

II- WORKSHOP DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS INORGÂNICAS

II-WIMS - IG - USP - 2017

PRINCÍPIO DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS: LA-ICP-MS COM APLICAÇÃO VOLTADA À GEOCRONOLOGIA E GEOQUÍMICA ISOTÓPICA

Kei Sato, Miguel A. S. B., Oswaldo Siga Jr., Walter M. Sproesser, Solange L., A. T. Onoe,

I - INTRODUÇÃO

O campo de aplicação de espectrometria de massa é muito vasto. Atualmente, há um grande e crescente interesse nas áreas de geoquímica isotópica, geoquímica ambiental, saúde ocupacional, nutrição, medicina, bioquímica, entre outras. Existem inúmeros encontros científicos relacionados, tais como, Conferências (Goldschmidt, Geanalysis), Workshop (SHRIMP, WIMS), Congresso (BRMASS), Encontro (EspeqBrasil), Simpósios (SSAGI, Rio Symposium on Atomic Spectrometry). Apresentaremos a seguir breve descrição das técnicas analíticas de "Laser Ablation - Ion Coupled Plasma - Mass Spectrometry" (LA-ICP-MS) com aplicação voltada à geoquímica isotópica e principalmente em geocronologia.

II) - LABORATÓRIO QUÍMICO E INFRAESTRUTURA

Antes de iniciar espectrometria de massa, faremos um breve comentário sobre ambiente laboratorial, infra estrutura e aplicação relativa ao método geocronológico.

a) Ambiente laboratorial: O ambiente laboratorial onde é processado as amostras para a serem analisados por um determinado espectrômetro de massa deve estar preparado para não introduzir materiais contaminantes de meio ambiente ou de reagentes. Manter um ambiente super limpo é uma tarefa árdua que necessita de pressão positiva, filtros de ar de classe 1000 que possa remover materiais particulados e impedir entradas de contaminantes externas através de fresta, sapatos e roupas. Outra coisa imprescindível são reagentes principalmente água de boa qualidade. A água filtrada deve purificada no tri-destilador ou no purificador conhecido com filtro MILIq. Hoje em dia o espectrômetro de massas apresentam sensibilidade de uma parte em trilhão (ppt) e por este motivo necessita reagentes hiper limpos. Quanto aos reagentes utilizados na digestão química, tais como ácidos fluorídrico, clorídrico, nítrico, álcool, etc., deve no mínimo PA.

Pureza de ácidos comerciais:

ácido nítrico Merck PA. - 65% - Pb = < 10 ppb, Hg = 5ppb

ácido clorídrico Merk PA = Pb < 10 ppb, As < 10ppb

ácido clorídrico Merck ultra puro - Pb < 50 ppt, As < 100ppt

Em alguns casos os reagentes PA necessitam de purificação utilizando destiladores de ácidos tipo garrafa-garrafa de teflon até que baixe a impureza da ordem de ppt.

Observação: Descarte de reagentes - É muito importante a neutralização dos reagentes utilizados antes de efetuar descarte para não agredir o meio ambiente - poluição ambiental.

b) Preparação do local para instalação do espectrômetro de massa

O prédio onde vai abrigar o espectrômetro de massa deve apresentar alta estabilidade do solo, longe da linha de trem e de rodovia com tráfego de caminhões de carga pesada. A base para alocar o espectrômetro deve estar preparada contra a trepidação externa. O ambiente deve estar climatizado com ar condicionado do tipo inverter onde a temperatura deve ser regulada alterando apenas a taxa de compressão. A taxa de variação da temperatura deve ser suave e menor que 0.5 °C para um período superior a 1 hora. Sistema de ar condicionado que liga ou desliga compressor para regular a temperatura não deve ser utilizado em espectrômetro de massa de alta sensibilidade, tais como SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry). A sala deve ser de ambiente super limpo para caso de análise de material em solução ou ambiente limpo para LA-ICP-MS ou para SIMS. O sistema alimentação de energia deve ser limpa imune de ruído da linha de transmissão da rede elétrica. Recomenda-se utilizar UPS (no-break, fig. 1) para alimentar o espectrômetro de massa.



Fig. 1: Espectrômetro de massa alimentado por energia limpa (ups conhecido como no-break). Se houver interrupção de energia externa maior que 5-10 minutos deverá ser suprido por meio do gerador de energia movido a motor diesel, para alimentar banco de bateria (foto lado esquerdo)

III - ESPECTROMETRIA DE MASSA

Os principais espectrômetros de massas mais utilizados em geologia isotópica são: SIMS (SHRIMP e CAMECA), ICP-MS (NEPTUNE, NU-PLASMA, ICAP-Q), TIMS (TRITON, MAT 262, VG354, MICROMAS), IMPACTO DE ELETRON (DELTA E, ARGUS, MAP, NOBLESSE), entre outros. Basicamente, os espectrômetros de massa são constituídos de 4 partes principais: sistema de vácuo, fonte de íons, analisador de massa e sistema de detecção.

III-a) Sistema de vácuo

Antes de iniciar as análises por espectrometria de massas necessitamos de um bom sistema de vácuo dentro do da câmara de fonte de íons, analisador de massa e sistema de detecção. O feixe de íons voam dentro do "flight tube" partindo de câmara de fonte de íons até chegar no detetor.

Porque preciso vácuo no espectrômetro?

Principais razões:

Na pressão atmosférica, o camihio livre médio de um íon é apenas 0.1 mm (distância média antes de colidir com uma molécula de gás). O espalhamento de gás reduz resolução e

transmissão de íons . O vácuo reduz descarga elétrica de alta voltagem, impede queima de filamento (combustão) e diminui interferências isotópicas.

Na pressão atmosférica a 10^{-2} Torr o fluxo é considerado viscoso, mas abaixo de 10^{-2} Torr o fluxo é molecular. As bombas de vácuos são muito diferentes nos dois casos acima citados.

Abaixo estão enumeradas faixas de trabalho de diversas bombas de vácuo:

i) Bomba mecânica - existem dois tipos de bomba mecânica: i-1) rotativa de palheta que usa óleo lubrificante; e i-2) bomba de diafragma isento de lubrificante. A velocidade de bombeamento é extremamente veloz entre a faixa 0 a 10^{-2} torr e fica muito lento na faixa de 10^{-3} torr.

ii) Bomba difusora: bombeamento através de difusão de gás. O bombeamento ocorre através da difusão de vapor de Hg ou óleo santovac (baixa pressão de vapor a temperatura ambiente) que arrasta gás da câmara de vácuo para fora do sistema. A bomba difusora necessita de bomba mecânica auxiliar para remover gases bombeadas da câmara de vácuo para atmosfera. A bomba difusora opera a partir de 10^{-2} Torr e atinge até 10^{-9} Torr.

iii) Bomba Turbo: gases são sugados através de turbina de alta rotação (27000 a 60000 rotações por minuto), muito parecido a princípio da turbina de avião a jato. A bomba turbo necessita da bomba mecânica para auxiliar a remoção dos gases proveniente do turbo. Opera a partir de 10^{-1} Torr e chega rapidamente até 10^{-7} Torr tornando-se lento a partir desta faixa de pressão mas atinge o vácuo da ordem de 10^{-9} torr.

iv) Bomba iônica: utiliza titânio para aprisionar (trap) gases proveniente da câmara de vácuo contra a parede da bomba (foi muito utilizado em antigas válvulas eletrônicas ou tubo de televisão). É mais eficiente do que bomba turbo na faixa de 10^{-7} a 10^{-10} torr.

v) Bomba criogênica: vácuo é realizado aprisionando gases do sistema em um compartimento de baixíssima temperatura. Normalmente é utilizado nitrogênio líquido ou hélio líquido. Opera a partir de 10^{-2} Torr e é mais eficiente do que bomba turbo na faixa de 10^{-7} a 10^{-10} torr.

III-b) Fonte de íons

Para analisar massas elementares ou moleculares em espectrômetro de massa é necessário ionizar tais partículas. O potencial de energia é definido como energia necessária para remover um elétron completamente do átomo ou molécula em um distância infinita. Existem 5 principais tipos de processo de ionização de um elemento químico ou molécula: impacto de elétrons, impacto de íons (SIMS = secondary ion mass spectrometry), térmica (TIMS = thermal ionization mass spectrometry), plasma (ICP = ion coupled plasma) e elétron spray (fig. 2). Informações detalhadas sobre fontes de ionizações podem ser encontradas em Sato e Kawashita 2002, ou click neste link → <http://www.revistas.usp.br/guspsc/article/view/27372/29144>). Aqui será tratada ionização somente por meio de plasma.

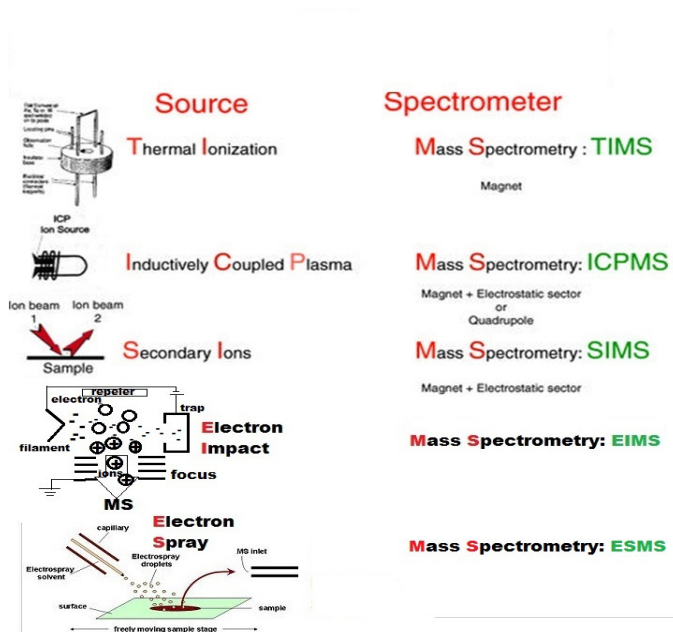


Fig. 2: principais fontes de ionizações existentes nos espectrômetros de massas (fonte: Thermo - tutorial modificado).

Introdução de amostras para ionização por plasma: A introdução de amostras no ICP (fig. 3) pode ser procedida de duas maneiras. No primeiro modo, a solução de amostra, preparada através do sistema químico convencional (digestão química e separação de elemento por coluna de troca iônica), é introduzida na câmara nebulizadora para produzir "spray" contendo elementos para análise e em seguida é injetado dentro do plasma para produzir íons (outras informações ver neste link → <http://www.revistas.usp.br/guspse/article/view/27372/29144>) e no segundo caso, é análises "in situ" em material sólido usando a técnica de ablação por meio de laser.

"Laser Ablation (LA)": A fonte de laser (Fig. 3) é utilizada para efetuar ablação no material sólido em estudo produzindo pequenas partículas livres. Estas partículas na forma de aerossol são transportados dentro do tubo de "tygon" por meio de gás podendo ser He ou Ar de altíssima pureza (99.999%) e introduzidas diretamente dentro da tocha sem passar por sistema de nebulização. O gás de He tem melhor eficiência do que gás de Ar na remoção de partículas depositadas na amostra em torno do furo da ablação a laser. Atualmente existe diversas fontes de laser com variados comprimentos de ondas (266 nm, 213 nm, 193nm) e variados períodos de pulsação (nanossegundos = 10^{-9} s para femtossegundos = 10^{-15} s). Uma das dependências da absorção do feixe de laser é a cor do material alvo, isto é o mineral quartzo de cor clara e transparente absorve menos energia do que o cristal de zircão de cor marrom. A eficiência de produção de partículas por meio de LA (laser ablation) aumenta com diminuições de comprimento de onda e de tempo de pulsação, isto é, laser de 193nm tem mais eficiência do que 266nm na produção de partícula em material de cor clara.

Princípio do plasma: Um plasma é definido como o alto estado de energia de um gás no qual praticamente todos os átomos e moléculas são ionizados.

Para iniciar o proto plasma, um fluxo de gás é semeado com elétrons livres oriundos de uma faísca de alta tensão de enorme potencial capaz de vencer a resistência dielétrica do gás. O plasma é sustentado por meio de campos elétrico e magnético flutuantes

produzidos pelo gerador de onda de rádio frequência (RF) da ordem de 40 MHz que é produzida dentro de uma bobina de carga (“load coil”). Estes campos acoplam as energias no plasma por meio de aceleração de elétrons livres da periferia para uma zona interna da bobina de carga. Esta zona é conhecida como a região de adição de energia. A energia é então transferida para outra espécie de plasma por meio de colisão em cascata. O gás de argônio atinge uma temperatura de 6000 a 8000 °K na porção central do plasma (Fig. 4, torch) para um fluxo de 0.7 litros por minuto e a uma pressão de 1.25 bar. Devido ao alto estado de energia do plasma, as moléculas injetadas dentro da tocha são quebradas em seus constituintes elementos químicos que por sua vez, são ionizados.



Figura 3 - Foto de LA - ICP - MS. Lado direito: fonte de laser de Photon Machine; lado esquerdo : ICP-MS modelo NEPTUNE.

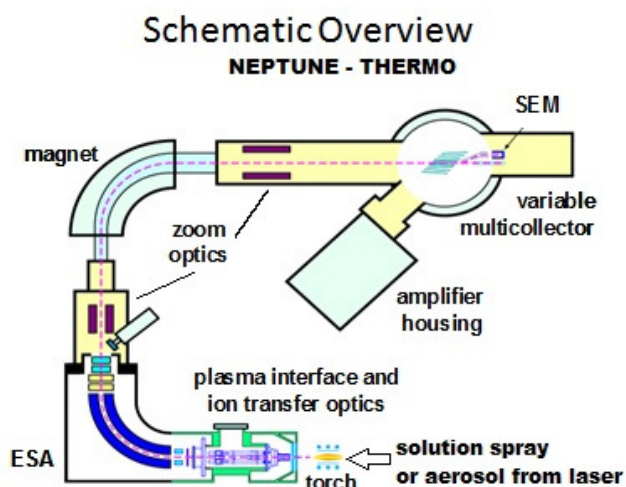


Figura 4 - diagrama esquemático do ICP-MS de setor magnético (fonte: catálogo da Thermo).

III-c) Analisador de Massas

O feixe de íons produzidos no plasma são direcionados para interface de plasma (Fig. 4) por meio de sistema de bombeamento utilizando bombas turbo e mecânica. Em seguida tais íons são acelerados na direção de analisador eletrostático (ESA- força elétrica = força centrípeta) e quando passar no setor magnético as massas são selecionadas por meio de campo magnético (Figs. 3, 4). Alguns espectrômetro de massas usa analisador de massas por meio quadrupolo (QP) ou por tempo de voo (time of flight - TOF). Outras informações ver Sato e Kawashita 2002 (ou click neste link <http://www.revistas.usp.br/guspsc/article/view/27372/29144>). O princípio físico de espectrometria de massa pode resumido por meio das seguintes equações:

Quadrupolo: $M = [v / (f^2 \gamma_0^2)]$ onde v = velocidade, f = frequência, γ_0 = campo

Magnético: $M = [(BRq) / v]$ onde R = raio, B = campo magnético; R = raio e v = velocidade

Existem outros tipos de analisadores, tais como, "Time of Flight" (TOF "time of flight") e Orbitrap

Resolução de massa - A resolução de massa de um espectrômetro de massa é definida por meio da seguinte equação: **$R = m/\Delta m$**

Quanto maior resolução do espectrômetro de massa você poderá obter maior precisão das medidas de massas minimizando problema de possíveis interferências. Para cálculo resolução do espectrômetro de massa depende como foi calculado pelo fabricante, isto é, alguns fabricantes calcula R considerando 1% ou 5% ou 10% relativo a altura do pico. O ICP-MS - NEPTUNE pode ser operado com baixa, média e alta resolução. Se operado no modo de alta a resolução o valor R é > 10.000 (5% e 95% relativo a altura do pico), mas a intensidade do feixe de íons diminui mais de 100 vezes. O aumento da resolução diminui problema de interferência isobárica, porém a diminuição da intensidade compromete na precisão analítica.

III-d) Detectores - Aquisição de dados: Íons que chegam no detector de copo de Faraday são medidos em volts ($V=RI$ onde I é corrente de íons e R é resistência de alto valor que varia entre 10^7 a $10^{13} \Omega$). O sinal analógico pode ser registrado em papel gráfico ou medido em sinal DC e este é transformado em frequência para efetuar integração em contagem. A contagem que é proporcional a concentração da massa em análise é armazenada na memória do computador. Em caso de baixa intensidade de feixe de íons é utilizado sistema de multiplicador de elétrons (dínodo contínuo / discreto ou detector por cintilador "Daly") e tais íons podem ser medidos diretamente no contador de pulsos ou medidos em volts (DC).

IV- INTERFERÊNCIAS e FATOR DE CORREÇÃO "MASS BIAS"

As análises isotópicas de Pb, Th e U com aplicação voltada para geocronologia podem ser feitas por meio de ICP acoplado com espectrômetro de massa quadrupolar (Q-ICP-MS) ou de setor magnético (fig. 3). Em caso de elementos dissolvidos na solução as massas interferentes (isóbaros), tais como $^{87}\text{Rb} - ^{87}\text{Sr}$, $^{144}\text{Sm} - ^{144}\text{Nd}$, $^{176}\text{Lu} - ^{176}\text{Yb} - ^{176}\text{Hf}$ podem ser removidos por meio de coluna de troca iônica ou devem ser corrigidos matematicamente monitorando elementos interferentes em isótopos não contendo isóbaros, tais como ^{85}Rb , ^{147}Sm , ^{173}Yb , ^{175}Lu . Algumas massas interferentes estão no próprio gás de argônio utilizado no plasma, tais como $^{84}\text{Kr} - ^{84}\text{Sr}$, $^{86}\text{Kr} - ^{86}\text{Sr}$, $^{204}\text{Hg} - ^{204}\text{Pb}$. Tais massas interferentes e de outras massas comuns aos isótopos de interesse, mas presentes no sistema ICP devem ser removidas efetuando análise de

branco (medida sem amostra). A correção de "mass bias" normalmente são utilizados por meio de padrões internacionais ou através de padrões internos (Fig. 5). A solução de calibração fornecida por Thermo contém principais elementos inorgânicos de interesse à geologia isotópica.

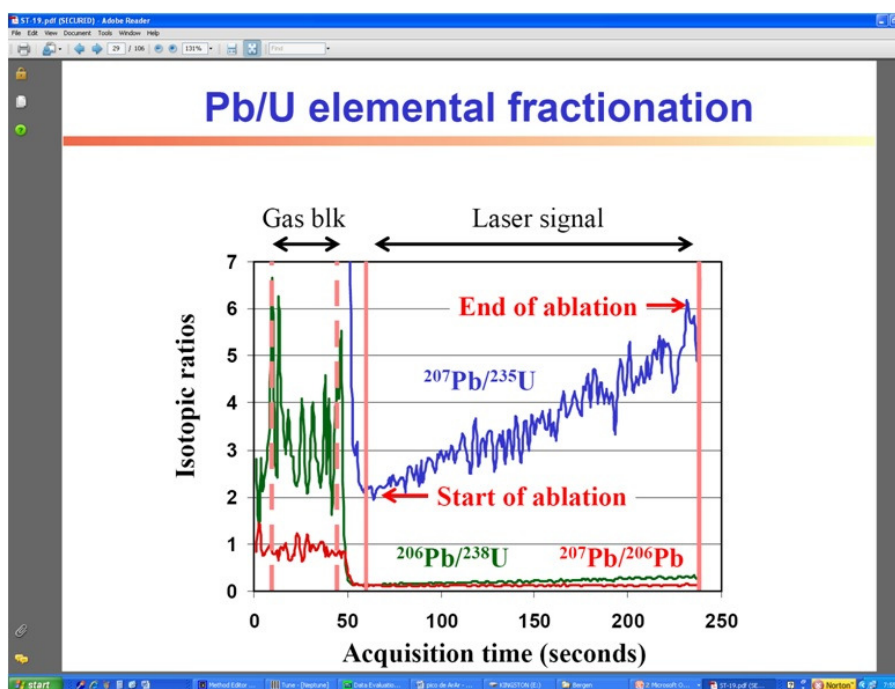


Fig. 5 (referência - Thermo tutorial): As razões $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ e $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ variam continuamente e aumenta relativamente de forma linear em função do tempo de ablação enquanto que a razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ é relativamente constante por tratar de mesmo elemento químico (isótopos). Para efeito de cálculo para correção de "mass bias" é calculado o valor razão inicial da ablação ($T =$ início da ablação), por meio da equação linear, calculando a inclinação usando método de mínimo quadrado.

V) APLICAÇÕES em MATERIAIS GEOLÓGICOS: ESPECIAÇÃO, GEOQUÍMICA ISOTÓPICA e GEOCRONOLOGIA por meio de LA-ICP-MS

V-a) Preparação do mount

A preparação a partir da rocha bruta está detalhada no poster de Vasco Loios (<http://www.igc.usp.br/wims> - click no menu ABSTRACT)

Os cristais de materiais geológicas são selecionados com auxílio da lupa e colocados sobre a fita dupla face. Os materiais geológicos testados até o presente momento por meio de LA-ICP-MS no CPGeo-IG-USP são zircão, apatita, monazita e titanita. Os cristais presos na fita adesiva dupla face são colocados dentro molde de teflon onde é colocada a resina "epoxy" que fixa os minerais após endurecimento. O "mount" (resina com conjunto de cristais) com face voltada para cristais é lixado até expor em torno de 40 a 50 % da espessura do mineral. O polimento do "mount" é feito com pasta de diamante de granulação entre 3 a 0.25 μm até que fique sem risco da lixa. Quando há necessidade de obter imagem de catodoluminescência o "mount" é recoberto com fina de camada de ouro ou grafite (~2-3 ηm). Para análise por meio de LA-ICP-MS o

"mount" recoberto de ouro deve ser removido utilizando lenço de papel embebida com acetona e em seguida deve ser lavado com água tri destilada ou MLIQ. O problema maior para análises dos isótopos de Pb é a interferência de ^{204}Hg presente nos gases de argônio e hélio que interfere diretamente com o ^{204}Pb . Para reter Hg nas linhas de gases de Ar e He um filtro de ouro é inserido para aprisionar o Hg. Se ocorrer a saturação de Hg no filtro de ouro, basta aquecer acima de 100 °C. A correção de interferência isobárica de ^{204}Hg sobre ^{204}Pb . Outras informações podem ser obtidas em:

Sato et al., 2014 ou click neste link <http://www.revistas.usp.br/guspsc/article/view/85372/88205> (págs. 5 e 15), resumo/poster da Batista et al., 2017 <http://wims.igc.usp.br/wp-content/uploads/2017/07/Daniela-1.pdf> e também Sato et al., 2008, <http://www.revistas.usp.br/guspsc/article/view/27451/29223>

V-b) Setup de LA-ICP-MS para análises isotópicas "in situ" de Sr e Nd (apatita e carbonato), U-Th-Pb-Hf em zircão, monazita, titanita, baddeleyta, xenotima.

Laser: O laser instalado no Centro de Pesquisas Geocronológicas -IG-USP é do tipo Excimer Laser de comprimento de onda de 193nm com duração de pulso entre 20-30ns e taxa de repetição entre 3-7Hz (dependendo da concentração e do elemento químico analisado). A energia aplicada é de 6mJ com diâmetro do feixe entre 25 - 38µm para U-Th-Pb em zircão e 47 µm para Hf em zircão e entre 47 a 100 µm para Sr e Nd em apatita e carbonato. O He é o gás transportador de partículas produzidos na câmara do laser Helix (fluxo de He: MFC1=0.5 L/min, MFC2 = 0.2L/min, total = 0.7L/min) até a tocha do ICP através de tubo de tygon. O efeito memória na câmara Helix (porta amostra) é minimizado em menos de 3 segundos.

ICP-MS - NEPTUNE da Thermo é operado com seguintes condições no Centro de Pesquisas Geocronológica – IG-USP: potência de rádio frequência para geração do plasma = 1100W, taxa de fluxo de gás de Ar para refrigeração = 15 L/min, gás de Ar auxiliar = 0.7 L/min, fluxo de gás de amostra = 0.6L/min (para caso de Hf é adicionado 0.0012L/min de N₂ para diminuir óxidos gerados no plasma). O espectrômetro é dotado de 9 detectores de copo de Faraday sendo 1 central (C) fixo e 8 (L1-L4 e H-H4) móveis, 1 multiplicador de elétrons de dinodo discreto e 6 "multi-ion counting" conhecido como MIC (dinodo contínuo). Nas medidas de isótopos usando sistema multicoletor os ganhos dos detectores devem previamente ser calibrados. É possível ajustar os detectores para aquisição de medidas simultâneas dos isótopos entre as massas ^{202}Hg a ^{238}U (36 unidades de massa atômica).

V-c) Configuração dos detectores copo de Faraday para Sr e Nd em apatita e carbonato e Hf em zircão.

A tabela 1 mostra as configurações dos detectores para análises isotópicas no modo estático dos seguintes isótopos e elementos interferentes: Nd (interferente medido = Sm), Sr (interferentes medidos: Kr e Rb) e Hf (interferentes medidos (Lu e Yb).

	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
Nd		^{143}Nd	$^{144}(\text{Sm}+\text{Nd})$	^{145}Nd	^{146}Nd	^{147}Sm	^{149}Sm		
Sr	^{82}Kr	^{83}Kr	$^{84}(\text{Kr}+\text{Sr})$	^{85}Rb	$^{86}(\text{Kr}+\text{Sr})$	$^{87}(\text{Rb}+\text{Sr})$	^{88}Sr		
Hf	^{171}Yb	^{173}Yb	^{174}Hf	^{175}Lu	$^{176}\text{Hf}+\text{Yb}+\text{Lu}$	^{177}Hf	^{178}Hf	^{179}Hf	^{181}Ta

Tabela 1 - Posição relativa dos detectores (Faraday) para isótopos de Sr, Nd e Hf e correspondentes isóbaros.

V-d) Medidas dos isótopos de Hf em zircão

Todas as massas listadas na tabela 1 acima são medidas simultaneamente no modo estático em copos de Faraday. Medidas de background de gás são tomadas em um intervalo analítico regular para cada 13 análises. No início e no final deste experimento são feitas as medidas no padrão GJ (Elholou et al. 2006). Os dados são adquiridos com tempo de integração de 1,02s e 50 ciclos (total de tempo = 51s). Alguns casos apenas um intervalo do tempo é utilizado, pois em alguns casos o feixe de laser acaba furando cristal antes de completar o ciclo, quando a intensidade de íons de Hf vai rapidamente a zero. A intensidade total do feixe de íons do Hf varia tipicamente entre 2-3V no início de ablação, diminuindo sistematicamente para 1V ou menos no final da análise.

Correções de interferências e normalização das razões: Como nós sabemos que ^{176}Hf (principal isótopo radiogênico) tem interferências de ^{176}Yb (abundância de 12.7%) e ^{176}Lu (abundância de 5.2%).

Exemplo de correção:

$$^{176}\text{Hf} = (^{176}\text{Hf} + ^{176}\text{Lu} + ^{176}\text{Yb})_{\text{medido}} - [^{175}\text{Lu} (^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu})_{\text{T}} + ^{173}\text{Yb} (^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb})_{\text{T}}] \text{ onde T= "true"}$$

Tanto Yb como Lu são elementos de terras raras pesadas (ree). Como Yb e Lu são elementos próximos, portanto apresentam concentrações similares, entretanto o fator de interferência de ^{176}Yb sobre ^{176}Hf (12.7%) é 3 vezes maior em relação ao ^{176}Lu (5.2%). Para efetuar as correções de interferências destes elementos sobre ^{176}Hf foram utilizadas as constantes de abundâncias de Thirlwall, M. F e Walder, A.J., 1995 (Tabela 2). Estas constantes são utilizadas por grupo de "Australian National University" - ANU (Vickie Bennett, Greg Yaxley, Norman, entre outros). Veja tabela 2 abaixo as abundâncias de Yb, Lu e Hf de Thirlwall and Walder (1995):

$^{173}\text{Yb}/^{171}\text{Yb}$	1.123456
$^{174}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$	1.972124
$^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$	0.786956
$^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu}$	0.2645
$^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	1.46735
$^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	0.7325

Tabela 2 - Thirlwall and Walder 1995.

Valores das razões na redução de dados no software de NEPTUNE para efetuar correção de interferências e normalização da razão $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ são informados no modo ON LINE. As interferências isobáricas de ^{176}Lu e ^{176}Yb sobre o ^{176}Hf são corrigidas monitorando os sinais de ^{175}Lu e ^{173}Yb , e ^{171}Yb . A razão $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ também é levada em conta as correções de "mass bias" de Lu e Yb. A normalização da razão $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ é feita com base na razão $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0,7325$ e a razão $^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ é calculada como teste de controle de qualidade que deve dar ao redor de 1,467. Todos os erros das razões medidas são de 2 sigmas. Se utilizarmos os valores de IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) que são muito diferentes do Thirlwall e Walder (1995), os valores da razão $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ficam incorretos.

Resultados: Valores preliminares da razão $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ em zircão foram aferidos inicialmente com padrões internacionais GJ, 91500 e Temora (Tabela 3). Além destes padrões foram repetidas nas amostras analisadas em ANU (Australian National University - Canberra) com reprodução dos valores $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ dentro do erro experimental.

Padrão	Valor Internacional		Obtidos no CPGeo	
	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$
GJ	0.282015 - Elholou S.	---	0.282007±27, N=11	0.000303±2
91500	0.282306 - Geostandard*	0.000311	0.282303±21, N=48	0.00032±4
Temora-2	0.282686 - Geostandard*	0.00109	0.282687±14, N=22	0.0006±9

MudTank	0.282507 - Geostandard*	0.000042	0.282506±20, N=48	0.00003±3
---------	-------------------------	----------	-------------------	-----------

Tabela 3. Razões $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Lu}$ e $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$. * John D. Woodhead and Janet M. Hergt. 2005.

Os padrões GJ, 91500 e MudTank apresentam teores de Yb e Lu relativamente baixos com razão $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Lu}$ menores do que 0.0004. Por outro lado no padrão Temora os teores de Yb e Lu não são tão baixos onde a razão $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Lu}$ varia de 0.002 a 0.006 (valor médio de 0.0006) e neste caso as constantes utilizadas por Trhilmwall and Walder 1995 para correções de interferências são mais eficientes do que se utilizarmos os parâmetros de IUPAC. A distribuição dos valores $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Lu}$ versus $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ utilizando dados da tabela 2 indicam valores de R^2 ("squared value on chart") menores do que 0.01 sugerindo que os pontos distribuem de forma aleatória ("random") e que as correções de interferências de ^{176}Yb e ^{176}Lu foram executadas com sucesso principalmente no caso de Temora que tem altos teores destes elementos interferentes.

V-e) Análises isotópicas "in situ" de Sr e Nd em apatitas e carbonatos

Normalmente as concentrações Sr são elevadas em rochas carbonáticas (Sr = 700 - 4000 ppm, exceto estalactite da Gruta Rei do Mato < 300 ppm) e com baixo teor de Rb (<10 ppm). Já o elemento químico Nd em rochas carbonáticas varia entre 100 - 4500ppm. O Sm (elemento radioativo ^{147}Sm) e o Nd (elemento radiogênico ^{143}Nd) ambos são elementos de terras raras e por este motivo a razão Sm/Nd não varia muito. A apatita de Durango apresenta razão $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ em torno de 0.0867 ± 0.0001 (Fisher et al., 2011). Em granitóides a razão $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ em média está em torno de 0.11 ± 0.07 (Sato e Siga Jr, 2002). O ^{87}Rb (elemento radioativo) decai continuamente para ^{87}Sr (elemento radiogênico) ao longo do tempo geológico, mas em carbonato devido baixo teor de elemento radioativo (^{87}Rb) comparado ao elemento radiogênico (^{87}Sr) a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ varia muito pouco pois a contribuição do ^{87}Sr radiogênico ao longo do tempo geológico é insignificante. Por outro lado a razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ varia devido alto teor de ^{147}Sm (elemento radioativo) comparado ao ^{143}Nd (elemento radiogênico) presente na amostra principalmente para rochas carbonáticas precambrianas. Análises complementares foram efetuadas no CEA-Rio Claro UNES, Rolisola et al. 2017, (para ver o resumo click neste link http://wims.igc.usp.br/?page_id=173&lang=en)

V-f) Setup nos detectores para análises isotópicas de U-Th-Pb e Hg por meio de LA-ICP-MS em zircão, titanita e monazita

Para análises dos isótopos de U-Th-Pb-Hg nos minerais de zircão, titanita, monazita e xenotima foram utilizados multicoletores conforme a configuração mostrada na tabela 4. Os detectores devem ser previamente ajustados para que os isótopos entre de forma simultânea nos seus respectivos copos conforme mostrados na tabela 4 e os ganhos dos amplificadores (Faraday e MICs) devidamente calibrados. Também deve ser levado em conta que 1 V equivale a 62.415.000 contagens. As medidas dos isótopos só podem ser iniciadas após a otimização das lentes e ter estabilidade do background do sistema LA-ICP-MS. Normalmente para obter estabilidade do background leva cerca de duas horas após a tocha ser acesa, isto é, o Hg é um metal pesado que está no sistema LA-ICP-MS libera aos poucos principalmente adsorvido aos redores dos cones.

A configuração dos detectores misto de "multi-ion-counting" (mic - multiplicador de íons de dinodo contínuo), ETP (multiplicador de elétrons de dinodo discreto) e copo de Faraday para análises dos isótopos de U-Th-Pb-Hg nos minerais de zircão, titanita, monazita e xenotima é mostrada na Tabela 4.

L ₄ IC ₂ , IC ₃ , IC ₄ , IC ₅	L ₃	L ₂ IC ₅	L ₁	C / ETP	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄ IC ₆
IC ₂ = ^{202}Hg , IC ₄ = $^{204}(\text{Pb}+\text{Hg})$	L ₃ = ^{206}Pb	IC ₅ = ^{207}Pb	L ₁ = ^{208}Pb			H ₂ = ^{232}Th		H ₄ = ^{238}U

Tabela - 4 - Posição relativa dos detectores Faraday (C = central, L = "low mass" e H = "high mass") e detectores mic (IC₂, IC₃, IC₄ e IC₅ está acoplado junto ao coletor de Faraday F₄, IC₅ ao copo de Faraday L₂ e IC₆ ao copo de Faraday H₄). O detector ETP é multiplicador de elétrons de

dinodo discreto que fica posicionado atrás do copo de Faraday central (C). Todos os copos de Faraday, exceto Central, são móveis

Medidas e Redução de dados - U-Th-Pb: O problema maior para análises dos isótopos de Pb é a interferência de ^{204}Hg presente nos gases de argônio e hélio que interfere diretamente com o ^{204}Pb . Para reter Hg nas linhas de gases de Ar e He um filtro de ouro é inserido para aprisionar o Hg. Se ocorrer a saturação de Hg no filtro de ouro, basta aquecer acima de 100 °C.

A planilha para redução de dados para análises U-Th-Pb em zircão, monazita e titanita necessita de medidas de 2 brancos, 2 NIST 612, 3 padrão, 10-13 amostras desconhecidas e para finalizar novamente são medidos 2 brancos, 2 nist 612 e 3 Padrão. Os padrões utilizados são GJ para zircão, Khan para titanita e 44069 para monazita. Para cada análise consiste de 40 ciclos de medidas com tempo de integração de 1.02 segundo por ciclo. A intensidade dos isótopos medidos tanto em padrão como em amostra são subtraídos do branco medido nas mesmas condições analíticas mas sem amostras. A correção de interferência isobárica de ^{204}Hg sobre ^{204}Pb é calculado da seguinte forma:

$$^{204}\text{Pb} = ^{204}(\text{Pb} + ^{204}\text{Hg}) - [^{204}\text{Hg} / (^{202}\text{Hg}/^{204}\text{Hg})_{\text{T}}] \text{ onde T = "true value"}$$

O Pb comum presente na amostra foram subtraídos nos Pb radiogênicos com base de composição de Pb de Stacey e Kramer 1975. A normalização da razão $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ na amostra é baseada com o $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (0,05850) do padrão NIST 612. A correção de Pb comum é extremamente crítica para caso de minerais de titanita, pois sempre apresentam quantidades razoáveis de Pb comum nestes cristais. Para correções de "mass bias" na amostra nas razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ e $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ foram baseadas no padrão (Zircão GJ de 600Ma, Elholou et al., 2006; Titanita Khan de 522.3Ma, Heaman 2009; monazita 44069 de 426 Ma - SHRIMP, 425 Ma - TIMS, Aleinikoff 2010). O desvio de fator de "mass bias" (δF_{mb}) no Padrão GJ entre início e final da sessão de medidas (branco + padrão + 10 amostras + padrão + branco) é corrigido considerando que δT (T = tempo) foi constante para cada análise e que "drift" ocorreu de forma contínuo entre o início e final (período <1 hora). O fator de "mass bias" **no tempo** $F_{\text{T}} = (\delta F_{\text{mb}}) / \delta T$ é aplicado para correções das razões de amostras desconhecidas. A propagação dos erros das razões medidas foi feita com base na equação diferencial de primeiro grau.

VI - REFERÊNCIA

- Allègre C. J., 2008. Isotope Geology. Cambridge.(506 pg).
- Aleinikoff J.N., Schenck W.S, Plank M. O., Srogi L.A., Fanning C. M., Sandra, Kamo L. and Bosbyshell H. 2006. Deciphering igneous and metamorphic events in high-grade rocks of the Wilmington Complex, Delaware: Morphology, cathodoluminescence and backscattered electron zoning, and SHRIMP U-Pb geochronology of zircon and monazite. Geological Society of America Bulletin;118;39-64.
- Aleinikoff, J. N., Wintsch R. P., Tollo R. P., Unruh, D.M., Fanning C.M., Schmitz, M.D. , 2007. Ages and origins of rocks of Killingworth dome, South-Central Connecticut: Implications for the tectonic evolution of southern New England. American Journal Science., 307, 63–118.
- Elholou, S., Belousova, E., Griffin, W. L., Peasom, N. J., O'Reilly, S. Y., 2006. Trace element and isotopic composition of GJ red zircon standard by laser ablation. Geochimica and Cosmochimica Acta, 70(18), 158
- Faure G., 1988. Principles of isotope geology. (2nd edition) New York, John Wiley & Sons. (589 pg).
- Faure G. - 1988 - Principles of Isotope Geology (2nd edition) New York, John Wiley & Sons. 589pg.

- Fletcher, I.R.; McNaughton, N.J.; Aleinikoff, J.A.; Rasmussen, B. and Kamo, L. 2004. Improved calibration procedures and new standards for U-Pb and Th-Pb dating of Phanerozoic xenotime by ion microprobe. *Chemical Geology*, 209: 295-314
- Fisher C.M., MCFarlane C. R. M., Hanchar J.M., Schmitz M.D., Sylvester P. J., Lam R., Longerich H. P., 2011. Sm-Nd systematics by laser ablation - multicolector - inductively coupled plasma spectrometry: Methods and potential natural and synthetic reference materials. *Chemical Geology* 284, p1-20.
- Heaman, L.M. 2009 - *Chemical Geology* 261, 43-52
- Kinny, P.D.; McNaughton, N.J.; Fanning, C.M.; Maas, R. (1994). 518Ma sphene (titanite) from Khan pegmatite, Namibia, southwest Africa: a potential ion-microprobe standard. United State Geological Survey., Circular 1107. p107.
- Rolisola, A. M. C. M.; Luko, K.S.; Gemeiner, H.; Menegário, A. A.; Gastmans, D.; Kiang, C.H. 2017. DETERMINAÇÃO SEMIQUANTITATIVA DE ELEMENTOS MAIORES E TRAÇOS EM PADRÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO POR ICP-MS. II-WIMS, 4-6 de Setembro de 2017, USP – SP.
- Sato K. e Kawashita K. 2002 (*Espectrometria de Massas em Geologia Isotópica*, Geol. USP Sér. Cient., São Paulo, v. 2, p. 57-77,
- Sato K., Siga Jr. O. - 2002. Rapid growth of continental crust between 2.2 to 18.Ga in the South American Platform: Integrated Australian, European, North American and SW USA crustal evolution. *Gondwana Research*, V5, No.1, p165-173.
- Sato K. Basei M.A.S; Siga Jr. O.,; Artur T. Onoe A.T. 2010. IN SITU U-Th-Pb ISOTOPIC ANALYSES BY EXCIMER LASER ABLATION/ICP-MS ON BRAZILIAN MEGACRYSTAL XENOTIME: FIRST RESULTS OF U-Pb ISOTOPES AT CPGeo-IG-USP. VII SSAGI South American Symposium on Isotope Geology Brasília, 25th-28th July.
- Sato K., Basei M.A.S., Sproesser W.M , Siga Jr. O - 2012. THE APPLICATION OF U-Pb GEOCHRONOLOGY TO ZIRCON AND TITANITE BY LASER ABLATION - ICP-MS. The 8th International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials, Geoanalysis Búzios, RJ, Abstract, p96.
- Sato K., Basei M.A.S., Tassinari C.C.G., Siga Jr. O., Onoe A.T. 2014. Zircon mega crystals of upper cretaceous: Potential reference material for U-Th-Pb analysis by SIMS. 7th SHRIMP Workshop - Tokyo/Kurobe - Japão
- Sato K, Siga Junior O, Basei M.A.S., Tassinari C.C.G ., Onoe A.T., 2016. SHRIMP U-Th-Pb Analysis of Titanites: Analytical Techniques and Examples of Terranes of the South-Southeast of Brazil – Geoscience Institute of the University of São Paulo. *Geologia USP, Série Científica*, em fase de impressão.
- Stacey, J. S; Kramers, J.D. 1975, *Earth Planet. Sci. Lett.* 26, 207-221