



Instalação do método U-Pb em monazita no LAGIR - Laboratório de Geocronologia e Isótopos Radiogênicos -- UERJ, Rio de Janeiro: avanços preliminares

Claudia Regina Passarelli¹, Claudio de Morisson Valeriano¹, Carla Cristine Aguiar Neto¹,
Gilberto da Silva Vaz¹

1- Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia, *TEKTOS*-Grupo de Pesquisas em Geotectônica. Email: crpass@usp.br, cmval@uerj.br,

INTRODUÇÃO

Neste trabalho serão apresentados os primeiros resultados dos procedimentos analíticos relacionados à implementação da metodologia U-Pb por diluição isotópica em monazita no LAGIR-UERJ (Valeriano et al., 2003).

A geocronologia U-Pb em monazita é particularmente apropriada para a datação de granitos em que a herança de zircão é comum e adicionalmente, pode permitir a caracterização de eventos metamórficos posteriores (Parrish 1990; Hawkins e Bowring 1997). São notórios os melhoramentos realizados na técnica de *isotope dilution thermal ionization mass-spectrometry* (ID-TIMS), bem como no tipo de preparação da amostra, na seleção de minerais, nos brancos laboratoriais, e na obtenção de idades muito precisas, permitindo a caracterização de eventos geológicos superpostos a um nível sem precedentes.

PROCEDIMENTOS

Os procedimentos químicos no LAGIR são realizados em salas limpas sob pressão positiva e as razões isotópicas determinadas em espectrômetro de massa multi-coletor Finnigan-TRITON. O nível analítico atual é comprovado através de análises periódicas de padrões internacionais NBS 981 e U 500. A purificação de reagentes e os procedimentos químicos são feitos em laboratório limpo, que consiste de três compartimentos principais separados para (1) destilação de ácidos e purificação da H₂O, (2) pesagem: duas salas menores com balanças e lupa binocular (3) química de U-Pb, Sr-Sr e Sm-Nd. Todas as salas apresentam controle de temperatura. Todos os procedimentos referentes ao método U-Pb são realizados em capela de fluxo laminar e todos os materiais e reagentes são separados daqueles utilizados para outras metodologias.

Brancos de reagentes para Pb

A determinação dos brancos é realizada em um conjunto de três amostras por reagente em béquers (savillex®) 7 ml. O procedimento compreende: a) numeração e pesagem dos béquers; b) enxágue do béquer com o reagente a ser analisado; c) preenchimento do béquer com o reagente; d) pesagem do béquer + reagente; e) adição de 10ul traçador (*spike*) ²⁰⁸Pb; f) pesagem do béquer + reagente + *spike*; g) adição de 5ul H₃PO₄ 0,25N; h) secagem até formar microgota.

As amostras são depositadas em filamento duplo de Re para análise espectrométrica. Para o cálculo do branco dos reagentes foram utilizados os valores das razões isotópicas ²⁰⁶Pb/²⁰⁸Pb, através da fórmula:



$$B = \left[\frac{(\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{208})_{\text{sp}} - (\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{208})_{\text{m}}}{(\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{208})_{\text{m}} - (\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{208})_{\text{nat}}} \right] \times \left[\frac{[\text{Pb}^{208}]_{\text{sp}} \times [\% \text{Pb}^{208}]_{\text{sp}} \times \text{PA Pbnat} \times \text{P sp}}{(\text{Pb}^{208})_{\text{nat}} \times \text{PA Pbsp} \times \text{P amostra}} \right]$$

B = Branco em Ng/g; $(\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{208})_{\text{sp}}$ = razão no *spike*; $(\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{208})_{\text{m}}$ = razão medida na amostra; $(\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{208})_{\text{nat}}$ = abundância na natureza; $[\text{Pb}^{208}]_{\text{sp}}$ = concentração em nanomols/g no *spike*; $[\% \text{Pb}^{208}]_{\text{sp}}$ = pureza do *spike*; PA Pbnat = peso atômico Pb comum; $(\text{Pb}^{208})_{\text{nat}}$ = abundância na natureza; PA Pb sp = peso atômico do *Spike*; P *spike* - peso do *spike* em ml; P amostra - peso da amostra em g.

Os resultados obtidos para os principais reagentes utilizados foram suficientemente baixos (Tabela 1) para permitir o prosseguimento dos trabalhos.

Tabela 1 – Média de brancos de reagentes em pg/g obtida entre Março e Abril de 2010 no LAGIR a partir de um total de 40 amostras.

Reagente	Características	Branco Pb pg/g
HNO ₃ 6M	Destilado garrafa-garrafa Savillex® PFA Teflon	0.4
HCl 6M	Destilado garrafa-garrafa Savillex® PFA Teflon	0.2
H ₂ O	Deionizada, osmose reversa (Millipore® RiOs-5)	7.0
H ₂ O	Purificador Millipore® Milli-Q	1.1

Pesagem, Lavagem do cristal e Ataque químico

A pesagem dos cristais foi realizada a partir da medição de suas dimensões para cálculo do volume e a partir daí a determinação de sua massa. Esta medição foi realizada através de lâmina graduada em lupa binocular. Após a medição, transfere-se o cristal para o béquer de 7 ml para sua lavagem.

Após a pesagem, é realizada a lavagem com HCl 6M e HNO₃ (50%). O procedimento utilizado foi: 1) lavagem com H₂O MiliQ e HNO₃; 2) imersão parcial do béquer em ultra-som por 15 min; 3) lavagem com HCl 6M; 4) imersão parcial do béquer em ultra-som por 15 min; 5) lavagem com HCl 6M; 6) transferência do cristal para o béquer de 3 ml; 7) lavagem com HCl 6M ultra-puro.

O ataque químico (abertura do cristal) é realizado em béquer 3 ml, em chapa aquecedora a T ~150°C por 2 a 3 dias, com 30 gotas HCl 6M + 10ul *spike* ²³⁵Pb-²⁰⁵Pb (cedido pela Universidade de Brasília). Posteriormente ao ataque, a solução é evaporada em chapa aquecedora (T ~90°C) até formar uma microgota. A amostra é condicionada em 10 gotas de HCl (3M). Esta solução é então passada na coluna de troca iônica.

Calibração de micro-colunas

Para a calibração das colunas foram utilizadas amostras de monazita previamente datadas (Valeriano et al., 2004; Passarelli et al., 2008) e com concentrações conhecidas de Pb e U. Para separação de U e Pb foi utilizado o método clássico de separação com resina aniônica AG-1x8 com HCl e H₂O (Parrish, 1990) com modificações. No procedimento químico as microcolunas de teflon (diâmetro interno = 1.8 mm; altura = 11 mm) são preenchidas com resina até início do cálice e lavadas 3 vezes com HCl 6M e H₂O, alternadamente. A seguir, a resina é condicionada com 16 gotas de HCl 3N. A amostra, condicionada em 10 gotas de HCl 3M, é depositada e lavada com 1+1+1+10 gotas de HCl 3M. A partir desta fase, o procedimento químico foi definido após a realização de várias calibrações das colunas.

Foram realizadas três séries de calibrações: duas utilizando-se os sinais analíticos de ²⁰⁸Pb (em mV ou cps) a 1250 °C, e ²³⁵U (cps) à corrente de 2.4A no filamento de evaporação, no



espectrômetro de massa multi-coletor Finnigan-TRITON do LAGIR (Figura 1A); a terceira série de calibração foi feita com base no sinal (cps) em ICPMS (Figura 1B).

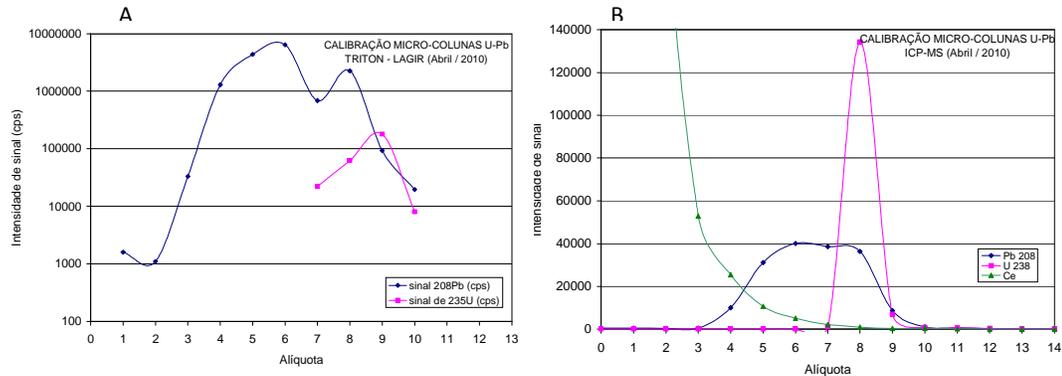


Figura 1 – Gráficos obtidos a partir da análise de alíquotas coletadas durante o procedimento químico realizado em micro-colunas para coleta de U e Pb. A) curvas para Pb e U obtidas em espectrômetro de massa TRITON (LAGIR); B) curvas obtidas para Ce, Pb e U em ICP-MS em Laboratório (UERJ).

A partir desta calibração foram testado dois procedimentos químicos distintos: no primeiro (Série U-Pb 01), coleta-se o Pb a partir da alíquota 02; e no segundo (Série U-Pb 02) coleta-se o Pb a partir da alíquota 04. Este último procedimento foi adotado como padrão, pois evita a alta quantidade de Ce que se observou nas primeiras alíquotas da calibração por ICPMS. Deste modo, após a deposição da amostra e condicionamento com HCl 3M, adicionam-se 8 gotas de HCl 6M, quando grande parte dos ETRs é descartada. A coleta do Pb inicia-se com 8 gotas de HCl 6M em bquer 3 ml e o U com 28 gotas de H₂O no mesmo bquer que o Pb. Adicionam-se 5 µl de H₃PO₄ 3M para posterior evaporação da amostra.

O branco analítico total obtido para as calibrações realizadas no LAGIR foi abaixo de 3pg, e compreendeu todo o procedimento, desde a lavagem dos cristais até a deposição em filamento.

Spike U-Pb e padrões

Concomitante à calibração das colunas, foi medida a composição isotópica do *spike* misto ²⁰⁵Pb-²³⁵U, cedido pela Universidade de Brasília, que apresenta as seguintes características:

$[^{205}\text{Pb}] = 0.0863 \text{ nmol/g}$, $[^{235}\text{U}] = 7.87 \text{ nmol/g}$, $^{206}\text{Pb}/^{205}\text{Pb} = 0.000704$, $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 0.0000123$ and $^{235}\text{U}/^{205}\text{Pb} = 91.19$.

As razões isotópicas obtidas para o padrão NBS981 durante o período de 2005-2010 são (Geraldes et al., 2009)

$$\begin{aligned} ^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} &= 0.027216 (\pm 0.015\%), \\ ^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} &= 0.467013 (\pm 0.006\%) \text{ e} \\ ^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} &= 0.999829 (\pm 0.005\%) \end{aligned}$$

NBS-U500 (10 análises)

$$^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 0.958533 (\pm 0.015\%)$$

Os primeiros resultados geocronológicos serão obtidos em monazitas neoproterozóicas previamente datadas.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Hawkins D.P., Bowring S.A. 1997. U-Pb systematics of monazite and xenotime: case studies from the Paleoproterozoic of the Grand Canyon, Arizona. *Contr. Miner. Petrology* 127: 87-103.
- Geraldes, M.C., Valeriano, C.M.; Tupinambá, M., Vaz G.S., Ragatky C.D., Medeiros S.R. 2007. Os isótopos de Pb no Laboratório de Geocronologia e Isótopos Radiogênicos (LAGIR) da Faculdade de Geologia da UERJ: procedimentos laboratoriais e análises do padrão NBS 981 para cálculo de fracionamento. *Anais IX Congresso Brasileiro de Geoquímica, 2007, Atibaia-SP.*
- Parrish R. R. 1990. U-Pb dating of monazite and its application to geological problems. *Canadian J. Earth Sciences* 27: 1431-1450.
- Passarelli, C.R., Wemmer, K., Basei, M.A.S.; Siga JR., O. 2008. Tectono-thermal evolution of the SE São Paulo State Precambrian terranes. In: VI South American Symposium on Isotope Geology, San Carlos de Bariloche – Argentina.
- Roddick J.C, Loveridge W.D; Parrish R.R. 1987. Precise U/Pb dating of zircon at the sub-nanogram Pb level. *Chem Geol (Isot Geosci Sect)* 66: 111– 121.
- Valeriano C.M., Ragatky C.D., Geraldes M.C., Heilbron M., Valladares C.S, Schmitt R.S., Tupinambá M., Palermo N., Almeida J.C.H., Duarte B.P., Martins Jr. E., Nogueira J.R. 2003. A new TIMS laboratory under construction in Rio de Janeiro, Brazil. In: IV South American Symposium on Isotope Geology, Salvador. *Short Papers IV South American Symposium on Isotope Geology. Salvador, 2003. v. 1. p. 131-133.*
- Valeriano C.M., Machado N., Simonetti A., Valladares C.S., Seer H.J., Simões L.S.A. 2004. U-Pb geochronology of the southern Brasília belt (SE-Brazil): sedimentary provenance, Neoproterozoic orogeny and assembly of West Gondwana. *Prec. Res.* 130: 27-55.