

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

A.M.S. Amante¹, R.L. Mincato², J.F.A.C. Meyer³, A. Schrank¹.

⁽¹⁾ Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia e Recursos Naturais, CP 6152. 13083-970 Campinas, SP, Brasil

⁽²⁾ Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Faculdade de Química, Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias, CEP 13086-900 Campinas, SP, Brasil

⁽³⁾ Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica, Departamento de Matemática Aplicada, CP 6065. 13083-859 Campinas, SP, Brasil

ABSTRACT

New isotopic results Pb/Pb of the UQ-Z1 standard reference zircon, obtained by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Multicollector Mass Spectrometry – LA-ICP-MC-MS – ISO PROBE, have been evaluated and systematically treated. Besides the calculation of the ages through the Pb/Pb ratios for UQ-Z1, such results have been compared with those available in literature by other analytical techniques: ID-TIMS; monocollector LA-ICP-MS and SHRIMP. The results of treatment consisted in: (i) the mass bias correction of the equipment based on the $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ ratios of NBS 610; (ii) the elimination of the ^{204}Hg interferences on the peak of ^{204}Pb from the ^{202}Hg intensities; (iii) the common lead correction based on the ^{204}Pb intensities; (iv) the statistical treatment with rejection of up to 15% of raw isotopic Pb/Pb ratios, considering the average ± 1 standard deviation (1s). The average age determined for the UQ-Z1 was 1144 ± 34 Ma (2s). This value is close to the value used as reference of (1143 ± 1 Ma (2s) obtained by ID-TIMS (Machado & Gautier, 1996), however, with approximately 30 times larger uncertainty. Compared with other techniques, the ages obtained yielded average ages closest to the reference age than the ages determined by monocollector LA-ICP-MS (1116 ± 47 Ma (1s) (Machado & Gautier, 1996); 1146 ± 56 Ma (1s) (Machado et al., 1996) and 1148 ± 5 Ma (2s) (Bruguier et al., 2001)) and by SHRIMP (1138 ± 32 Ma (2s) (Schrank et al. 1997)). The achieved results demonstrate the advantage of the LA-ICP-MC-MS technique in relation to others, as well as in speed, in time spent and in lower cost of the analyses. In comparison with the ID-TIMS technique, the LA-ICP-MC-MS presents still another advantage as the measurements are made directly on the solid sample without previous chemical attacks. From the comparison it can also be concluded that the LA-ICP-MC-MS is an appropriate analytical technique for studies on the provenience of detrital sediments that need a great amount of data of isotopic ratios, to allow the identification of minerals with distinct origins besides maximum and minimum ages.

RESUMO

Novos resultados isotópicos Pb/Pb do material de referência UQ-Z1, obtidos num Espectrômetro de Massas Multicoletor com Fonte de Plasma de Argônio Indutivamente Acoplado e Introdução da Amostra por Ablação a Laser - LA-ICP-MC-MS – ISO PROBE, foram avaliados e tratados sistematicamente. Além do cálculo de idades pelas razões Pb/Pb para o UQ-Z1, os resultados foram comparados com aqueles disponíveis na literatura, obtidos por outras técnicas analíticas: ID-TIMS, LA-ICP-MS monocolletor e SHRIMP. O tratamento dos resultados consistiu: (i) na correção do viés de massa do equipamento com base na razão de $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ medida no padrão NBS 610; (ii) na eliminação das interferências do ^{204}Hg no pico do ^{204}Pb a partir das intensidades do ^{202}Hg ; (iii) na correção do chumbo comum, com base na intensidade do ^{204}Pb ; (iv) e no tratamento estatístico com rejeição de até 15% das razões isotópicas Pb/Pb brutas, considerando a média \pm um desvio padrão (1s). A idade média determinada para o UQ-Z1 foi de $1144 \text{ Ma} \pm 34$ (2s). Esse número é próximo ao valor utilizado como referência ($1143 \text{ Ma} \pm 1$ (2s)) obtido

por ID-TIMS, entretanto com uma incerteza aproximadamente 30 vezes maior. Na comparação com as outras técnicas, as idades obtidas fornecem idades médias mais próximas da idade de referência do que aquelas determinadas por LA-ICP-MS monocoletor 1116 ± 47 Ma (1s) (Machado & Gautier, 1996), 1146 ± 56 Ma (1s) (Machado *et al.*, 1996) e 1148 ± 5 Ma (2s) (Bruguier *et al.*, 2001)) e por SHRIMP (1138 ± 32 Ma (2s) (Schrang *et al.* 1997)). Os resultados alcançados demonstram a vantagem relativa da técnica LA-ICP-MC-MS em relação às demais técnicas, tanto na agilidade, como no tempo dispendido, quanto no custo das análises. Na comparação com a técnica ID-TIMS, o LA-ICP-MC-MS apresenta, ainda, a vantagem da análise ser feita diretamente na amostra sólida, sem necessidade de ataques químicos. A comparação permite concluir também que o LA-ICP-MC-MS é uma técnica analítica apropriada para estudos sobre a proveniência de sedimentos detríticos, que necessitam de uma grande quantidade de dados de razões isotópicas, de forma a permitir a identificação de minerais com distintas origens, além das idades máxima e mínima.

INTRODUÇÃO

Isótopos radiogênicos são usados em geocronologia, na determinação de idades absolutas de rochas e minerais e na geologia, ou geoquímica isotópica, em estudos petrogenéticos na identificação e caracterização de fontes e processos geológicos (*e.g.* Faure, 1986; Dickin, 1995), permitindo, inclusive, a quantificação dos modelos físicos de processos geológicos (*e.g.* DePaolo, 1997).

A determinação das razões isotópicas é essencial e crítica para a obtenção de idades e interpretações petrogenéticas. Para tanto, há vários métodos da técnica de espectrometria de massas disponíveis: Diluição Isotópica e Espectrometria de Massas por Ionização Termal - ID-TIMS (*e.g.* Scott & Gauthier, 1996); Microsonda Iônica de Alta Sensibilidade e Resolução - SHRIMP (Compston *et al.*, 1984); Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma de Argônio Indutivamente Acoplado com Introdução de Amostra por Ablação a Laser - LA-ICP-MS (Hirata & Nesbitt, 1995); Evaporação Térmica (*e.g.* Köber, 1986; Gaudette *et al.*, 1993).

No ICP-MS, a amostra é usualmente introduzida na forma de solução e convertida pelo nebulizador em aerosol, que é disperso num fluxo transportador de argônio e conduzido ao plasma, onde há ionização. A ablação a laser (LA-ICP-MS) é um dos últimos avanços com vantagens sobre os métodos tradicionais de geocronologia (Halliday *et al.*, 1995; Poitrasson, 2001).

utilizado nas áreas biológicas, de plásticos, de metalurgia, etc. Na geologia sua utilização é ampla, na análise pontual para determinação de concentrações de elementos traços, em análises isotópicas *in situ* e na análise global de sólidos. Assim, devido à capacidade de análise de elementos traços com resolução de alguns microns, em sólidos heterogêneos, típicos de materiais geológicos (Horn *et al.*, 1994), essa técnica permite, por exemplo, caracterizar zonações de elementos traços, como de terras raras em granadas (Jackson *et al.*, 1992), executar perfisagens laterais e verticais no estudo da alteração de minerais (Poitrasson *et al.*, 1996), ou obter informações diretas de inclusões fluidas (Audétat *et al.*, 1998). A técnica é adaptada, também, a estudos microestratigráficos, como de isótopos de Pb em nódulos de ferro e manganês do fundo oceânico (Christensen *et al.*, 1997).

Na análise *in situ*, o LA-ICP-MS foi adaptado para determinações geocronológicas de minerais, como zircões e monazitas (Machado & Gauthier, 1996). As medidas são exatas e rápidas, muito úteis nos estudos que necessitam a determinação de idades de muitos grãos, como na proveniência de sedimentos detríticos e caracterização de modas de idades de zircões de bacias sedimentares detríticas (Ludden *et al.*, 1995; Machado *et al.*, 1996).

É uma técnica vantajosa na análise de sólidos de difícil solubilização ácida. Neste caso, a análise é feita em pastilhas compactadas (Poitrasson, 2001), que podem ser usadas para análises complementares, como por fluorescência de raios X.

O LA-ICP-MS é tradicionalmente

O LA-ICP-MS é um método pouco

restritivo e, por exemplo, cacos de vidro podem ser introduzidos sem nenhuma preparação prévia na célula de ablação (Westgate *et al.*, 1994). É possível, também, analisar soluções diretamente, introduzindo-as em béquer na célula de ablação (Gunter *et al.*, 1997), assim como, partículas sobre filtros recolhidos após filtração de um fluido, como a água natural ou o ar (Tanaka *et al.*, 1998).

O LA-ICP-MS possui dois sistemas de detecção de amostra, monocoletor e multicoletor. Nos equipamentos monocoletores, a leitura dos íons é feita através da relação m/z pré-estabelecida. Nesse caso, a capacidade do equipamento limita-se a detectar íons de uma massa por vez. Além do tempo de análise ser maior devido ao intervalo entre as leituras, há uma perda de contagem de íons produzidos na câmara de ablação. Nos equipamentos multicoletores, as medidas também são feitas em relação m/z pré-estabelecidas. Entretanto, o tempo de integração total é dividido num certo número de ciclos, de modo que sejam minimizados os efeitos das flutuações do ICP-MS e do sistema de ablação a laser, o que torna o método mais rápido e preciso.

Neste trabalho foram calculadas as idades Pb/Pb do zircão UQ-Z1 a partir de razões isotópicas obtidas em equipamento de LA-ICP-MS multicoletor, e realizada a avaliação comparativa dos resultados através da qualidade dessas razões nas amostras analisadas. As idades Pb/Pb calculadas são comparadas àquelas obtidas por outras técnicas analíticas, apontando vantagens e desvantagens relativas.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras utilizadas foram o material de referência UQ-Z1 e o padrão NBS 610. O UQ-Z1 é um material de referência natural de zircão, do laboratório GEOTOP da Universidade de Québec – Canadá. A amostra do padrão NBS 610 é um vidro sintético do então National Bureau of Standards (NBS), atual National Institute of Standard and Technology (NIST).

Os dados Pb-Pb foram obtidos em 1997 por um dos autores (A. S.), em Manchester, na Inglaterra, nos laboratórios da Micromass UK

LTD, utilizando um LA-ICP-MC-MS - ISO PROBE.

Para atingir as metas, foi obedecida a seguinte rotina: (i) obtenção de razões Pb/Pb no material de referência UQ-Z1 (zircão natural) e no padrão NBS 610 (vidro sintético), (ii) tratamento estatístico e cálculo das idades a partir dessas razões, (iii) avaliação dos resultados em relação aos disponíveis na literatura. A operação do Laser do LA-ICP-MC-MS ocorreu sob as seguintes condições: modo de operação Q-switched; laser ultravioleta de 266 nm; frequência de 10 Hz; energia de saída do feixe 0,6 mJ; diâmetro do feixe 30 ¼; tempo de medida de 2 segundos para cada razão.

Nas análises, a interferência do mercúrio ^{204}Hg (proveniente do argônio utilizado no plasma) no pico do ^{204}Pb é corrigida com base na intensidade do ^{202}Hg , o valor da razão $^{204}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$ é 0,2293 (IUPAC). No UQ-Z1 o ^{204}Pb (após a correção do ^{204}Hg) ficou abaixo do limite de detecção (3 vezes a intensidade da leitura do branco).

Junto com as análises no Padrão NBS 610, foi medida a intensidade do ^{205}Tl , para correção do viés de massa (“*mass bias*”) do equipamento. O valor teórico da razão $^{203}\text{Tl}/^{205}\text{Tl}$ é 0,4188422. A partir das medidas do Tl no NBS, foi obtido um viés de massa de 0,0028919 amu, utilizado para corrigir as razões medidas.

No UQ-Z1 foram analisados 20 pontos. Do ponto 1 ao 5 foram feitas 20 medidas, do ponto 6 ao 14 foram feitas 15 medidas, no ponto 15 foram feitas 60 medidas e do ponto 16 ao 20, 30 medidas. No NBS 610 foram 14 os pontos analisados e em todos os pontos foram feitas 20 medidas.

Em cada ponto, foram obtidas simultaneamente as contagens de íons das massas 202, 204, 205, 206, 207, 208 e calculadas as razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{203}\text{Tl}/^{205}\text{Tl}$ e Pb cps.

Para os dados corrigidos para interferência do ^{204}Hg e o efeito do viés de massa, foi calculada a média e o desvio padrão(s). Foram rejeitados, num limite máximo de 15 %, os dados que apresentavam desvio maior que o limite.

os dados deslocados da média $\pm 1s$ e uma nova média foi calculada.

A seguir, foram calculadas as idades Pb-Pb pelo método Newton-Raphson, com o aplicativo MATLAB R12^a.

As idades do UQ-Z1 foram comparadas com as obtidas por outras técnicas analíticas como LA-ICP-MS monocolador (Bruguier *et al.*, 2001), LA-ICP-MS monocolador e TIMS (Machado & Gautier, 1996; e Machado *et al.*, 1996) e por SHRIMP obtidas em 1997 no Serviço Geológico do Canadá.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 lista a média para cada ponto das razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, antes e após a rejeição, o desvio padrão e a idade $\pm 2s$, para o UQ-Z1 por LA-ICP-MS.

Os resultados nos pontos analisados por LA-ICP-MS no UQ-Z1 (Figura 1) (este

trabalho), por LA-ICP-MS monocolador (Figura 2) Machado & Gauthier (1996) e Machado *et al.* (1996) (Figura 3), permitem compará-los independentemente com a idade ID-TIMS de 1143 Ma ± 1 , utilizada como idade de referência, obtida por Machado & Gauthier (1996).

De acordo com os dados da Tabela 2, as razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ medidas neste estudo, com um LA-ICP-MS, numa média de 20 pontos com uma variação de 15 a 30 medidas em cada ponto, forneceu uma idade de 1144 Ma ± 36 , onde a incerteza associada é calculada utilizando 2 desvios padrões.

As idades do UQ-Z1 calculadas através das razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, obtidas por LA-ICP-MS monocolador por Machado & Gauthier (1996), com 5 leituras em cada ponto, forneceram, para um total de 24 pontos, uma idade média de 1116 Ma ± 47 . Todavia, o mesmo equipamento, operado nas mesmas condições, forneceu, para um total de 19 pontos, uma idade média de 1146 Ma ± 56 (Machado *et al.*, 1996). Apesar da

Tabela 1 – Razões Isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ obtidas no material de referência UQ-Z1 por LA-ICP-MS.

Material de referência UQ-Z1						
Pontos	Razão 207/206 Antes da rejeição	Desvio Padrão	Razão 207/206 Depois da rejeição	Desvio Padrão	Razões Aceitas	Idade (Ma) $\pm 2s$
01	0,0805055	0,0067135	0,0779417	0,0020046	17 de 20	1145 \pm 102
02	0,0786643	0,0010869	0,0783451	0,0004514	18 de 20	1156 \pm 22
03	0,0777664	0,0036994	0,0765423	0,0021903	17 de 20	1109 \pm 112
04	0,0792563	0,0030582	0,0783724	0,0012904	18 de 20	1156 \pm 66
05	0,0831516	0,0111994	0,0790350	0,0006158	17 de 20	1173 \pm 30
06	0,0781838	0,0005061	0,0781656	0,0003309	13 de 15	1151 \pm 16
07	0,0774363	0,0003660	0,0773879	0,0001883	13 de 15	1131 \pm 10
08	0,0783507	0,0023121	0,0777870	0,0007897	14 de 15	1141 \pm 40
09	0,0782007	0,0007356	0,0779527	0,0003071	13 de 15	1146 \pm 14
10	0,0783698	0,0008124	0,0782062	0,0005279	14 de 15	1152 \pm 26
11	0,0781702	0,0001432	0,0781890	0,0001281	14 de 15	1152 \pm 6
12	0,0781701	0,0003398	0,0780752	0,0002479	13 de 15	1149 \pm 12
13	0,0781116	0,0003134	0,0781089	0,0002100	13 de 15	1150 \pm 10
14	0,0779525	0,0003887	0,0779409	0,0003260	13 de 15	1145 \pm 18
15	0,0769555	0,0016485	0,0768013	0,0008783	52 de 60	1116 \pm 46
16	0,0787424	0,0056145	0,0777326	0,0009816	29 de 30	1140 \pm 50
17	0,0775137	0,0023259	0,0771388	0,0008240	29 de 30	1125 \pm 42
18	0,0786215	0,0031073	0,0780690	0,0007168	29 de 30	1149 \pm 36
19	0,0779372	0,0007911	0,0779245	0,0005172	25 de 30	1145 \pm 26
20	0,0780225	0,0005159	0,0779931	0,0003591	25 de 30	1147 \pm 18
Média	0,0782713	0,0016745	0,0779680	0,0005718		1144 \pm 34

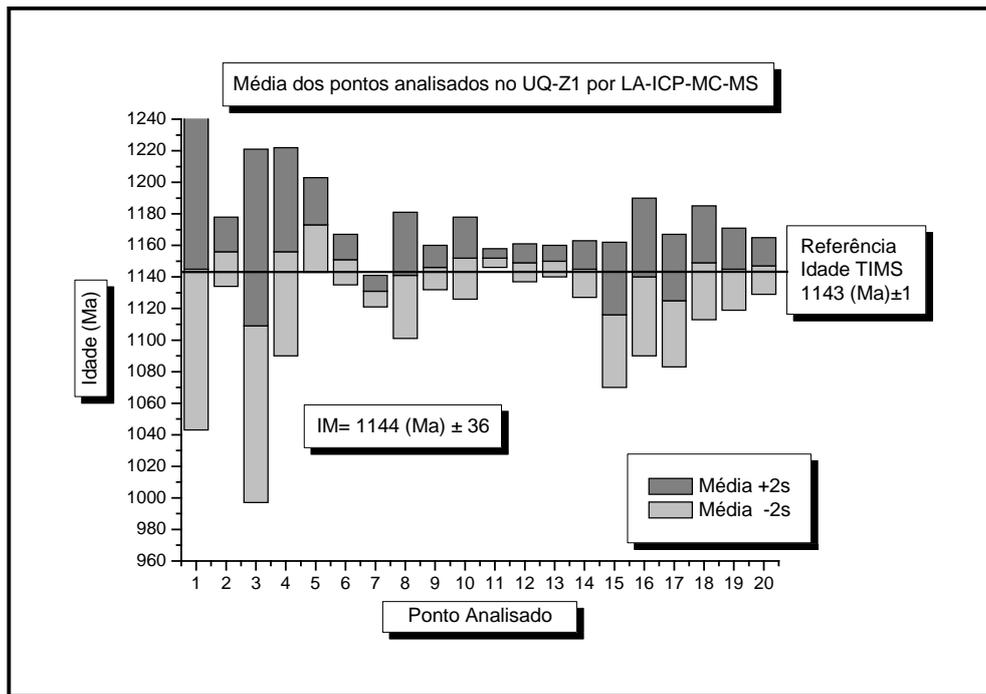


Figura 1 - Média de 20 pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS (UV), comparada com a idade de referência obtida por ID-TIMS (Machado & Gauthier 1996).

diferença verificada entre estes dois estudos, as idades médias obtidas associadas às incertezas, calculadas utilizando 1 desvio padrão, concordam com a idade de referência determinada por ID-TIMS.

Devemos levar em consideração que a média dos resultados do equipamento

monocoletor (Machado & Gauthier, 1996 e Machado *et al.* 1996) foi calculada utilizando-se apenas 5 medidas em cada ponto, enquanto a média dos resultados em equipamento multicoletor (este trabalho) foi calculada utilizando-se entre 15 e 30 medidas em cada ponto. A utilização de apenas 5 medidas foi feita pelos autores (op.cit.) na busca de reprodução

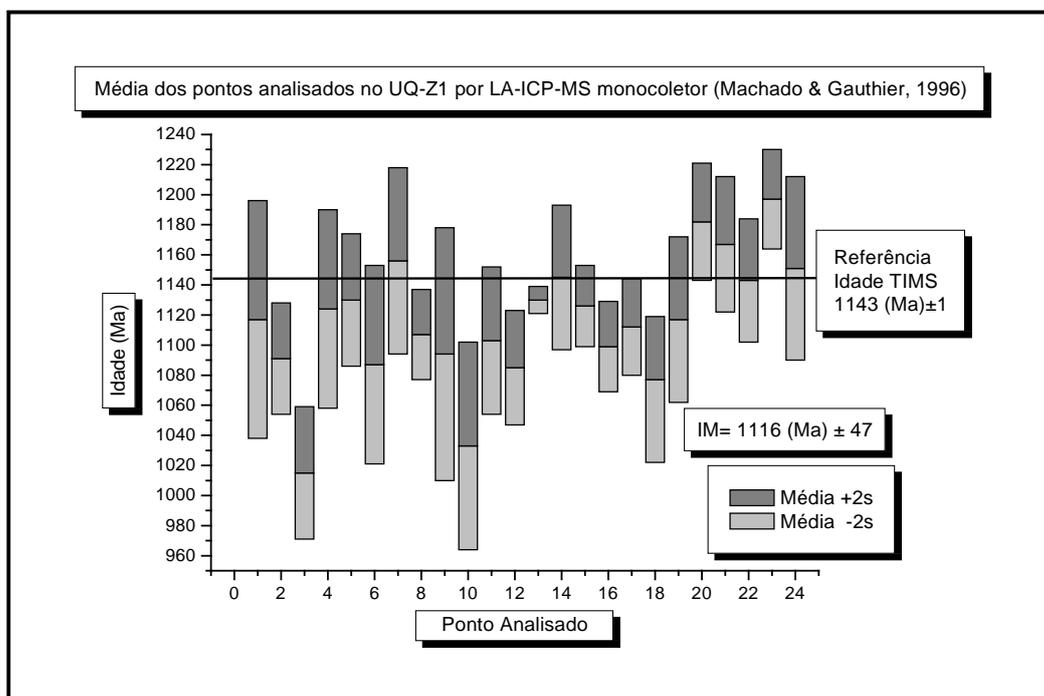


Figura 2 – Média de 24 pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MS monocoletor (IR) (Machado & Gauthier, 1996), comparado com a idade de referência obtida por ID-TIMS (Machado & Gauthier, 1996).

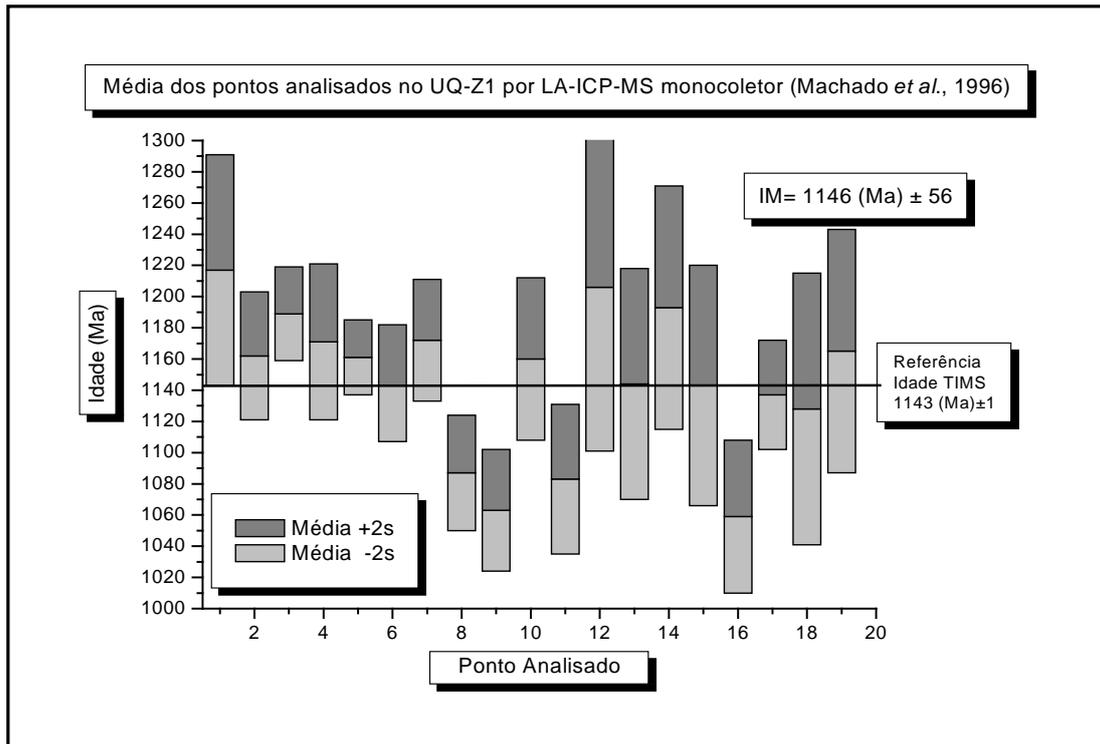


Figura 3 - Média de 19 pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MS mono coletor (IR) (Machado *et al.*, 1996), comparada com a idade de referência obtida por ID-TIMS (Machado & Gauthier, 1996).

das condições de análises de grãos de idade desconhecida. De fato, os grãos “desconhecidos”, são pequenos (<100 m) e finitos, permitindo obter poucas medidas, em geral menos que 5 medidas utilizando um laser IR, e, em torno de 20 medidas, usando um feixe UV.

Considerando este aspecto, para efeito de comparação, o cálculo foi refeito, considerando apenas as 5 primeiras medidas dos pontos analisados em equipamento multicoletor. O resultado é uma idade de 1152 Ma ± 31 (Figura 4).

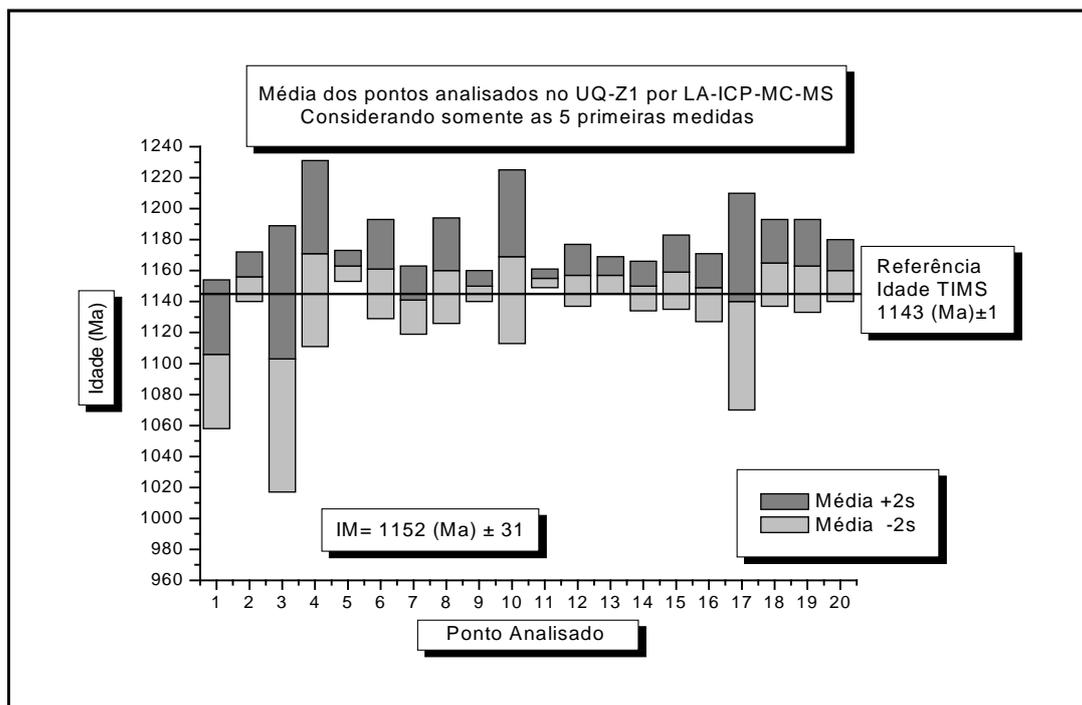


Figura 4 - Média de 20 pontos analisados no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS (UV), utilizando as 5 primeiras medidas obtidas, comparada com a idade de referência obtida por ID-TIMS (Machado & Gauthier, 1996).

Tabela 2 – Relação entre o número de medidas obtidas no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS consideradas no cálculo, a idade média obtida e a incerteza.

Número de Medidas/Ponto	Idade $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Ma)	Incerteza (2s) (para 20 pontos)
1	1160	56
2	1157	28
3	1155	31
4	1153	32
5	1152	31
15 e 30	1144	36

Verifica-se que a utilização de apenas 5 medidas fornece uma incerteza um pouco menor (5 Ma) comparada com os resultados utilizando entre 15 e 30 medidas. Assim, foram recalculadas as idades médias e as incertezas para verificar se existia uma relação entre a incerteza e a profundidade de ablação. Os resultados mostraram que não há essa relação.

De fato, na figura 5, observa-se que à medida que aumentamos o número de medidas considerado, a idade média se aproxima mais da idade de referência, embora o erro seja variável (tabela 2).

Os resultados obtidos através das razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ obtidas por SHRIMP no UQ-Z1 também foram comparados com a idade de referência (Figura 6). O cálculo da média de medidas nos pontos fornece uma idade de 1138

± 32 Ma. Podemos verificar, também, que a variação da idade média em cada ponto é pequena, em comparação com os equipamentos de LA-ICP-MS monocoletores e multicoletores. Isto se deve ao fato de que, a resolução espacial (volume de material extraído) na microsonda iônica é incomparavelmente menor. Outra diferença importante para o propósito de exatidão, é que há somente um ponto discrepante.

Na Figura 7, os resultados obtidos pelas quatro técnicas são comparados, utilizando as idades médias calculadas a partir das razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, obtidas no mesmo material de referência natural de zircão UQ-Z1 por LA-ICP-MS multicoletor, LA-ICP-MS monocoletor, SHRIMP e ID-TIMS, sendo os resultados por ID-TIMS usados como referência.

As idades calculadas são concordantes com a idade de referência calculada por ID-TIMS. Entretanto, os resultados obtidos pela técnica de LA-ICP-MC-MS fornecem uma idade que é a que mais se aproxima da idade de referência, enquanto os resultados obtidos por Machado & Gauthier (1996), utilizando um LA-ICP-MS monocoletor, fornecem a idade mais discordante. É importante notar também que os resultados por LA-ICP-MC-MS tem maior exatidão que os obtidos por SHRIMP.

Na Figura 8, são mostradas algumas das linhas de comportamento das razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

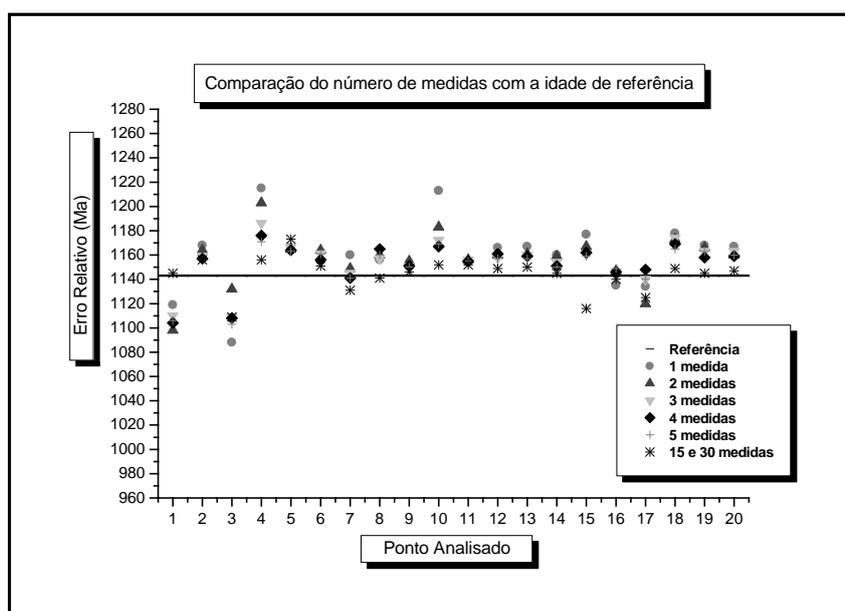


Figura 5 – Comparação entre o número de medidas e a referência do UQ-Z1.

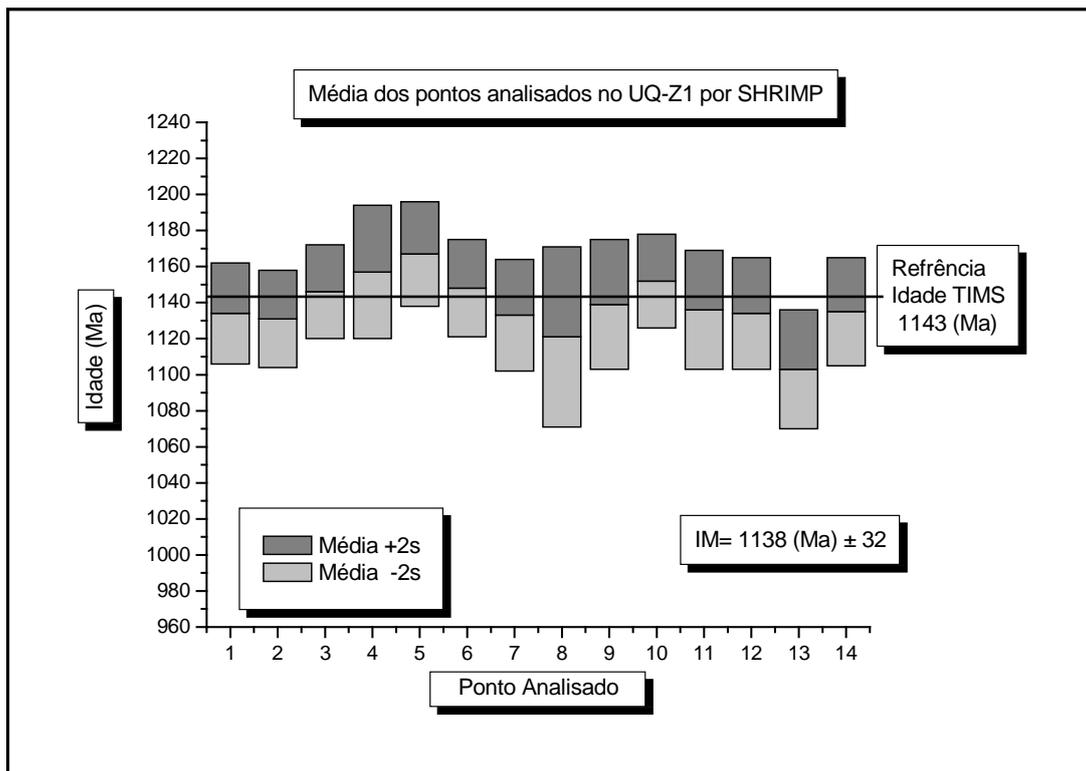


Figura 6 – Média de medidas em 14 pontos analisados no UQ-Z1 por SHRIMP comparados com a idade de referência obtida por ID-TIMS.

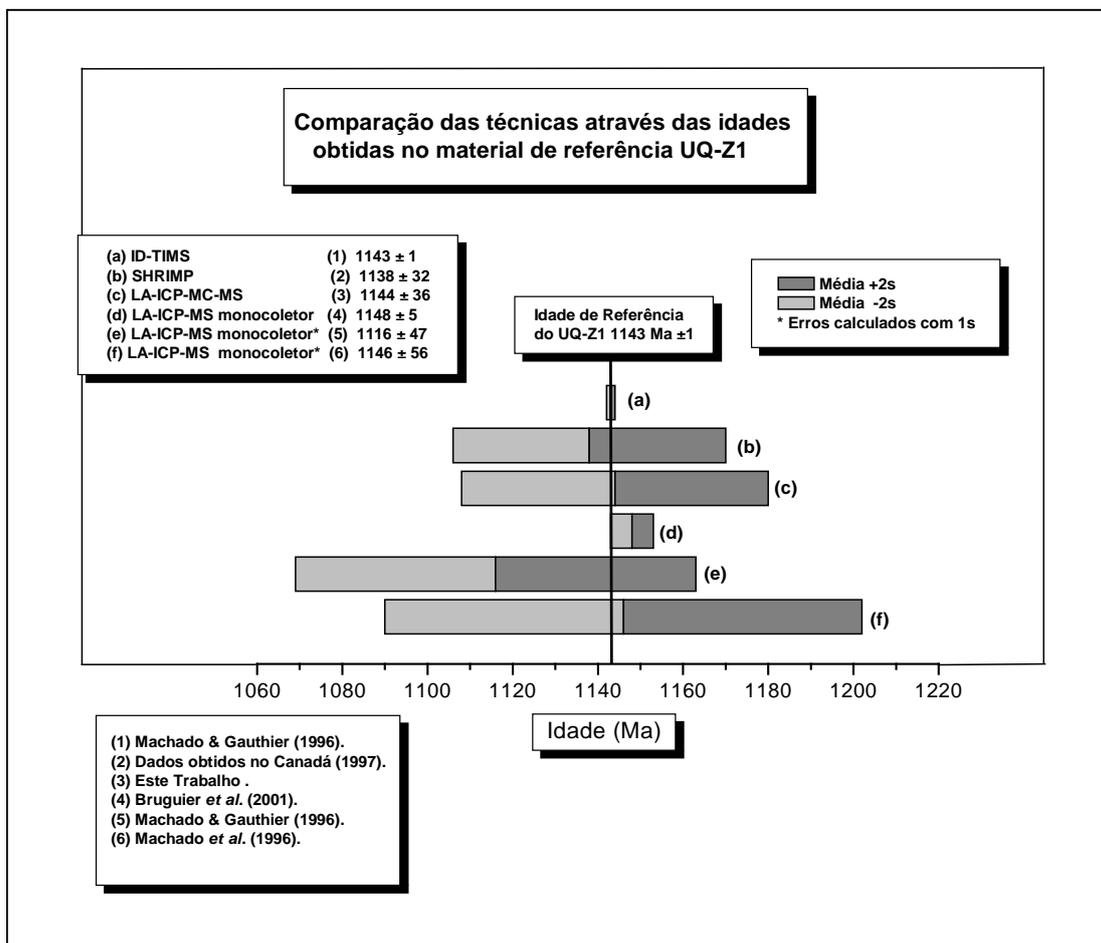


Figura 7 – Comparação entre as técnicas.

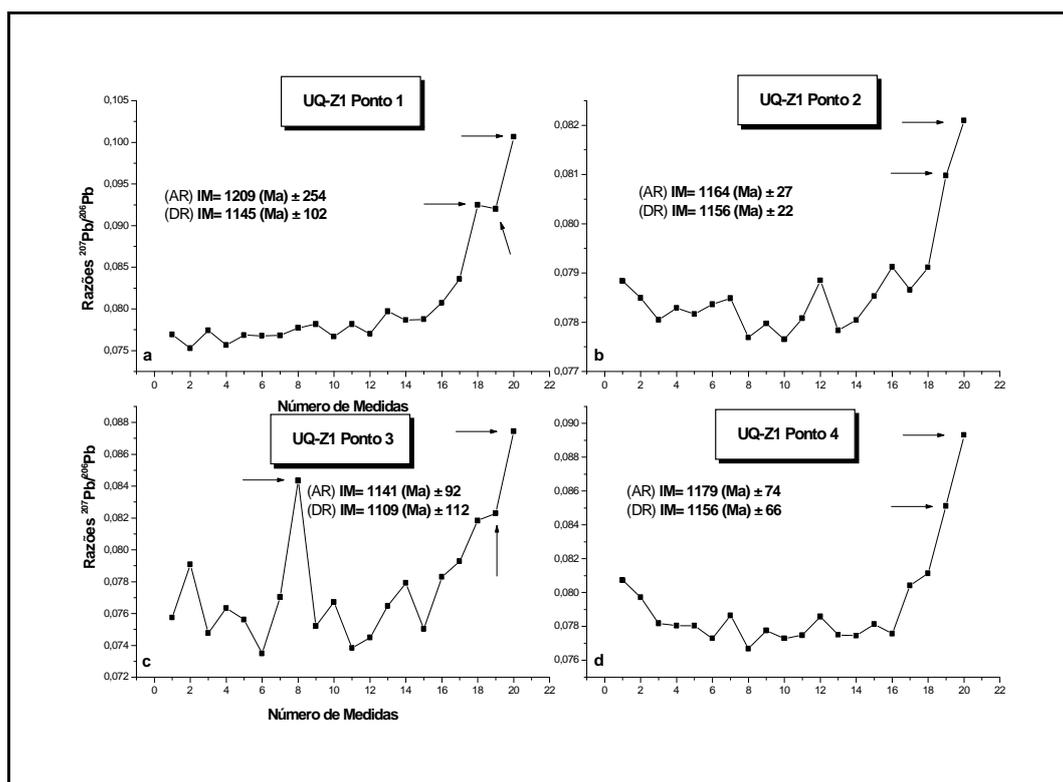


Figura 8 – Gráfico das linhas analisadas no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS.

com a profundidade de ablação no UQ-Z1 por LA-ICP-MC-MS. As setas indicam os pontos descartados e as idades médias são calculadas antes da rejeição (AR), com todas as medidas, e depois da rejeição (DR) excluindo os pontos indicados pelas setas. Pode-se observar que boa parte das medidas rejeitadas corresponde às situações no final da ablação, onde parte da resina de colagem deve estar sendo analisada juntamente com o grão, pois o laser já está passando o limite grão-resina, justificando as discrepâncias. O mesmo pode acontecer no início da análise, quando as superfícies dos zircões colados na resina não são polidas. Da mesma forma, há variações abruptas em porções internas dos grãos, que devem resultar de irregularidades, como fraturas e ou inclusões naturais. Assim, é justificável proceder a uma análise visual dos resultados, para a rejeição de medidas discrepantes. Esta é uma vantagem do processo de ablação, onde o laser funciona como uma micro-sonda vertical.

No caso presente, o uso da rejeição estatística de 15% das razões Pb/Pb brutas, considerando a média $\pm 1s$ é suficiente para descartar os resultados visualmente discrepantes. Um melhor conhecimento das variabilidades

naturais dos materiais de referência pode contribuir para estabelecer um padrão justificável de rejeição de medidas discrepantes.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que a técnica de LA-ICP-MS, independente da característica monocoleção ou multicoleção, é apropriada para estudos sobre a proveniência de grãos detríticos, mesmo que a precisão alcançada seja menor, pois nesses estudos, são necessárias análises de uma grande quantidade de cristais. Isso se deve à rapidez e baixo custo comparativo na obtenção de resultados.

Na comparação entre as técnicas LA-ICP-MS, ID-TIMS e SHRIMP devem ser considerados:

A ID-TIMS permite alcançar uma precisão muito alta, mas não permite análises pontuais, o tempo para obtenção de resultados é comparativamente muito alto (da ordem de 2 semanas) e necessita de uma infra-estrutura complexa, com necessidade de laboratório limpo,

purificação de reagentes, etc.

O LA-ICP-MS não é tão preciso quanto a ID-TIMS, mas é rápido na obtenção dos resultados, tem a possibilidade de efetuar micro-análises localizadas e com isso, obter informações adicionais de eventos geológicos impressos nos zircões e necessita de menor infraestrutura e custo de manutenção.

As vantagens da SHRIMP em relação à ID-TIMS são semelhantes às do LA-ICP-MS, embora de maior lentidão (40 minutos/resultado). Sua principal vantagem sobre o LA-ICP-MS é a resolução espacial menor, sendo as desvantagens maiores os custos elevados de aquisição, de infra-estrutura e de manutenção, cerca de 5 vezes maiores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AUDÉTAT, A.; GÜNTHER, D.; HEINRICH, C.A. 1998. Formation of a Magmatic-Hydrothermal Ore Deposit: Insights with LA-ICP-MS Analysis of Fluid Inclusions. *Science*, **279**: 2091-2094.
- BELSHAW, N.S.; BURTON K.W.; MARTEL, D.J.; O'NIONS, R.K. *appud* WALDER, A.J.; ABELL, I.D.; PLATZNER, I.; FREEDMAN, P.A. 1993. Lead isotope ratio measurement of NIST 610 glass by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta*, **48B (3)**: 397-402.
- BRUGUIER, O.; TÉLOUK, P.; COCHERIE, A.; FOUILLAC, A.M.; ALBARÈDE, F. 2001. Evaluation of Pb-Pb and U-Pb Laser Ablation ICP-MS Zircon Dating using Matrix-Matched Calibration Samples with a Frequency Quadrupled (266 nm) Nd-YAG Laser. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, **25 (2-3)**: 361-373.
- CHRISTENSEN, J.N.; HALLIDAY, A.N.; GODFREY, L.V.; HEIN, J.R.; REA, D.K. 1997. Climate and ocean dynamics and the lead isotopic records in Pacific ferromanganese crusts. *Science*, **277**: 913-918.
- COMPSTON, W.; WILLIAMS, I.S.; MEYER, C. 1984. U-Pb geochronology of zircons from de lunar breccia 73217 using a sensitive high mass-resolution ion Micro-Probe. *Journal Geophysical Research*, **89**: 525-534.
- DePAOLO, D.J. 1997. "Studies of magmatic processes using isotopic ratios in igneous rocks". In: "South American Symposium on Isotope Geology". Campos do Jordão - SP, 1997. Extended Abstracts. Campos do Jordão - IG - USP p.3-7.
- DICKIN, A.P. 1995. *Radiogenic Isotope Geology*. Cambridge: Cambridge University Press, 490p.
- FAURE, G. (ed.) 1986. *Principles of Isotope Geology*. 2ª ed. New York. John Wiley & Sons. 393p.
- GAUDETTE, H.E.; LAFON, J.M.; MOURA, C.A.V.; SCHELLER, T. 1993. "Datação de monocristais de zircão por evaporação de Pb no Laboratório de Geologia Isotópica da UFFPa. Metodologia e Primeiros Resultados". In "Congresso Brasileiro de Geoquímica". Brasília – DF, 1993. *Resumos Expandidos*, SBGq p.236-237.
- GÜNTHER, D.; FRISCHKNECHT, R.; MÜSCHENBORN, H.J.; HEINRICH, C.A. 1997. Direct liquid ablation: a new calibration strategy for LA-ICP-MS microanalysis of solids and liquids. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **359**: 390-393.
- HALLIDAY, A.N.; LEE, D.C.; CHRISTENSEN, J.N.; WALDER, A.J.; FREEDMAN, P.A.; JONES, C.E.; HALL, C.M.; YI, W.; TEAGLE, D. 1995. Recent developments in inductively coupled plasma magnetic sector-multiple collector-mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **146/147**: 21-33.
- HIRATA, T.; NESBITT, R.W. 1995. U-Pb isotope geochronology of zircon: Evaluation of the laser probe-inductively coupled plasma mass spectrometry technique. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**: 2491-2500.
- HOPKINS, J.M. & SIBBETT, W. 2000. Lasers à impulsions ultra-courtes. *Pour La Science*, **277**: 86-94.
- HORN, I.; FOLEY, S.F.; JACKSON, S.E.; JENNER, G.A. 1994. Experimentally determined partitioning of high field strength and selected transition elements between spinel and basaltic melt. *Chemical Geology*, **117**: 193-218.
- JACKSON, S.E.; LONGERICH, H.P.; DUNNING, G.R.; FRYER, B.J. 1992. The application of laser-ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ trace-element determinations in minerals. *Canadian Mineralogist*, **30**: 1049-1064.

- KÖBER, B. 1986. Whole-grain evaporation for $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ age investigations on single zircons using a double-filament thermal ion source. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, **93**: 482-490.
- LUDDEN, J.N.; FENG, R.; GAUTHIER, G.; STIX, J.; SHI, L.; FRANCIS, D.; MACHADO, N.; WU, G. 1995. Applications of LAM-ICP-MS analysis to minerals. *Canadian Mineralogist*, **33**: 419-434.
- MACHADO, N.; SCHRANK, A.; NOCE, C.M.; GAUTHIER, G. 1996. Ages of detrital zircon from Archean-Paleoproterozoic sequences: Implications for Greenstone Belt setting and evolution of a Transamazonian foreland basin in Quadrilátero Ferrífero, southeast Brazil. *Earth and Planetary Science Letters*, **141**: 259-276.
- MACHADO, N. & GAUTHIER, G. 1996. Determination of $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages on zircon and monazite by laser-ablation ICPMS and application to a study of sedimentary provenance and metamorphism in southeastern Brazil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **24**: 5063-5073.
- POITRASSON, F.; CHENERY, S.; BLAND, D.J. 1996. Contrasted monazite hydrothermal alteration mechanisms and their geochemical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, **145**: 79-96.
- POITRASSON, F. 2001. Principe et utilisation du LA-ICP-MS en Sciences de la Terre. *Bulletin de liaison de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, **13**: 9-24.
- SCHRANK, A; MACHADO, N; STERN, R. 1997. Dados Inéditos Obtidos no Serviço Geológico do Canadá.
- SCOTT, D.J. & GAUTHIER, G. 1996. Comparison of TIMS (U-Pb) and laser ablation microprobe ICP-MS (Pb) techniques for age determination of detrital zircons from Paleoproterozoic metasedimentary rocks from northeastern Laurentia, Canada, with tectonic implications. *Chemical Geology*, **131**: 127-142.
- TANAKA, S.; YASUSHI, N.; SATO, N.; FUKASAWA, T.; SANTOSA, S.J.; YAMANAKA, K.; OOTOSHI, T. 1998. Rapid and simultaneous multi-element analysis of atmospheric particulate matter using inductively coupled plasma mass spectrometry with laser ablation sample introduction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **13**: 135-140.
- WALDER, A.J.; ABELL, I.D.; PLATZNER, I.; FREEDMAN, P.A. 1993. Lead isotope ratio measurement of NIST 610 glass by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta*, **48B (3)**: 397-402.
- WESTGATE, J.A.; PERKINS, W.T.; FUGE, R.; PEARCE, N.J.G.; WINTLE, A.G. 1994. Trace-element analysis of volcanic glass shards by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: application to tephrochronological studies. *Applied Geochemistry*, **9**: 323-335.