,0344	0,0940	3,169	2,44591
176	15,9187	0,0721	15,6209	0,0851	38,0926	0,1000	6,642	4,52650
179	16,2153	0,0500	15,5054	0,0673	35,0241	0,0857	2,582	3,18113

Os teores de U e de Pb das amostras do Granulito Pium foram calculados pelo método de DI conforme estabelecido neste trabalho. Os resultados obtidos (Tab.1) indicam valores médios de 0,6 e 14,3 ppm, respectivamente. Os teores de U são, via de regra, baixos como era de se esperar para rochas granulíticas. O processo de granulitização que afetou essas rochas promovendo a desidratação e saída dos elementos móveis como o U, certamente foi responsável pelos baixos teores de U. Por outro lado, os teores de Pb são relativamente altos, com média de 14,3 ppm (Tab.1), sendo possivelmente uma função da idade das rochas e do período decorrido entre a cristalização do protólito ígneo, mais rico em U, e a granulitização, que provocou a retirada de parte desse elemento.

As cinco amostras analisadas foram distribuídas no diagrama de Zartman & Doe (1981) e mostraram similaridade com rochas da crosta superior (quatro amostras) e orógeno (uma amostra), veja as Figuras 23, 24 e 26.

A figura 22 mostra a evolução do Pb (diagrama de Zartman & Doe) para esse granulito, que se deu em dois estágios: o primeiro com valor de μ (mu) de 8,9, calculado através do modelo de evolução do Pb e o segundo de μ entre 1,4-4,5, calculado com as razões isotópicas das amostras; e o estágio atual.

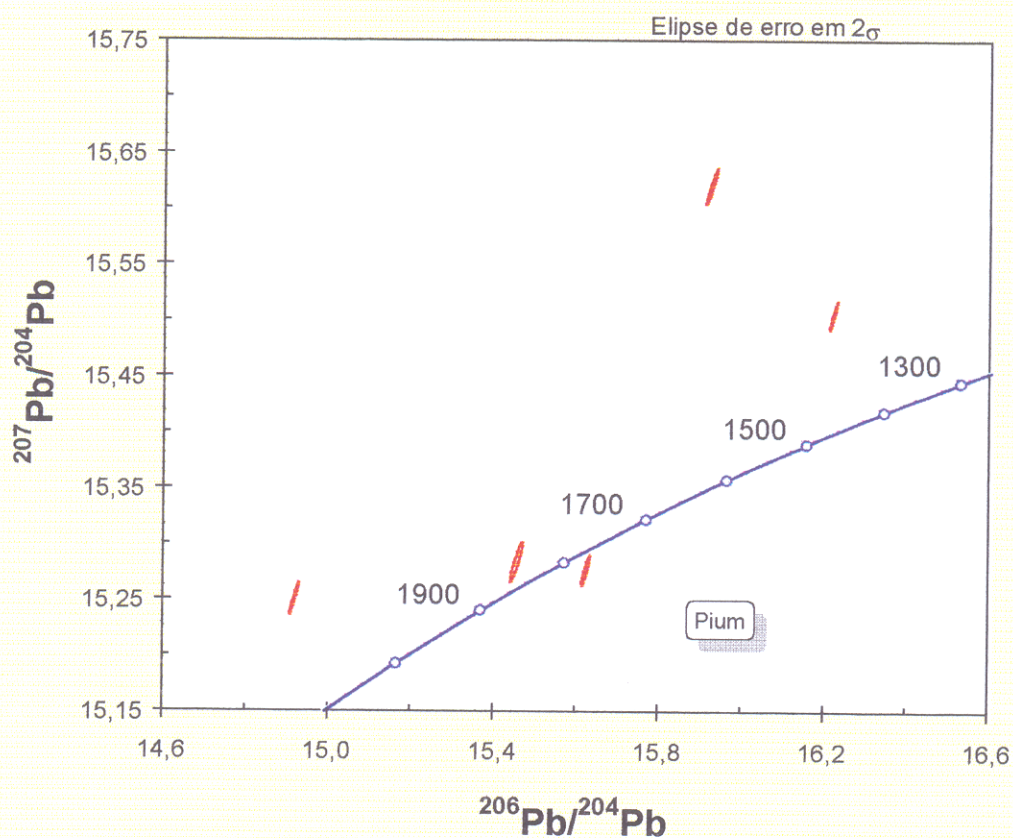


Figura 20 - Diagrama isocrônico $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ de amostras do Granulito Pium.

6.4.2 - Granodiorito Rio Maria

Quatro amostras do Granodiorito Rio Maria e uma do Trondhjemitó Mogno, respectivamente dos grupos 2 e 1 dos granitóides da PMC (Dall'Agnol et al. 1997) foram selecionados para este estudo. Os pontos de coleta estão indicados na Figura 19 que mostra que os batólitos contemporâneos são adjacentes. As descrições petrográficas das amostras foram realizadas por Medeiros (1987) e Macambira (1992).

Os resultados das razões isotópicas de Pb das amostras selecionadas foram lançados no diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ fornecendo uma isócrona que indicou uma idade de 2989 +/- 250 Ma (Figura 21). O alto desvio sobre as idades é resultado do grau de alinhamento (MSWD=55) dos pontos analíticos. Contudo, a idade obtida superpõe-se com aquelas do Granodiorito Rio Maria e Trondhjemitó Mogno pelo método U-Pb em zircão por Macambira & Lancelot (1991), de 2874 +/- 10 Ma e Pimentel & Machado (1994) de 2871 +/- 4 Ma, respectivamente. No conjunto, a amostra de Trondhjemitó Mogno apresentou as menores razões isotópicas, mas apresentou boa correlação com a reta calculada.

Tabela 23 – Razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e desvios, das amostras do Granodiorito Rio Maria analisadas.

Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	%desvio $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	%desvio $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	%desvio $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Th/U
HRM-278	24,3952	0,0566	16,8468	0,0721	40,4491	0,09	2,543
HRM-9	22,236	0,0566	16,4848	0,0722	40,0718	0,09	2,887
HRM-220	22,2089	0,0566	16,4233	0,0721	40,9038	0,09	3,237
RM-69	25,0143	0,0566	17,0393	0,0724	41,2850	0,09	2,585
MM-31	19,6819	0,0566	15,8329	0,0721	39,1399	0,09	3,499

Os teores de U e de Pb determinados por DI para as amostras dos granitóides arqueanos estão na Tabela 23 e apresentam, em média, teores de 3,7 e 13,8 ppm. Esses valores são similares àqueles apresentados por Wedepohl (1966) para rochas granodioríticas e Trondhjemiticas.

As razões isotópicas do Pb das amostras estudadas foram recalculadas para o tempo de 2,87 Ga, a partir dos teores de U e razões isotópicas de Pb atuais. Os dados obtidos foram lançados no Diagrama de Zartman & Doe (1981), representado nas Figuras 23, 24 e 26. Os pontos apresentaram grande dispersão sendo que aqueles que se aproximaram das curvas de evolução propostas por aqueles autores, indicaram similaridades com rochas da crosta inferior (uma amostra do Granodiorito Rio Maria e uma do Trondhjemito Mogno) ou da crosta superior - orógeno (uma amostra do granodiorito).

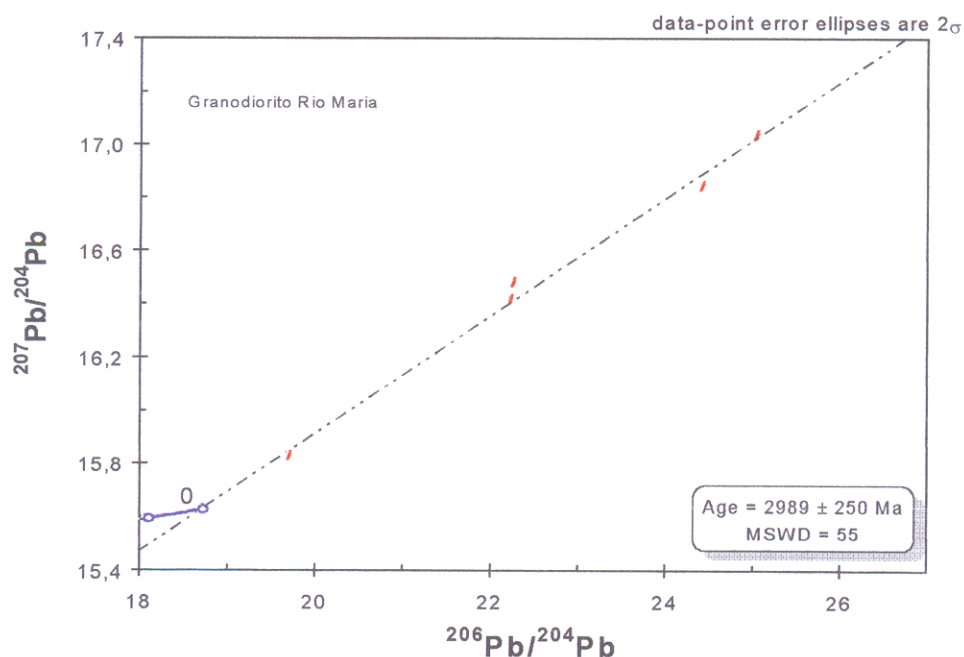


Figura 21 - Diagrama isocrônico $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ de amostras do Granodiorito Rio Maria.

6.4.3 - O Granito Musa

Cinco amostras do Granito Musa, indicadas na Figura 18, foram selecionadas para estudo. Como esse granito foi o primeiro a ser analisado, num período de teste da metodologia, foram feitas análises em duplicata para avaliar a reprodutibilidade dos resultados. Eliminando-se os pontos das duplicatas que tiveram maior desvio, construiu-se um diagrama isocrônico (Figura 22), com as razões indicadas na Tabela 24, obtendo-se então uma idade de 1769 +/- 51 Ma que se aproximou da idade determinada por Machado *et al.* (1991) de 1883 +/- 2 Ma pelo método U-Pb em zircão.

Os teores de U e de Pb das amostras do Granito Musa determinadas pelo método de DI (Tab. 1) apresentaram médias de 7,5 e 19,7 ppm respectivamente. Esses valores são os mais elevados dos três tipos de rochas estudados, como era de se esperar. Tais valores estão em acordo com aqueles apresentados por Wedepohl (1966) para rochas da mesma natureza.

Tabela 24 – Razões isotópicas de Pb das amostras do Granito Musa.

Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	%desvio $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	%desvio $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	%desvio $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Th/U
CR 106B	20,1763	0,0412	15,9273	0,0614	40,5259	0,847	3,996
KM-32	27,1396	0,0447	16,6578	0,115	41,9754	0,489	4,976
KM-129	25,0144	0,0447	16,4226	0,066	14,3903	0,279	3,809
CR-37B	30,284	0,0412	17,056	0,0609	55,6134	0,378	3,979
KM-13B	33,8477	0,0412	17,4368	0,0609	20,6166	0,517	4,235

As razões isotópicas do Pb das amostras estudadas foram calculadas para o tempo de 1,88 Ga e lançadas no diagrama de evolução do Pb terrestre de Zartman & Doe (1981) na Figuras 23, 24 e 26. Os pontos (determinam uma área de concentração)

se distribuem ao longo das curvas da crosta superior e somente um ponto do orógeno.

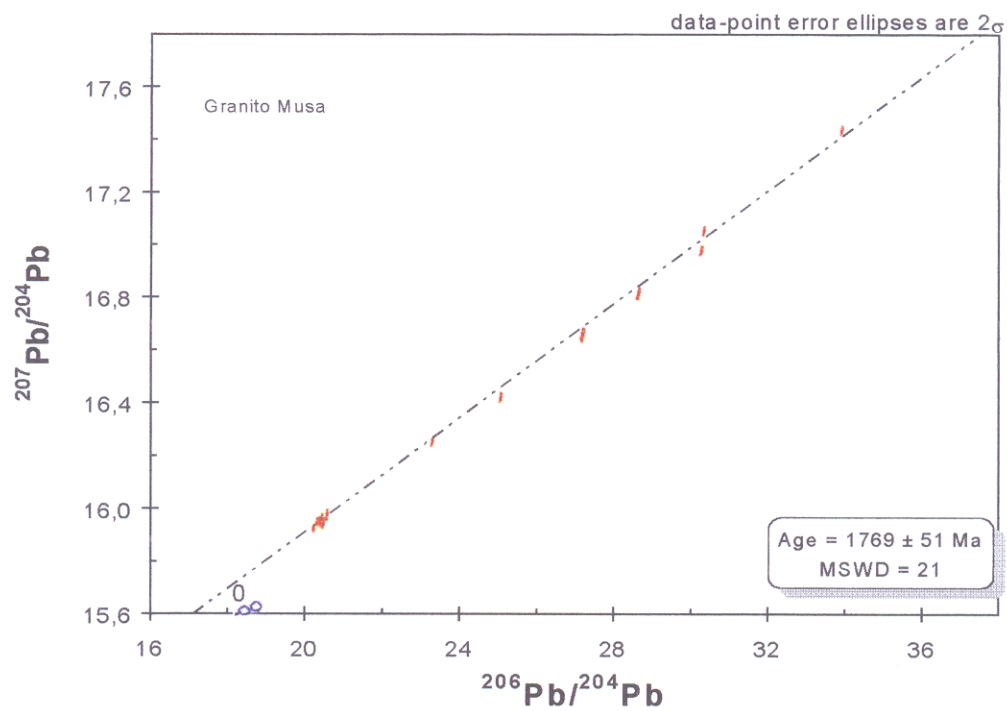


Figura 22 - Diagrama isocrônico $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ de amostras do Granito Musa.

Tabela 25 – Razões $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, para os três corpos estudados recalculadas para suas idades de formação

Corpo	Granito Musa (1,88 Ga)				Granodiorito Rio Maria (2,87 Ga)				Granulito Pium (3,04 Ga)			
	Amostra	CR106	CR37	KM32	KM129	KM13B	HRM	HRM	HRM	HRM	RM	175
$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$		15,416	15,338	15,691	14,244	16,629	278	9	220	69	31	176
		15,744	15,960	18,355	6,125	26,845	18,526	8,341	14,648	9,952	15,464	14,104
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$												15,069
												14,869
												14,953
												15,021
												15,084
												13,594
												13,232
												13,327

Diagrama de Zartman & Doe (1981)

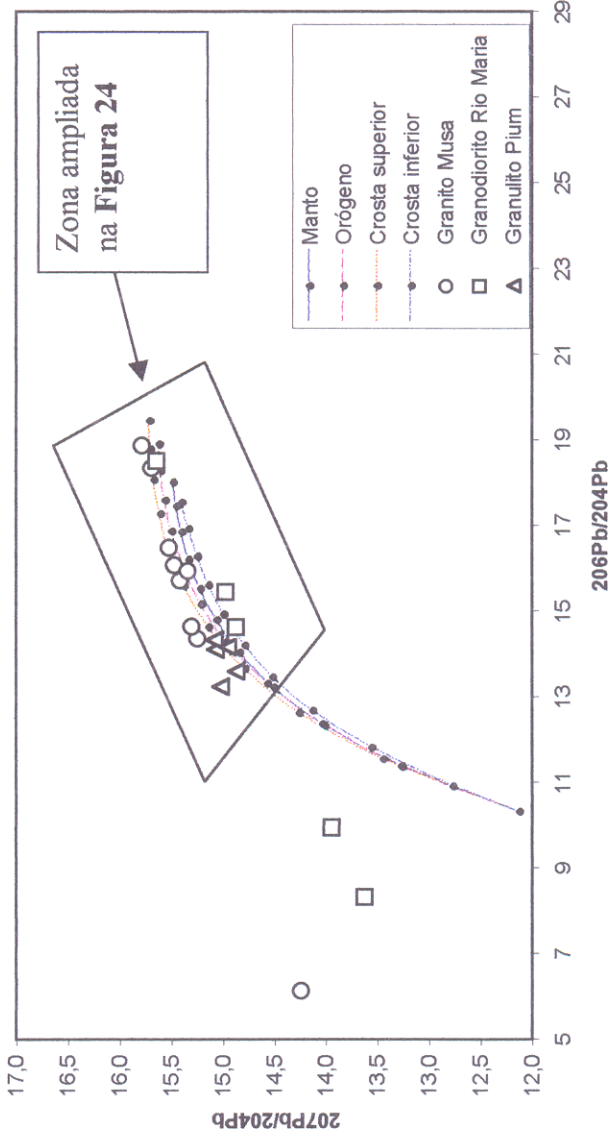


Figura 23 – Diagrama Zartman & Doe (1981) e o ambiente tectônico de acordo com as razões isotópicas de Pb das amostras.

Diagrama de Zartman & Doe (1981)

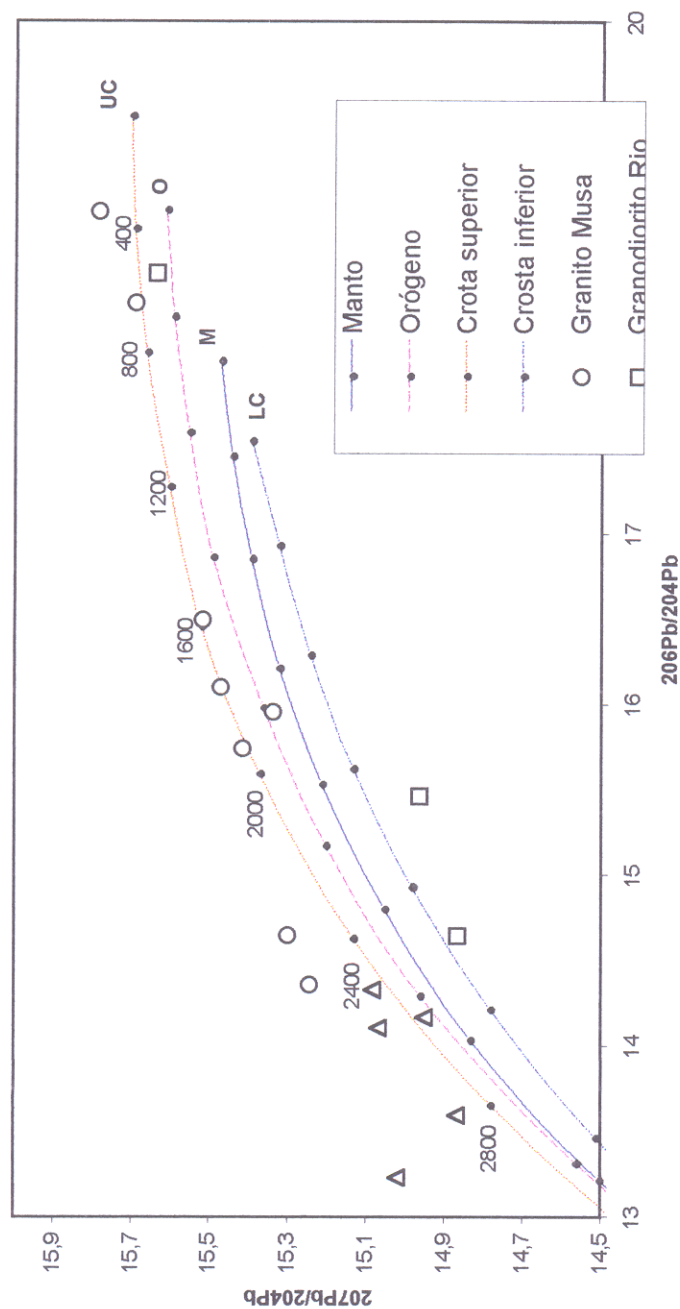


Figura 24 – Diagrama Zartman & Doe (1981) para as amostras, ampliando a zona de maior concentração e eliminando-se as amostras mais afastadas desta zona.

Diagrama de Zartman & Doe (1981)

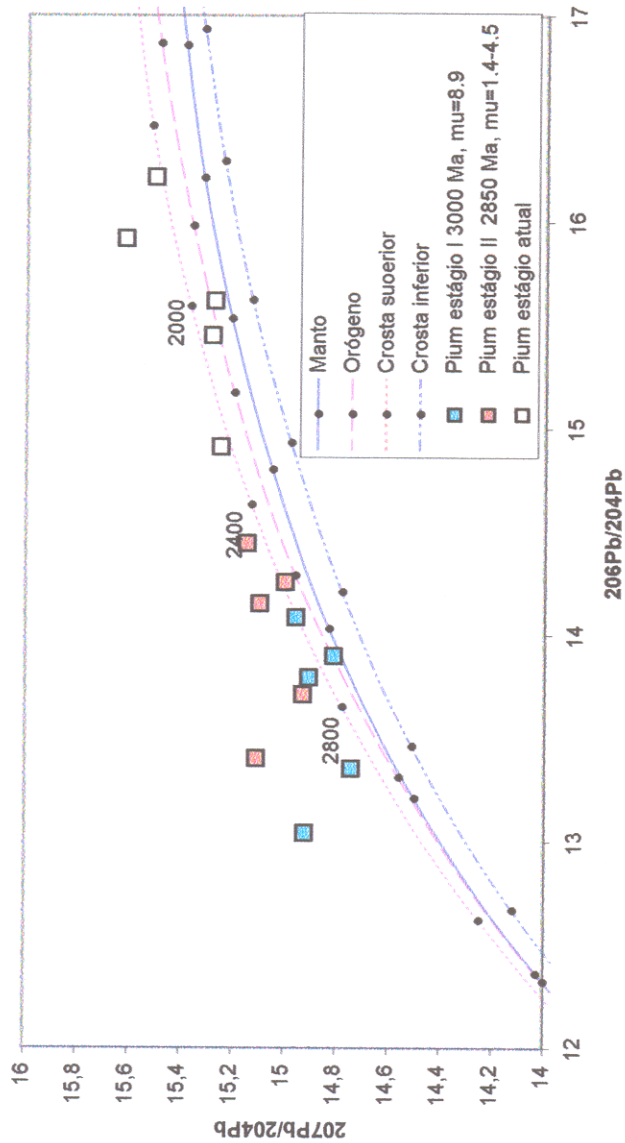


Figura 25 – Diagrama de evolução do Pb para o Granulito Pium em dois estágios (3000 e 2850 Ma) e atual.

206/204-208/204

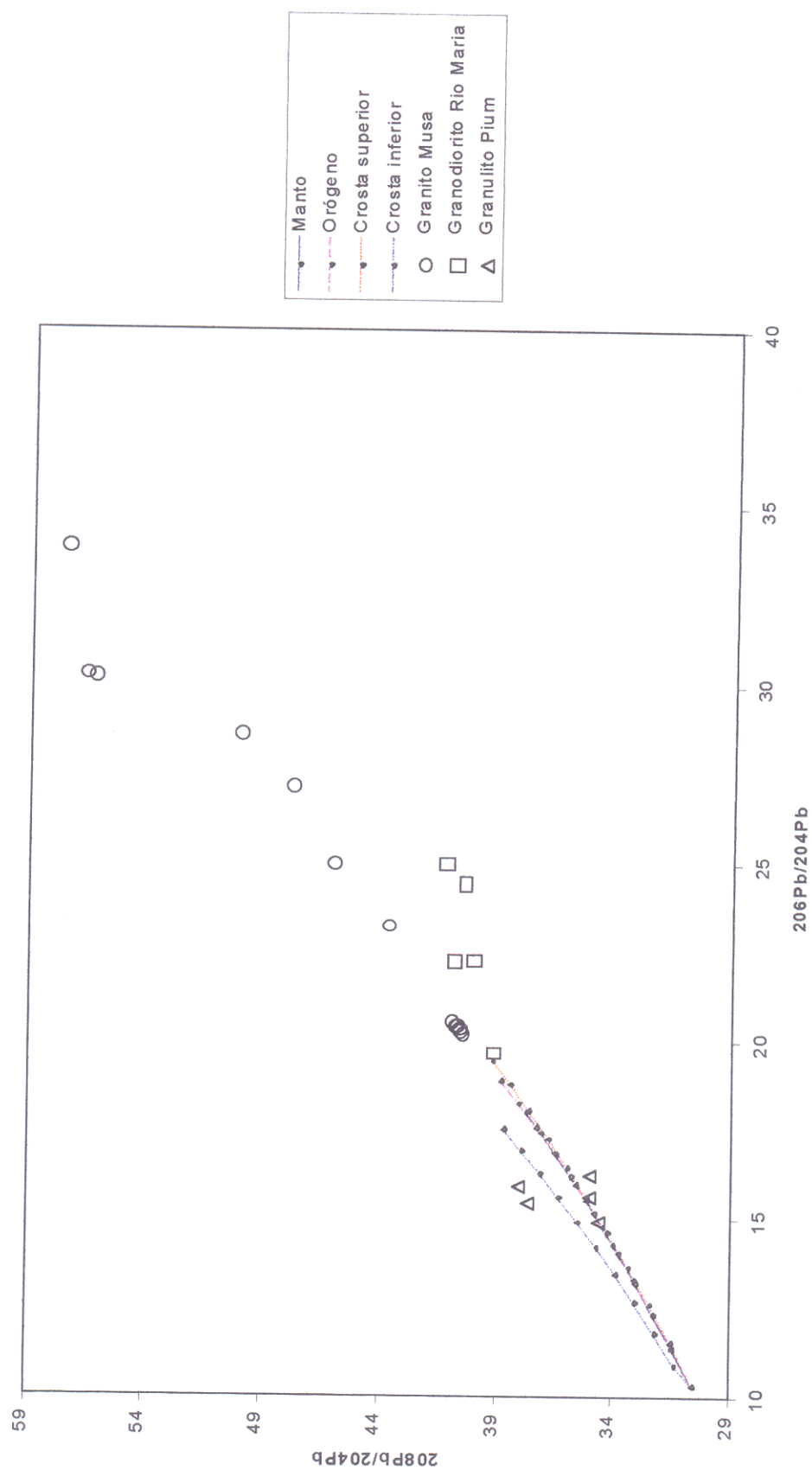


Figura 26– Diagrama de Zartman & Doe (1981) baseado nas razões de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

7 - CONCLUSÕES GERAIS

As seguintes conclusões foram obtidas ao final deste trabalho:

- A partir da mistura do traçador IPGG (Instituto de Geologia e Geocronologia Pré-cambriana de São Petersburgo, Rússia) e de padrões isotópicos internacionais foi possível, com a aplicação do método de Diluição Isotópica, calibrar com bastante segurança o traçador isotópico misto "A" ($^{235}\text{U}/^{208}\text{Pb}$) do Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Pará;
- Os seguintes resultados foram obtidos para o traçador A: $[^{208}\text{Pb}] = 3,924 \text{ nmol/g}$ e $[\text{Pb}] = 0,8165 \text{ ppm}$ (desvios de 0,55%); $[^{235}\text{U}] = 9,175 \text{ nmol/g}$ e $[\text{U}] = 2,1562 \text{ ppm}$ (desvios de 0,17%). Essas concentrações fazem esse traçador adequado para análises por Diluição Isotópica de materiais geológicos como zircão e rochas graníticas em geral;
- Algumas medidas preventivas que foram tomadas permitiram uma redução considerável da contaminação experimental total de cerca de 1 ng para poucas dezenas de pg. Foram elas: aumento do número de destilação dos reagentes; implantação do sistema de purificação de água Millipore; melhoria das técnicas de lavagem de materiais e manipulações;
- A aplicação do método de Diluição Isotópica em padrões internacionais de rocha com o uso do traçador "A" permitiu a determinação de teores de U e Pb similares àqueles apresentados na literatura;

- Análises de amostras de três corpos rochosos da Província Mineral de Carajás com teores de U e Pb teoricamente distintos (granulito arqueano Pium, granodiorito arqueano Rio Maria e granito paleoproterozóico Musa) indicaram teores similares aos de rochas de mesma natureza;
- As idades obtidas pelo método ^{207}Pb - ^{206}Pb para esses corpos da Província de Carajás, bem como os ambientes geológicos indicados a partir dos teores de U e de Pb razões isotópicas de Pb e U são compatíveis com os estimados a partir de outras informações geológicas (geocronológicas, petrológicas etc.) disponíveis para essas rochas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEGRE, C.J; LEWIN, E.; DUPRÉ B. 1988. A coherent crust - mantle model for the uranium - thorium - lead isotopic system. *Chem. Geol.*, **70**: 211-234.
- ARAÚJO, O.J.B. & MAIA, R. 1991. Serra dos Carajás; Folha SB. 22-Z-A. Brasília, DNPM/CPRM. 1991, *Prog. de levantamentos básicos do Brasil*, p.136.
- ARAÚJO, O.J.B.; MAIA, R.; JOÃO, X.S.J., COSTA, J.B.S. 1988. A megaestruturação arqueana da Folha Serra dos Carajás, In: *Cong. Latinoamer. Geol.*, 7, Belém, 1988. *Anais. Belém, SBG/DNPM*. 1988, p.324-333.
- ARDEN, J.W. & GALE, N.H. 1974. New eletrotecnical technique for separation of lead trace levels from natural silicates. *Anal. Chem.*, **46**: 2-9.
- BOELRIJK, N.A.I.M. 1968. A general formula for double isotope dilution analysis. *Chem. Geol.*, **3**: 323-325.
- CANTARAZO, E.J. & KULP, J.L. 1964. Discordant zircons from the Little Buttle (Montana), Beartooth (Montana) e Santa Catallina (Arizona) Mountains, *Geoch. Cosmochim. Acta*, **56**: 2081-2097.
- CHASTAGNER, P. 1982. Isotopic Dilution analyses of the Mettalic Elements. *Spectra A Finnigan MAT. Publication*, **8**(4): 20-24.
- CHEN, J. H. e WASSERBURG, G.H. 1981. Isotopic determinations of uranium in picomole and sub-picomole quantities. *Anal. Chem.* **53**: 2060 - 2067.
- CORDANI, U.G. & BRITO NEVES, B.B. 1982. The geologic evolution of South América during Archean and Early Proterozoic. *Rev. Bras. Geoscienc.* **12**: 78-88.

- COSTA, J.B.S.; ARAÚJO, O.J.B.; SANTOS, A.; JOÃO, X.S.J.; MACAMBIRA, E.M.B.; LAFON, J.M. 1995. A Província Mineral de Carajás, aspectos tectono-estruturais, estratigráficos e geocronológicos. *Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi: Geol.*, **7**: 199-235.
- COSTA, J.L. DA (org.) Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. *Programa Grande Carajás. Castanhal, Folha SA. 23-V-C. Estado do Pará. Belém, CPRM.*
- CROUDACE, I.W. 1980. A possible error source in silicate wet - chemistry caused by insoluble fluorides *Chem. Geol.*, **31**: 153-155.
- CUMMING, G.L. - 1973 - Propagation of experimental errors in lead isotope ratio measurements using the double spike method. *Chem. Geol.*, **11**: 157-165.
- CURIE, M.S. 1988. Rayons emis par les composés de l'uranium et du thorium. *Compt. Rend*, **126**: 1101.
- DALL'AGNOLL, R.; SOUSA, Z.S.; ALTHOFF, F. J.; BARROS, C.E.M.; LEITE, A.A.S, JORGE JOÃO X. S. 1997. General aspects of the granitogenesis of the Carajás metallogenetic province II. *Intern. Symp. Gran. Assoc. Miner., Excursions Guide, Salvador*, p. 135-161.

- DALL'AGNOL, R.; RAMO, O.P.; MAGALHÃES, M.S.; MACAMBIRA, M.J.B.
1999. Petrology of the anorogenic, oxidized Jamon and Musa granites, Amazonian Craton: implications for the genesis of Proterozoic A-type granites. *Lithos*, **46**: 431-462.
- DALRYMPLE, G.B. & LAMPHERE, M.A. - 1969 - *Potassium argon dating*. W.H. Freeman, San Francisco, 258p.
- DICKIN, A.P. 1995. *Radiogenic Isotope Geology*. Cambridge Univ. Press. 477 p.
- DOCEGEO. 1987. Lithostratigraphic review of the Carajás District of Southern Pará-Brazil. In: *Final meeting of Project IGCP-204 IUGS-UNESCO, Extended Abstracts*. Carajás, p. 11-19.
- DODSON, M.H. 1970. Simplified equations for double-spiked isotopic analyses. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **34**: 1241-1244.
- EBERNHARDT, A.; DELCOIHE, R.; GEISS, Z. 1964. Isotopoic effects in single filament thermal ion sources. *Z. Natur.* **19a**: 736 -746.
- EICHER, D.L. 1969. *Tempo geológico*. Editora Edgar Blucher LTDa. São Paulo. 172p.
- FAUL, H. 1966. *Ages of rocks, planets, and stars*. McGrawHill, 109p.
- FAURE, G. 1977. *Principles of Isotope Geology*. Santa Barbara, London, John Wiley, 464p.
- FAURE, G. 1986. *Principles of Isotope Geology*. Santa Barbara, London, John Wiley, 486p.

- GALE, N.H. 1970. A solution in closed form for lead isotopic analysis using a double spike. *Chem. Geol.* **6**: 305 - 310.
- GASTAL, M.C.P. 1987. *Maciço Granítico Musa: Mapeamento, Petrologia e Petroquímica, Rio Maria, SE do Pará. Belém, UFPa. Centro de Geociências 306p. (Tese de Mestrado).*
- GOVINDARAJU, K. 1989. *Compilation of working values and sample description for 272 geostandards, appendix I.*
- HEAMAN, L.D. & LUDDEN, J.N. 1991. *Applications of radiogenic isotopes to problem in geology mineral. Assoc. Canada, short course. p. 190-196.*
- HIRATA, W.K.; RIGON, J.C.; KADEKARU, K.; CORDEIRO, A.A.C.; MEIRELES, E.M. 1982. Geologia regional da Província mineral de Carajás, In: *Simp. Geol. Amaz., 1, Belém, 1982. Anais. Belém, SBG. 1: 100-110.*
- INGHRAM, M.G. & R.J. HAYDEN. 1954. *Mass spectroscopy. Nucl. Sci. Ser., Rept., Natl. Aca. Sci. - Natl. Res. Council, n. 14, 51p.*
- KAWASHITA, K. & TORQUATO, J.R. 1991. Geocronologia nuclear II - Métodos espectrográficos; técnicas de medida; espectrógrafos e espectrômetros. *Revista de Geologia.* **4**: 91 a 126.
- KROGH, T.E. 1973. A low contamination method of hidrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopics ages determinations. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **37**: 485 - 494.

- KROGH, T.E. & HURLEY P.M. 1968. Strontium isotope variation and whole-rock isochron studies, Greenville Province, Ontario. *J. Geophys. Res.*, **73**: 7107-7125.
- LONG, L. E. 1966. Isotope Dilution analysis of common and radiogenic strontium using ^{84}Sr enriched spike. *Earth Planet. Sci. Letters*, **1**: 289 - 292.
- MACAMBIRA, M.J.B. 1992. *Chonologie U-Pb, Rb-Sr, K-Ar et croissance de la croute continentale dans l'amazonie du sud-est; exemple de la region de Rio Maria, Province de Carajás, Bresil*. Montpellier, Universite Montpellier II, 212p (Tese de Doutorado).
- MACAMBIRA, M.J.B & LANCELOT, J.R. 1996. Time constrains for the formation of the Archean Rio Maria crust, southern Amazonian craton, Brazil. *Intern. Geol. Rev.* **38**: 1134-1142.
- MACAMBIRA, M.J.B & LAFON, J.M. 1995. Geocronologia da Província Mineral de Carajás. Síntese dos dados e novos desafios. *Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi: Geol.* **7**: 263-288.
- MACHADO, N.; LINDENMEYER, Z.; KROGH, T.E.; LINDENMEYER, D. 1991. U-Pb geochronology of Archean magmatismo and basement reactivion in the Carajás area, Amazon shield, Brazil. *Precambrian Res.* **49**: 329-354.
- MACIEL, A.C. & CRUZ, P.R. 1973a. Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral, *Perfil analítico do urânio*. Boletim, n.27, 70p.

- MACIEL, A.C. & CRUZ, P.R. 1973b. Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral, *Perfil analítico do tório e terras raras*. Boletim n.28, 72p.
- MANTON, W.I. 1988. Separation of Pb from young zircons by single - beadion exchange. *Chem. Geology (Isotopic Geosc. Section)* **73**: 147 - 152.
- MEDEIROS, H. 1987. *Petrologia da porção leste do Maciço Granodiorítico Rio Maria, sudeste do Pará*. Belém, UFPa. Centro de Geociências 184p (Tese de Mestrado).
- PARRISH, R.R. & Krogh T.E. 1987. Synthesis and purification of ^{205}Pb for U-Pb geochronology *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section)* **66**: 103-110.
- PARTCHET, P. J. & TATSUMOTO, M. 1980. A routine high-precisium method Lu-Hf isotope geochemistry and chronology. *Cont. Mineral. Petrol.* **75**: 263-267.
- PIDGEON, R.T.; MACAMBIRA, M.J.B.; LAFON, J.M. 2000. Th-U-Pb isotopic systems and internal structures of complex zircons from the Pium Complex, Carajás Province, Brazil: evidence for ages of granulite facies metamorphism and protolith of enderbite. *Chem. Geol.* **166**: 159-171.
- PIMENTEL, M.M. & MACHADO, N. 1994. Geocronologia U-Pb dos terrenos granito-greenstone de Rio Maria, Pará. 38th Congr. Bras. Geol., 1, São Paulo, p. 390-391.
- ROCHA, A.J.D. 1973. Departamento Nacional de Produção Mineral, *Perfil analítico do chumbo*. Boletim, n. 8, 74p.

- RODDICK, J.C., LOVERIDGE, W.D. & PARRISH, R. R. - 1987 - Precise U/Pb dating of zircon at the sub-nanogram Pb level. *Chem. Geol. (Isto. Geosci. Section)* 66, 111 -121.
- RODRIGUES, E. M.S. 1992. *Implantação da metodologia Pb-Pb em rocha total: exemplos de aplicação na província mineral de carajás (PA), Belém, UFPa. Centro de Geociências 120p. (Tese de Mestrado).*
- ROLLINSON, H. 1993. *Using geochemical data: evaluation, preservation, interpretation.* United States, John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 215-265.
- RUSSEL, W.A.; PAPANOSSIOU, D.A; TOMBRELLO, T.A. 1978. Ca isotope factionation on the Earth and other solar systems materials. *Geochim. Cosmoch. Acta* 02: 1075-1090.
- RUSSELL, R.D. 1971. The systematics of double spiking. *J. Geophys. Res.*, 76: 4949-4955.
- RUTHERFORD, E. & SODDY, F. - 1902 - Radioactive Change. *Phil.Mag.* 6: 576-591.
- STACEY, J.S. & KRAMERS, J.D. 1975. Aproximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet. Sciences Letters*, 26: 207 -221.
- STEIGER, R.H. & JAGER, E. 1977. Subcomission on geochronology: convection on the use of decay constants in geo and cosmochronology. *Earth Planet. Sci. Letters*, 36: 359-362.
- WASSERBURG, G.J., JACOBSEN, S.B., De Paolo, D.J, McCulloch, M.T. e Wen, T. 1981. Precise determinations Sm/Nd ratios , Sm and Nd isotopic abundances in standard solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45: 2311 -2323.
- WEDEPOHL, K. H. 1966. *Handbook of Geochemistry.* Springer-Verlog, Heidelberg. vol.2 - 5, cap.90.

ZARTMAN, R.E. & DOE, B.R. 1981. Plumbotectonics - The Model.
Tectonophysics, **75**: 135-162.

ZINDLER A. E HART S.R. 1986. Chemical Geodynamics, *Ann. Rev.
Earth Planet. Sci.*, **14**: 493-571.