



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO

ESCOLA DE MINAS



DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM EVOLUÇÃO CRUSTALE RECURSOS NATURAIS

Tectônica / Petrogênese / Recursos Minerais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb
em apatita por LA-ICP-MS.**

por

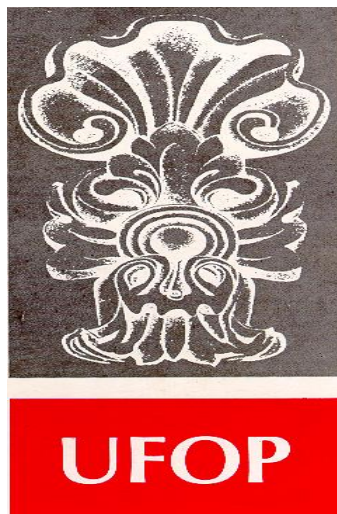
Calebe Bortolini Sette da Silva

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Augusto Scholz Cipriano

Co-orientador: Prof. Dr. Cristiano de Carvalho Lana

Ouro Preto, junho de 2019

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA PARA
GEOCRONOLOGIA U-Pb EM APATITA POR LA-ICP-MS.**



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO

Reitor

Cláudia Aparecida Marliére de Lima

Vice-Reitora

Hermínio Arias Nalini Júnior

Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação

Sérgio Francisco de Aquino

ESCOLA DE MINAS

Diretor

Issamu Endo

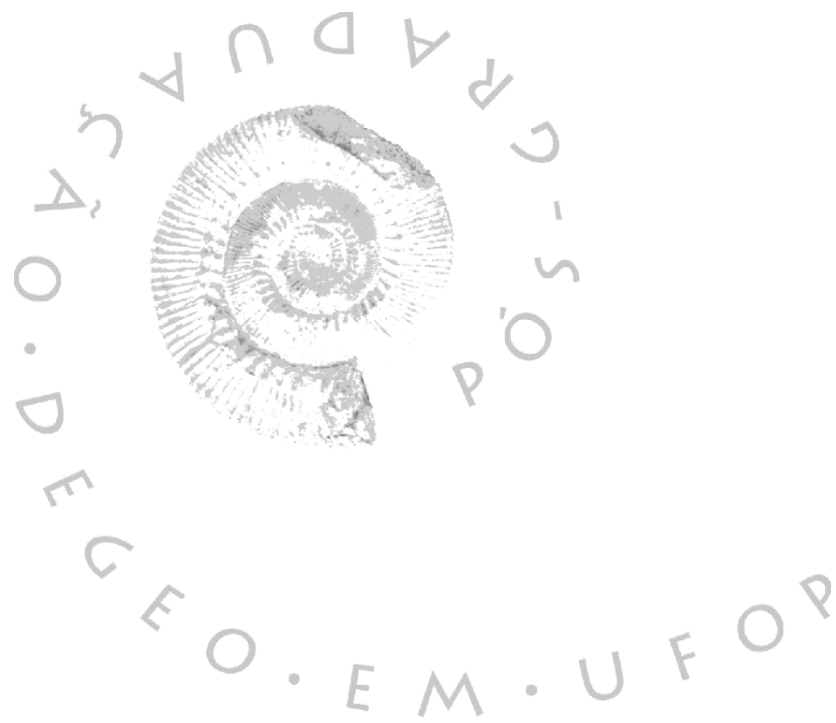
Vice-Diretor

Hernani Mota Lima

DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

Chefe

Marco Antônio Fonseca



EVOLUÇÃO CRUSTAL E RECURSOS NATURAIS

CONTRIBUIÇÕES ÀS CIÊNCIAS DA TERRA-VOL.78

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Nº387

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA PARA
GEOCRONOLOGIA U-Pb EM APATITA POR LA-ICP-MS.**

Calebe Bortolini Sette da Silva

Orientador

Ricardo Augusto Scholz Cipriano

Co-orientador

Cristiano de Carvalho Lana

Defesa de projeto apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais do Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Ciências Naturais, Área de Concentração: Tectônica, Petrogênese e Recursos Minerais.

OURO PRETO

2019

Universidade Federal de Ouro Preto – <http://www.ufop.br>

Escola de Minas - <http://www.em.ufop.br>

Departamento de Geologia - <http://www.degeo.ufop.br/>

Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais

Campus Morro do Cruzeiro s/nº - Bauxita

35.400-000 Ouro Preto, Minas Gerais

Tel. (31) 3559-1600, Fax: (31) 3559-1606 e-mail: pgrad@degeo.ufop.br

Os direitos de tradução e reprodução são reservados. Nenhuma parte desta publicação poderá ser gravada, armazenada em sistemas eletrônicos, fotocopiada ou reproduzida por meios mecânicos ou eletrônicos ou utilizada sem a observância das normas de direito autoral.

ISSN 85-230-0108-6

Depósito Legal na Biblioteca

Nacional Edição 1ª

Catálogo elaborado pela Biblioteca Prof. Luciano Jacques de Moraes do
Sistema de Bibliotecas e Informação - SISBIN - Universidade Federal de Ouro Preto

S586d

Silva, Calebe Bortolini Sette da .
Desenvolvimento de material de referência para geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS [manuscrito] / Calebe Bortolini Sette da Silva. - 2019.
142f.: il.: color; graf.; tabs; mapas.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Augusto Scholz Cipriano. Coorientador:
Prof. Dr. Cristiano de Carvalho Lana.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Geologia. Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais.

Área de Concentração: Tectônica, Petrogênese e Recursos Minerais - TPRM.

1. Geocronologia. 2. Espectrometria de massa. 3. Apatita. I. Cipriano, Ricardo Augusto Scholz . II. Lana, Cristiano de Carvalho . III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 550.93

Catálogo: www.sisbin.ufop.br



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal De Ouro Preto
Escola de Minas – Departamento de Geologia
Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais



FICHA DE APROVAÇÃO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TÍTULO: Desenvolvimento de material de referência para geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

AUTOR: CALEBE BORTOLINI SETTE DA SIVA

ORIENTADOR: PROF. DR. RICARDO AUGUSTO SCHOLZ CIPRIANO

DATA DA DEFESA: 13 de junho de 2019.

PRESIDENTE: PROF. DR. RICARDO AUGUSTO SCHOLZ CIPRIANO

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. RICARDO AUGUSTO SCHOLZ CIPRIANO (PRESIDENTE - UFOP)

PROF. DR. STEFANO ALBINO ZINCONE (UFOP)

PROF. DR. ALEXANDRE DE OLIVEIRA CHAVES (UFMG)

Agradecimentos

Agradeço à minha família e amigos pelo apoio incondicional.

Aos professores Ricardo Scholz e Cristiano Lana pela oportunidade e confiança.

Aos técnicos e bolsistas de todo departamento de Geologia por contribuir diretamente no estudo. Ana, Ariela Livia, Lorena, e Marco obrigado pela motivação e colaboração.

Aos docentes e secretaria do Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais do Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, pelos ensinamentos.

À Universidade Federal de Ouro Preto pelo ensino público de qualidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento da bolsa de mestrado.

Ao projeto FAPEMIG –CRA APQ-01448-15; “ Desenvolvimento de padrões para geocronologia pelo método U/Pb para Laser Ablation Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS), com aplicação no estudo da mineralizações de lítio, tântalo, estanho e terras raras em pegmatitos da Província Oriental do Brasil”, que permitiu a realização da pesquisa.

Sumário

AGRADECIMENTOS.....	IX
SUMÁRIO.....	XI
LISTA DE FIGURAS.....	XV
LISTA DE TABELAS.....	XVII
RESUMO.....	XIX
ABSTRACT.....	XXI
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
1.2 - JUSTIFICATIVA.....	3
1.3 - LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO	4
1.4 - OBJETIVOS.....	4
1.5 - METODOLOGIA	5
1.5.1 -Levantamento bibliográfico	5
1.5.2 -Preparação das amostras e resumo dos métodos analíticos.....	5
1.5.3 -Caracterização química	6
1.5.4 -Caracterização isotópica.....	8
CAPÍTULO 2 CONTEXTO GEOLÓGICO.....	12
2.1- GEOLOGIA REGIONAL.....	12
2.2- LITOLOGIA	14
2.2.1- Complexo Jequié	14
2.2.3 Complexo Tanque Novo-Ipirá	14
2.2.4 Complexo Caraíba.....	15
2.2.5 Granitóides	15
2.3- DEPÓSITOS DE APATITA	15
CAPÍTULO 3 ESTADO DA ARTE	17
3.1- GEOCRONOLOGIA U-Th-Pb	17
3.1.1- Mecanismos de decaimento U-Th-Pb	17
3.1.2- Diagramas de dados U-Th-Pb	19
3.1.3- Discordâncias no Sistema U-Th-Pb	22
3.1.4- Correção de Pb	24
3.1.5- Difusão de Pb em apatita.....	26
3.1.6- Temperatura de fechamento (T_c) em apatita	27
3.1.7- Histórico da datação U-Pb em apatitas	27

3.2- SISTEMA ISOTÓPICO Sm-Nd.....	28
3.2.1- Introdução.....	28
3.2.2- Evolução isotópica do Nd.....	29
3.2.3- Isócronas Sm-Nd	30
3.2.4- O parâmetro ϵ_{Nd}	31
3.2.5- Idades T_{CHUR} e T_{DM}	32
3.3- SISTEMA ISOTÓPICO Rb-Sr.....	34
3.3.1- Introdução.....	34
3.3.2- Evolução do Rb-Sr	35
3.4- APATITAS EMPREGADAS COMO MATERIAIS DE REFERÊNCIA	36
3.4.1- Durango	37
3.4.2- Madagascar.....	39
3.4.3- Emerald Lake.....	39
3.4.4- Kovdor.....	39
3.4.5- Mud Tank	40
3.4.6- Maclure Mountain	40
3.4.7- Otter lake	41
3.4.8- Slyudyanka	42
3.4.9- 401	43
CAPÍTULO 4 ASSESSMENT OF U-Pb DATING AND ISOTOPIC CHEMICAL COMPOSITION OF IPIRÁ APATITE BY LA-MC-ICP-MS.....	45
4.1- INTRODUCTION	46
4.2- GEOLOGICAL SETTINGS.....	48
4.3- METHODOLOGY	49
4.3.1- Samples	49
4.3.2- Chemical Characterization	50
4.3.3- U-Pb Dating.....	51
4.3.4- Nd isotopic composition.....	52
4.3.5- Sr isotopic composition	52
4.4- RESULTS.....	54
4.4.1- Chemical composition	54
4.4.2- U-Pb dating.....	59
4.4.3- Nd isotopic composition.....	69
4.4.4- Sr isotopic composition	74
4.5- DISCUSSION.....	76
4.5.1- Ipirá U-Pb reference material evaluation by LA-ICP-MS.....	75
4.5.2- Ipirá Sm-Nd and Sr/Sr reference material evaluation by LA-MC-ICP-MS	77
4.6- CONCLUSIONS	78

CAPÍTULO 5 CONCLUSÃO	79
REFERÊNCIAS.....	81
APÊNDICES.....	93

Lista de Figuras

Figura 1.1: Mapa da localização da cidade de Ipirá-BA, mostrando as principais rodovias de acesso.....	4
Figure 1.2: (a) Fração do lote das apatitas de Ipirá em luz transmitida exibindo cor azul típica. (b) Alguma das pastilhas utilizadas no estudo.....	6
Figura 2.1: Mapa geológico da região da cidade de Ipirá.....	13
Figura 3.1: Situações comumente encontradas no diagrama concórdia de Wetherill, incluindo: grãos herdados, cristais com diferentes domínios de idade, dados concordantes em cristais de domínio único de idade e análises discordantes em cristais com perda de Pb superficial, devido a danos causados pela radiação (no caso, zircão).....	20
Figura 3.2: O diagrama de Tera-Wasserburg exhibe dois exemplos de dados para minerais com Pb _c (como a apatita); A esquerda são análises corrigidas para Pb _c (i.e., as proporções de $^{238}\text{U} / ^{206}\text{Pb}^*$ e $^{207}\text{Pb}^* / ^{206}\text{Pb}^*$ são plotadas) que definem uma corda que pode ser causada por uma mistura de idades. No lado direito são análises menos precisas (i.e., cristais de muito baixo U com menor precisão analítica) que não são corrigidos para Pb _c , nos dados sem correção o intercepto superior define o $^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$ do Pb ₀ e o intercepto inferior define o $^{238}\text{U} / ^{206}\text{Pb}^*$ dos cristais que podem ter a idade interpretada. Os pontos de dados são apenas diagramais.....	21
Figura 3.3: Diagrama Concórdia ilustrando os efeitos e causas prováveis de discordância no sistema U-Th-Pb. As setas mostram como dados concordantes podem ser afetados e variar no espaço Concórdia.....	22
Figura 3.4: Diagrama isocrônico Sm/Nd. No passado, i.e., há t anos, as amostras A, RT, B e C com composições isotópicas homogêneas (R ₀) evoluíram segundo as retas AA', RTRT', BB' e CC' com inclinações negativas posicionando-se, hoje (t=0), em A', B' e C' que se alinham com R ₀ , cuja respectiva inclinação é proporcional à idade.....	30
Figura 3.5: Evolução da razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ para CHUR e Terra desde 4,6 Ga, quando se condensou de uma nebulosa solar primitiva. Uma rocha granítica diferenciada a T1 com razão $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ menor que material condrítico evoluiria isotopicamente com velocidade menor atingindo R _A , enquanto uma de razão maior que 0,1967 atingiria um ponto acima de 0,512638, ou R _B , como aparece ilustrado.....	32
Figura 3.6: Evolução das razões isotópicas de Sr em sedimentos durante o Fanerozóico em vermelho (Veizer <i>et al.</i> , 1999). E destacado internamente a evolução isotópica de Sr no manto terrestre e oceanos (Faure 1986).....	36
Figure 4.1: Main highways from Salvador capital of Bahia state to Ipirá city.....	49
Figure 4.2. (a) Blue Ipirá apatites from batch studied in this work. (b) Epoxy resin discs mounted to <i>in situ</i> techniques analysis.....	50
Figure 4.3: EMPA elemental maps (F, P and Ca) and BSE images of Ipirá apatite 1, 2 and 3 fragments. The fragments were cut non-oriented. Warm colour indicate higher concentrations. Maps were not adjusted to the same colour scale and should only be seen as a visualization of relative change of the measuring intensity.....	55
Figure 4.4: Wetherill Concordia diagram showing ID-TIMS data of Ipirá-1, 2 and 3. The mean $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ calculated ages (Ma) and errors (2s) of each crystal are beside plots.....	59
Figure 4.5: Error bars ratios of $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ and $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ID-TIMS ages of Ipirá-1 (blue circle) and Ipirá-2 and 3 (red circle).....	60
Figure 4.6. (a) Ipirá 2 (b) Ipirá-3. Scan images (left) and $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages corrected for ^{207}Pb acquired by LA-MC-ICP-MS over BSE images (right).....	62

Figure 4.7: Tera-Wasserburg Concordia plots and associated ^{207}Pb corrected weighted mean ages of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ plots for reference materials data obtained by LA-MC-ICP-MS. Madagascar apatite was used as primary reference material. (A) Madagascar, (B) Durango.....63

Figure 4.8: Tera-Wasserburg Concordia plots and associated ^{207}Pb corrected weighted mean ages of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ plots for reference materials data obtained by LA-MC-ICP-MS. Madagascar apatite was used as primary reference material. (A) McCluren Mountain, (B) 401 apatite.....64

Figure 4.9: Tera-Wasserburg Concordia plots and associated ^{207}Pb corrected weighted mean ages $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ plots for Ipirá data obtained by LA-MC-ICP-MS. Madagascar apatite was used as primary reference material. (A) Ipirá-1, (B) Ipirá-2.....66

Figure 4.10: Tera-Wasserburg Concordia plots and associated ^{207}Pb corrected weighted mean ages $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ plots for Ipirá data obtained by LA-MC-ICP-MS. Madagascar apatite was used as primary reference material. (A) Ipirá-367

Figure 4.11: Tera-Wasserburg Concordia plots and associated ^{207}Pb corrected weighted mean ages $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ plots for apatites data obtained by LA-MC-ICP-MS. Ipirá-3 apatite were used as primary reference material. (A) Ipirá-3, (B) Ipirá-2.....71

Figure 4.12: Tera-Wasserburg Concordia plots and associated ^{207}Pb corrected weighted mean ages $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ plots for apatites data obtained by LA-MC-ICP-MS. Ipirá-3 apatite were used as primary reference material. (A) Sumé 5, (B) Madagascar.....72

Figure 4.13: $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios plotted out reference isochron (2060 Ma). Error bars are at the 2 sigma level of uncertainty.....74

Figure 4.14: Error bars graph of measured isotopic ratios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ by LA-ICP-MS for Ipirá apatite. Ipirá 2 and 3 shows great shift to Ipirá 1(only spot size of 130um), agreeing with this distinction in U-Pb ages. The mean ratios of each group are displayed on the error bars graphics side, and general mean ratio under. Error bars are at 2sigma level of uncertainty.....76

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Síntese de dados de apatitas estudadas ou propostas como material de referências para análises in situ U-Pb e Sm-Nd para LA-ICP-MS.....	38
Table 4.1: Mean values of all measurements and standard deviation (right) of apatites chemical composition from EMPA. The total % obtained for each analysis were corrected based on Ketcham (2015).....	54
Table 4.2: Stoichiometric mean values calculated from results of apatites acquired by EMPA. In this approach we based on the approach 1 of Ketcham (2015), number of oxygen was considered as fuction of OH content and the total analysed corrected and OH estimated.....	56
Table 4.3: Trace element (ppm) compostion of the Ipirá apatite acquired by LA-Q-ICP-MS (REE next table).....	57
Table 4.4: REE composition of Ipirá apatite acquired by LA-Q-ICP-MS.....	58
Table 4.5: ID-TIMS U-Pb isotopic composition and ages of Ipirá 1, Ipirá-2 and Ipirá 3 apatite crystals....	61
Table 4.6: Average results of U-Pb dating by LA-ICP-MS for apatites used as reference material in this study, including Madagascar used as primary reference material.....	65
Table 4.7: Average results of U-Pb dating by LA-ICP-MS for Ipirá apatite crystals. Madagascar ²⁰⁷ Pb corrected was used as a primary standard and we used Pb model evolution of Stacey and Kramers (1975) to estimate Pb initial composition.....	68
Table 4.8: Average results of U-Pb dating by LA-ICP-MS for Ipirá 2, Madagascar and Sumé 5 using Ipirá 3 as reference material.....	70
Table 4.9: Nd isotopic composition and corresponding calculated epsilon Nd of Ipirá acquired by LA-MC-ICP-MS in this study.....	73
Table 4.10: Sr isotopic composition of Ipirá acquired by LA-MC-ICP-MS in this study.....	75

Resumo

Neste estudo foi caracterizado a composição química e isotópica da apatita de Ipirá, como novo potencial material de referência para datação U-Pb pela técnica de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado com ablação a laser (LA-ICP-MS). Os depósitos da apatita de Ipirá estão hospedados em rochas calciossilicáticas do complexo Tanque Novo-Ipirá associados a intrusões sin, tardi e pós-tectônicas (Orogênese Tranzamazônica) que constituem o Cinturão Paleoproterozóico Itabuna-Salvador-Curaça. Nas imagens BSE, mapas elementares de Ca, F e P (EMPA) e análises da composição química (EMPA e LA-ICP-MS) revelaram cristais relativamente homogêneos. A apatita de Ipirá foi classificada como da subespécie fluorapatita (F=4,5%) e é caracterizada por uma concentração muito baixa de ETR (<2.000 ppm) e alto de U (47 a 69 ppm). Os valores de ETR normalizados para valores condriticos apresentam padrões sublineares, enriquecimento relativo de ETR leves ($L_{aN}/Yb_N = 21,31$), anomalia negativa de Eu ($Eu/Eu_N=0,56$) e ligeira anomalia positiva de Ce ($Ce/Ce_N = 1,09$). As idades U-Pb da apatita de Ipirá obtidas por Dissolução Isotópica e Espectrometria de Massa por Ionização Térmica (ID-TIMS) apresentaram dois grupos, o mais velho com idade média $^{206}Pb/^{238}U$ de $2.100,0 \pm 4.3$ Ma (Ipirá-1) e o mais jovem, variando de $2.065,2 \pm 3,6$ Ma (Ipirá-2) a $2.057.4 \pm 1.9$ Ma (Ipirá-3). As idades U-Pb corrigidas para Pb (^{207}Pb) avaliadas por um Multicoletor ThermoScientific Neptune Pluss (MC) - ICP-MS acoplado ao sistema de ablação a laser Photonmachines G2 (LA) reproduziram com sucesso as idades de referência dos cristais de Ipirá e outras apatitas propostas como material de referência (Madagascar, Durango, McClure M. e apatita 401). A apatita de Ipirá apresenta ótima concordância entre as idades $^{206}Pb/^{238}U$ e $^{207}Pb/^{235}U$, baixa variação intercristalina (2,04%) e foi considerada no estudo um potencial material de referência para datação U-Pb por LA-ICP-MS. Pela técnica de análise por LA-MC-ICP-MS também foram determinadas as razões médias de $^{143}Nd/^{144}Nd$ de $0,510900 \pm 0,00092$ e $^{147}Sm/^{144}Nd$ de $0,0971 \pm 0,0003$ (2σ , $n = 18$) nos cristais de Ipirá. Os valores de ϵNd correspondentes variaram de $-5,7 \pm 1,2$ a $-11,2 \pm 2,3$ e idades modelo T_{DM} de 2,8 a 3,1 Ga. Além disso, a análise da composição isotópica de Sr indicou razões médias de $^{87}Sr/^{86}Sr$ entre $0,71070 \pm 0,00015$ (Ipirá-2 e Ipirá-3) e $0,71050 \pm 0,00013$ (Ipirá-1).

Abstract

We present a chemical and isotope characterization of three “Ipirá” apatite crystals as new reference material for U-Pb apatite dating by *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (LA-ICP-MS). The Ipirá apatite deposits are located at the Paleoproterozoic Itabuna-Salvador-Curaça belt, associated with syn, tardi and post-tectonic intrusions (Transamazonian Orogeny) hosted in calc-silicate rocks of Tanque-Novo-Ipirá Complex. Backscattered Electron (BSE) images, quantitative chemical analysis and Ca, F and P elemental maps of individual apatite crystals show relatively homogenous chemical composition. Ipirá is fluorapatite subspecies (F =4.5%), poor-REE (<2,000 ppm) and U-rich (47 to 69 ppm). The chondrite-normalized REE diagram display sublinear patterns, relative enrichment in LREEs ($La_N/Yb_N = 21.31$), slightly negative Eu anomaly ($Eu/Eu^* = 0.56$) and slightly positive Ce anomaly ($Ce/Ce^* = 1.09$). The Ipirá apatite U-Pb ages obtained by Thermal Ionization Mass Spectrometry Isotopic Dissolution (ID-TIMS) show two age groups, the oldest had mean $^{206}Pb/^{238}U$ age of $2,100.0 \pm 4.3$ Ma (2σ) (Ipirá-1) and the youngest had mean $^{206}Pb/^{238}U$ age ranging from $2,065.2 \pm 3.6$ (2σ) (Ipirá-2) to $2,057.4 \pm 1.9$ (2σ) Ma (Ipirá-3). The U-Pb ages corrected for Pb (^{207}Pb) was evaluated by a Multicolector ThermoScientific Neptune Pluss (MC)-ICP-MS coupled to ablation system Photonmachines G2 (LA), and successfully reproduced the reference ages of Ipirá crystals and reference materials (Madagascar, Durango, McClure M. and 401 apatite). Ipirá apatite crystals has great $^{206}Pb/^{238}U$ and $^{207}Pb/^{235}U$ age concordance and inter-crystalline ages low variance (2.04%), but only young-generation crystals were considered suitable as U-Pb reference material for LA-ICP-MS. Moreover, Nd isotope analysis by LA-MC-ICP-MS determined mean ratios of $^{143}Nd/^{144}Nd$ of 0.0510900 ± 0.00092 and $^{147}Sm/^{144}Nd$ of 0.0971 ± 0.00030 (2σ ; n=18). The corresponding ϵNd values ranged from -11.2 ± 2.3 to -5.7 ± 1.2 (2σ) and T_{DM} model ages from 2.8 to 3.1 Ga. The Sr isotope analysis by LA-MC-ICP-MS admitted mean $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios ranging from 0.071050 ± 0.000013 (2σ) to 0.71070 ± 0.00015 (2σ).

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A apatita é um grupo mineral pertencente à classe dos fosfatos e possui fórmula química simplificada da forma $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$ (*e.g.* Pasero *et al.* 2010). As subespécies com predominância dos ânions de F ou OH são designadas como fluorapatitas e hidroxapatitas, respectivamente, sendo praticamente sinônimos de apatita, pois a predominância do Cl (cloroapatita) é rara (Kohn *et al.* 2002). A apatita é um mineral acessório comum em rochas ígneas, e, inclusive sua presença pode afetar a partição de elementos traços durante a cristalização fracionada em fusões silicáticas (Prowatke & Klemme 2006). Em rochas metamórficas, também é encontrada como mineral acessório e em rochas sedimentares como clasto ou mineral secundário (diagenético).

As aplicações de apatita em estudos de mineralogia, petrologia, geocronologia, termocronologia, geologia médica e ciência dos materiais, tem relação com sua abundância e variação da composição química. A sua estrutura permite um grande número de substituições em todos os sítios, mas a maioria das substituições ocorrem na concentração de elementos traço (Kohn *et al.* 2002). A forte relação entre a composição química da apatita e rocha hospedeira (Belousouva *et al.* 2002; Teiber *et al.* 2015) torna sua aplicação apropriada em estudos paleoambientais, rastreamento de fonte de sedimentos e rastreamento de fontes de magma, utilizando principalmente composição química dos elementos traços (*e.g.* Mao *et al.* 2016; Bruand *et al.* 2017) e isotópicas de Sr (*e.g.* Balter & Lecuyer 2004), O (*e.g.* Joachimski 2006; 2009) e Nd (*e.g.* Rakovan *et al.* 1997; Carter & Foster, 2009; Janots *et al.* 2018).

A apatita também é adequada na geocronologia U-Pb, pois devido a substituição de Ca por U na estrutura mineral pode apresentar concentrações moderadas de U (~5 a 50 ppm) (Corfu & Stone 1998), sendo assim apropriada para cronologia pelo sistema U-Th-Pb (Willigers *et al.* 2002). Presente em uma ampla gama de rochas, sendo comum em fluidos graníticos evoluídos, pegmatitos e rochas hidrotermais (Hughes & Rakovan 2002), a apatita pode então fornecer idades de cristalização de amostras que estão desprovidas de outras fases mais comuns ricas em U, como o zircão. É também comum em rochas metamórficas de alto grau (estável nas condições de fácies epidoto-anfibolito) e devido à sua menor temperatura de fechamento em relação ao zircão, é um mineral ideal para datar as histórias de resfriamento de processos metamórficos (*e.g.* Barfod *et al.* 2005; Cochrane *et al.* 2014; Henrichs *et al.* 2018). Portanto, pode ser usada para datar os depósitos minerais e o tempo de fluxo de fluidos através da crosta superior.

Ao contrário de outros minerais metamórficos que contêm U (*e.g.* monazita), a apatita é essencialmente inerte à recristalização durante o metamorfismo, tornando a sistemática U-Pb em função

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

apenas da difusão de Pb (Watson *et al.* 1985; Cherniak *et al.* 1991). As temperaturas aceitas para difusão de Pb em apatita (425~500C; Cherniak *et al.* 1991) parecem se aplicar às taxas de resfriamento rápidas e lentas. Estudos que restringem a história de impacto da Lua (*e.g.* Norman & Nemchin 2014), estabilização dos antigos escudos continentais (*e.g.* Schoene & Bowring 2007), exumação de placas tectônicas (*e.g.* Schneider *et al.* 2015), taxas de diferenciação magmática e história de resfriamento de grandes terrenos plutônicos (*e.g.* Schoene & Bowring 2010; Schoene *et al.* 2006) todos usaram a apatita como o principal termocronômetro U-Pb.

Os últimos avanços da termocronologia U-Pb com correção de Pb não-radiogênico (ou comum; Pb_c), mudaram a compreensão dos processos geológicos em função do tempo. O método utiliza o decaimento duplo do sistema U-Pb (²⁰⁶Pb/²³⁸U e ²⁰⁷Pb/²³⁸U) em fases com temperatura de fechamento e difusão de Pb bem definidas. Dentre as principais fases acessórios de U, a apatita, titanita e rutilo são os principais minerais utilizados para entender os processos geológicos dependentes da história térmica (Chew & Spikings 2015).

Embora diferentes técnicas analíticas estejam disponíveis para a datação da apatita (ID-TIMS, SHRIMP, LA-ICP-MS), desenvolvimentos recentes tornaram o LA-ICP-MS o método de escolha devido à resolução espacial e alta taxa de amostragem (uma análise por minuto). Na datação U-Pb pela técnica LA-ICP-MS é documentado considerável fracionamento elementar durante a ablação por *laser* nas sessões analíticas de zircão (*e.g.* Paton *et al.* 2010), e que provavelmente ocorre com outros minerais, de modo a afetar as razões Pb/U e Pb/Th medidas. Em apatitas Fanerozóicas é atribuído ao fracionamento elementar as variações sistemáticas acima de 3% entre idades obtidas pela técnica LA-ICP-MS e ID-TIMS (Thompson *et al.* 2016). Uma das abordagens utilizadas para correção do fracionamento em zircões é a caracterização do sinal U-Pb obtido em análises de materiais de referência de composição química semelhante às amostras (*e.g.* Jackson *et al.* 2004). Esta composição química semelhante dos materiais de referência também é requerida devido a diferentes fases minerais possuem diferentes sinais U-Pb *time-resolved* durante a ablação, efeito tratado genericamente como “efeito matriz” e bem caracterizado para zircões (*e.g.* Black *et al.* 2004). Usando um protocolo de ablação *raster*, o fracionamento elementar pode ser eliminado e um padrão externo de ablação utilizado para quantificar um erro global para a análise (*e.g.* Horstwood *et al.* 2003)

Na geocronologia U-Pb de fases minerais que retêm Pb durante a cristalização (Pb não-radiogênico ou comum), como apatita, é necessária correção de Pb. Genericamente, os métodos que não assumem uma composição de Pb₀ (isócrona ou concórdia), requerem análises de uma suíte de grãos cogenéticos com conteúdo variável de Pb_r/Pb_c (Pbr; chumbo radiogênico) para determinação Pb₀ (razão inicial de Pb) (. Ludwig 1998). Os métodos alternativos, envolvem a correção de análises individuais para composição de

Pb antes dos cálculos de idade ou assumem Pb_0 baseando no conteúdo de outros minerais (*e.g.* titanita/feldspato, Catanzaro & Hanson 1971; feldspato, Housh & Bowring 1991; feldspato, Chamberlain & Bowring 2000; isócrona 3D apatita / titanita / feldspato, Schoene & Bowring 2006). Dessa forma, a principal limitação na datação de apatitas é normalmente ter que assumir Pb_0 de fases minerais coexistentes (*i.e.*, que registram quantidades insignificantes de Pb radiogênico como feldspatos) ou, se tais fases estiverem ausentes, assumir Pb_0 com base num modelo de evolução crustal de Pb (*e.g.* Stacey & Kramers 1975).

A concordância do sistema U/Pb (que pode não ser verdadeira) não é assumida apenas na correção de Pb baseada no ^{204}Pb , o único não-radiogênico dos isótopos de Pb, porém é o menos abundante e as medidas podem ser afetadas por interferências isobáricas do ^{204}Hg , sendo assim ideal para técnicas de alta precisão (ID-TIMS; MC-ICP-MS *modo solução*) (*e.g.* Gehrels *et al.* 2008, Thomson *et al.* 2012). A correção ^{207}Pb é a mais comum na datação de apatitas por LA-ICP-MS (*e.g.* Chew *et al.* 2011, 2014; Zhou *et al.* 2012; Chen & Simonetti 2013; Thompson *et al.* 2016) e a correção ^{208}Pb em rutilos (*e.g.* Zack *et al.* 2011; Zack & Kooijman 2017), pois para fases pobres em Th o conteúdo medido ^{208}Pb pode ser inteiramente atribuído ao Pb_c , porém nesse caso é tratado como um método distinto. As correções ^{208}Pb e ^{207}Pb são matematicamente semelhantes e ambas assumem concordância inicial U/Pb (*e.g.* Chew *et al.* 2014).

1.2 - JUSTIFICATIVA

O Material de Referência (MR) em datações U-Pb por LA-ICP-MS deve possuir composição química e estrutura cristalina similar ao material a ser analisado, de modo que o “efeito matriz” seja reduzido e permita monitorar o fracionamento elementar do laser ou ICP ao longo das sessões analíticas. O número de MRs para datação U-Pb em apatita é escasso, considerando que grande parte não possui idade de referência publicada pelo método ID-TIMS, sugerido como método de referência em datações U-Pb. Dessa forma, as idades de referência muitas vezes são assumidas de outros minerais (*e.g.* zircão), tornando difícil avaliar as idades obtidas por LA-ICP-MS. Outros problemas frequentes no uso de apatita como MR são uma quantidade pequena de cristais, caracterização química/isotópica incompleta ou de baixa resolução e proveniência desconhecida, dificultando a difusão e aplicação dos materiais desenvolvidos nos laboratórios que utilizam a técnica LA-ICP-MS. Neste contexto, a realização do projeto justifica-se pela necessidade de desenvolver materiais de referência (MRs) para apatita distribuição e sua utilização em geocronologia U-Pb pela técnica LA-ICP-MS.

1.3 - LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO

O lote de apatita utilizado no trabalho é proveniente de mineralizações próximas a região da cidade de Ipirá no estado da Bahia (BA). A principal via de acesso tendo como referência a cidade de Salvador-BA, é seguindo a BR-324 e a BA-052, percorrendo-se um total de 202 Km (Fig. 1.1)

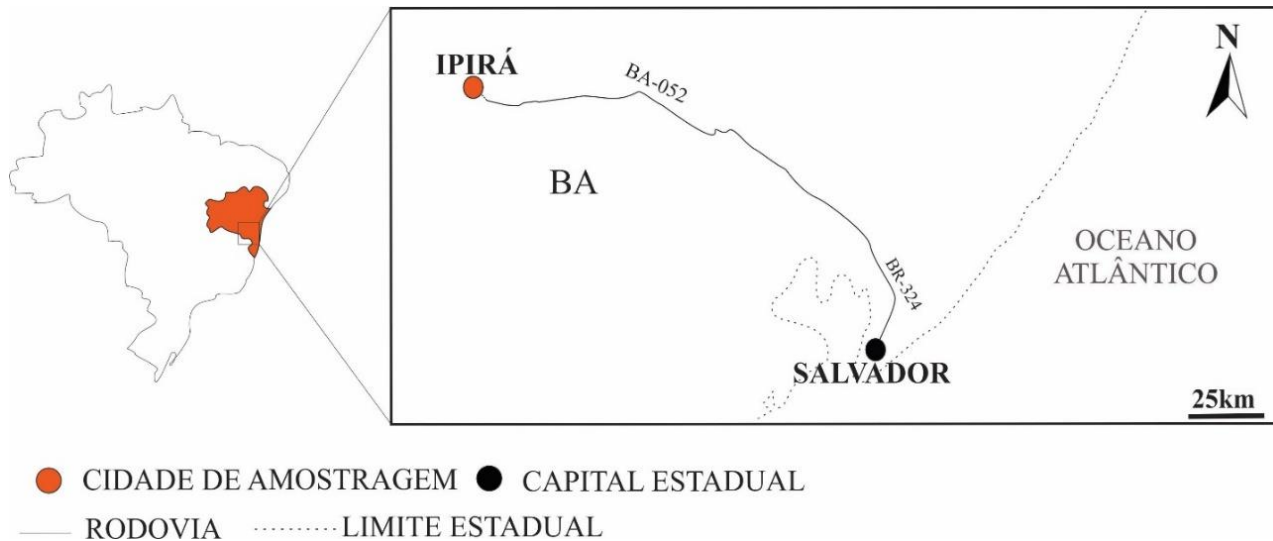


Figura 1.1: Mapa da localização da cidade de Ipirá-BA, mostrando as principais rodovias de acesso.

1.4 - OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho foi desenvolver material de referência, primário e/ou secundário, para aplicação em geocronologia U-Pb por LA-ICP-MS a partir de cristais de apatita provenientes da região da cidade de Ipirá-BA. Além disso, foi avaliada a composição isotópica de Sr e Nd por LA-MC-ICP-MS na tentativa de restringir a origem da apatita de Ipirá e avaliar sua homogeneidade para estes sistemas. Os objetivos específicos foram:

- Caracterização da homogeneidade química através do Microscópio Eletrônico com imageamento por elétron retroespalhado (*BSE*).
- Caracterização da homogeneidade da composição química por meio de mapeamento químico de elementos relevantes e análises quantitativas por Microsonda Eletrônica (EMPA).
- Caracterização da homogeneidade da composição química dos elementos traços por LA-ICP-MS.
- Caraterização da homogeneidade das idades U-Pb por LA-MC-ICP-MS e obtenção da idade referência por meio da análise por ID-TIMS.

1.5 - METODOLOGIA

1.5.1 - Levantamento bibliográfico

A revisão bibliográfica foi realizada consultando trabalhos relacionados as técnicas que utilizam o sistema isotópico U-Pb para geocronologia, traçadores isotópicos Nd e Sr, desenvolvimento de MRs para LA-ICP-MS, estudos mineralógicos/geoquímicos/geocronológicos em apatitas no geral e estudos dos depósitos da apatita de Ipirá-Ba.

1.5.2 - Preparação das amostras e resumo dos métodos analíticos

O lote com 100g de apatitas (Fig. 1.2a) foi adquirido no comércio de garimpeiros da região da cidade de Ipirá-BA e disponibilizado pelo professor Doutor Ricardo Augusto Cipriano Scholz do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). O lote de cristais foi avaliado em microscópio ótico e três cristais (Ipirá-1, Ipirá-2 e Ipirá-3) sem inclusões ou fraturas foram selecionados para compor o estudo. Os cristais então foram montados em pastilhas epóxi e polidas, para exposição dos cristais e obtenção de superfícies planas. Posteriormente os cristais foram analisados por imageamento BSE para avaliação de possíveis heterogeneidades química. Após a análise, as pastilhas foram cortadas e os três cristais selecionados foram quebrados, dois fragmentos escolhidos aleatoriamente de cada cristal enviados para datação U-Pb pela técnica ID-TIMS, para obtenção da idade de referência dos cristais. Então, para as análises por meio de técnicas "*in situ*", fragmentos dos cristais de Ipirá foram novamente montados em resina epóxi (Fig. 1.2b), adicionando-se outras apatitas utilizadas como material de referência, sendo estas: Durango, Madagascar, McClure Mountain, 401 e Sumé (*material de referência interno do LOPAG*). Devido a necessidade do MR desenvolvido poder ser utilizado para monitorar o fracionamento elementar no ICP /laser nas datações U-Pb por LA-ICP-MS, os fragmentos também tiveram a homogeneidade avaliada por imageamento BSE, composição química quantitativa e mapeamento elementar de Ca, F e P por EMPA e composição química dos elementos traços por LA-Q-ICP-MS. Adicionalmente, um quarto cristal de Ipirá foi completamente pulverizado utilizando pistilo de ágata em porcelanato para avaliação dos parâmetros de célula por DRX (Apêndice A.1). Por fim, as idades U-Pb corrigidas para Pb (^{207}Pb), composição isotópica de Nd e Sr foram avaliadas por LA-MC-ICP-MS.

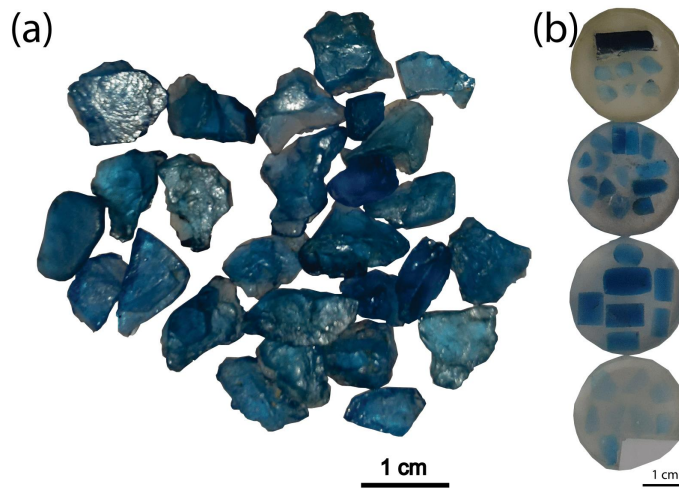


Figure 1.2:(a) Fração do lote das apatitas de Ipirá em luz transmitida exibindo cor azul típica. (b) Algumas das pastilhas utilizadas no estudo.

1.5.3 - Caracterização química

No estudo foram utilizadas as técnicas descritas a seguir, com o objetivo caracterizar e verificar a homogeneidade química de Ipirá.

1.5.3.1 - *Imageamento “Backscattered Electron” (BSE)*

O imageamento por elétrons retroespalhados (BSE) foi utilizado para verificar possíveis variações composicionais nos cristais de apatita. Os elétrons retroespalhados são aqueles que sofreram espalhamento elástico na incidência de um feixe de elétrons. O sinal obtido é resultante das interações ocorridas no interior da amostra e a imagem gerada fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam. Pode obter-se uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) e uma imagem composicional (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra). Portanto, as imagens podem indicar variações no número atômico, na forma de variações de tons de cinza por pixel analisado (Dedavid *et al.* 2007). Logo, possíveis variações composicionais internas nos cristais podem ser indicadas na forma de variações nos tons de cinza, por exemplo, na imagem de um grão com borda recristalizada. A técnica é quase obrigatória em estudos geocronológicos, pois possibilita uma seleção prévia dos cristais ou áreas antes da datação.

1.5.3.2 - *Microssonda Eletrônica*

A microssonda eletrônica foi utilizada para a caracterização da composição química e observação de possíveis heterogeneidades nos fragmentos. Os cristais da apatita de Ipirá-BA foram analisados no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), utilizando uma microssonda da marca JEOL, modelo JXA-8230 Superprobe equipada com 5 espectrômetros. As condições

analíticas empregaram uma voltagem de aceleração de 15kV, uma intensidade de corrente do feixe de 20 nA e 5 μm de diâmetro do feixe. O tempo de aquisição para cada elemento variou de 5-10 s para Na, F, Si, Al, Mg, Ba, Fe, Cl, P, Ti, Ca, Cr, Sr, Cu, K e Mn e 15-30 s para S. Para os procedimentos de calibração, os seguintes materiais foram utilizados: CaO (fluorapatita), Si (quartzo), F (CaF_2), Al_2O_3 (coríndon), MgO (olivina), BaO (BaSO_4), FeO (Fe), Cl (escapolita), SO_3 (PbS), P_2O_5 (fluorapatita), TiO_2 (rutilo), Cr_2O_3 (cromita), SrO (estrôncio-titanita), CuO (Cu), K_2O (microclina) e MnO (MnO_2). Nestas análises as apatitas obtiveram um total variando de 99,87% a 102,34 % em peso. A partir dos resultados foi calculada a distribuição estequiométrica dos elementos nos sítios das apatitas. Além disso, foi estimada a concentração de OH e a % total corrigida pontualmente, seguindo as sugestões do *approach* 1 de Ketcham *et al.* (2015). Resumidamente, neste método o número de anions (25/26) por célula unitária é uma função do conteúdo de OH que preencherá o sítio (OH+Cl+F), o total % analisado normalizado pontualmente para cada elemento pode então ser corrigido por um fator de correção em função do conteúdo de OH (estimado) e pelo balanço de cargas.

1.5.3.3 - **LA-ICP-MS (Laser Ablation-Inductively Coupled-Mass Spectrometry)**

O ICP-MS é um tipo de espectrômetro de massa de baixo custo que utiliza plasma como fonte (Becker 2005). Na técnica de ablação a *laser* (LA), um feixe laser de alta potência é utilizado na vaporização do material superficial. Quando acoplado ao ICP-MS, este vapor é transportado por um fluxo de gás até o plasma, onde os átomos são ionizados. Devido à alta colimação do feixe, a quantidade de material necessária na análise é extremamente baixa, podendo chegar à (ordem) microgramas para uma análise quantitativa multi elementar. Além disto, a análise pode ser pontual, praticamente não destrutiva, havendo a possibilidade de realização de análises de materiais heterogêneos, determinando-se o perfil de distribuição dos elementos.

O ICP-MS pode ser dividido em 5 partes principais: sistema de introdução de amostras, ICP, interface, sistema analisador e sistema detector. O ICP é a fonte de íons do sistema e opera à pressão atmosférica. A uma das extremidades do ICP encontra-se acoplado o sistema de introdução de amostras, que é o meio pelo qual uma amostra (na forma sólida, líquida ou gasosa) é transformada em um aerossol, antes de serem introduzidas no plasma, onde ocorre o processo de atomização (ionização do material). Ao deixarem a região do plasma, os íons encontram a “interface”, onde ocorre a transição do sistema à pressão atmosférica ao sistema de alto vácuo. Depois, o feixe atravessa um sistema de lentes de focalização e alcança o sistema analisador que faz a separação dos isótopos. Finalmente, ao atingirem os detectores, os íons geram uma corrente elétrica produzindo um sinal cuja intensidade está diretamente relacionada à quantidade de íons introduzida no sistema (Becker 2005).

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

A análise pode ser obtida de uma pequena região e o tamanho dos furos pode variar de ~5 um a ~200 um. A ablação a *laser* beneficiou-se dos avanços instrumentais proporcionados pela massificação da sistemática da microsonda iônica (SHRIMP) em escala mundial. As novas versões do equipamento são multicoletores de alta resolução que cobrem praticamente todo o espectro de possibilidades analíticas do SHRIMP. Isto proporciona análises “*in situ*” de alta resolução espacial e possibilita seu emprego em geocronologia U-Pb. O processo de ablação é independente do de ionização, o que permite otimização dos processos. Dessa forma, fornece datações U-Pb de maneira similar à sistemática SHRIMP mas com maior versatilidade (Becker 2005).

A composição química dos cristais da apatita de Ipirá foi determinada no Laboratório de Geoquímica Ambiental do departamento de Geologia da UFOP utilizando-se um sistema de laser NdYAG 213 (*New Wave Research UP-213*) acoplado a um ICP-MS quadrupolo *Agilent 7700x*. O laser foi configurado para produzir uma densidade de energia de cerca de 8 J/cm² com uma frequência 10 Hz, produzindo furos com diâmetro de 30 µm. O tempo total de varredura das massas foi de 60s, sendo 20s de *background* e 40s de ablação. A composição química dos cristais foi determinada utilizando de 3 a 12 furos por grão e como material de referência, utilizou-se o NIST-610 e para controle de qualidade, como padrões secundários, o NIST-612, HBVO-1 (*Basalt Hawaiian Volcano Observatory*) e BCR-2 (*Basalt Columbia River*). Foram medidas as concentrações de ⁴⁴Ca, ⁴³Ca, ⁴⁵Sc, ⁴⁷Ti, ⁵³Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶⁹Ga, ⁸⁵Rb, ⁸⁶Sr, ⁸⁹Y, ⁹⁰Zr, ⁹³Nb, ¹³³Cs, ¹³⁸Ba, ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴¹Pr, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵³Eu, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶⁰Gd, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷²Yb, ¹⁷⁵Lu, ¹⁸⁰Hf, ¹⁸¹Ta, ²⁰⁸Pb, ²³²Th e ²³⁸U. As análises foram realizadas de forma alternada, padrões seguidos de amostras, de forma a monitorar variações sistemáticas nos resultados, decorrente de derivação instrumental ou fracionamento elementar. Os dados foram processados usando o pacote de *software* Glitter e, posteriormente no Microsoft Excel. Nesta análise a precisão das medidas foi dependente da concentração dos elementos em cada MR, resultando em RSD% inferior a 6% para as concentrações acima de 400 ppm e até 28% (média de 10%) para concentrações abaixo de 400 ppm. A acurácia avaliada pelo desvio dos valores certificados foi discrepante apenas para o Lu devido a sua baixa concentração nos MRs (~1 ppm).

1.5.4 - Caracterização isotópica

O LA-MC-ICP-MS foi utilizado com o objetivo de avaliar a homogeneidade U-Pb das apatitas e composição isotópica Nd e Sr.

1.5.4.1- LA-MC-ICP-MS (*Laser Ablation-Multicollector-Inductively Coupled-Mass Spectrometry*)

Os cristais de Ipirá foram analisados no Laboratório de Geocronologia do departamento de Geologia da UFOP utilizando o LA-MC-ICP-MS, uma das versões mais sofisticadas do equipamento e que utiliza um analisador de massa do tipo *sector field* (SF) e sistema de detecção multicoletor (MC). O equipamento é constituído de um espectrômetro de massa Multicoletor ThermoScientific Neptune Pluss (MC) -ICP-MS acoplado a um *laser* Photonmachines 193 nm e foi utilizado nas sessões analíticas descritas a seguir:

Datação U-Pb

- (1) Os cristais de apatita de Ipirá foram datados sem e com correção de Pb (^{204}Pb e ^{207}Pb). Neste método foi utilizado o NIST-610 como material de referência primário, similar a metodologia utilizada por Chew *et al.* (2011). Nesta sessão, para cinco cristais da apatita de Sumé (material de referência interno) foi obtido um ótimo alinhamento dos dados U-Pb sem correção de Pb no espaço concórdia. Os cristais de Ipirá analisados possuem composição das razões iniciais de Pb (Pb_0) variável e espalhamento (Pb_r/Pb_c) insuficiente para idades precisas, mesmo quando ancoradas no intercepto superior seguindo o modelo de evolução de Pb (Stacey & Kramers 1975). As idades corrigidas (^{204}Pb e ^{207}Pb) também foram imprecisas e poderia estar relacionado ao efeito matriz potencializado pela idade (~2,05-2,09 G.a) da apatita de Ipirá. Estudos recentes têm utilizado materiais de referência naturais para minimizar este efeito (*e.g.* Chew *et al.* 2014; Chen & Simonetti 2013; Henrichs *et al.* 2018). Dessa forma, como as idades de referência ID-TIMS são corrigidas para Pb e não possuímos outra fase mineral cogenética para assumir a composição de Pb_0 , estes resultados serão ignorados no trabalho, mas podem ser consultados no Apêndice A.2.
- (2) Os cristais de Ipirá foram datados utilizando a apatita de Madagascar como MR primário e as apatitas de Durango, McClure M. e 401 como materiais de referência secundário. A ablação foi realizada utilizando um diâmetro de furo de 30 μm , frequência de 6 Hz e uma intensidade de laser igual 7 J/cm^2 , o material ablado foi carregado por gás Ar (~ 0,7 L/min) e He (~ 0,6 L/min). Os dados brutos foram reduzidos usando uma planilha *in-house* do MS Excel e correções foram feitas para *background*, *drift* instrumental, interferência de massa e correção Pb_c (^{207}Pb) baseada no modelo de evolução de Pb (Stacey & Kramers, 1975), semelhante a metodologia aplicada por Chew *et al.* (2014). As idades foram calculadas usando o Isoplot 4.15 (Ludwig 2012) e todas incertezas relatadas (2σ) foram propagadas pela adição quadrática da reprodutibilidade externa (2SD) obtida do material de referência (Madagascar) durante a sessão analítica e a precisão dentro da execução de cada análise. As idades foram obtidas plotando os dados corrigidos na Concórdia e / ou calculando as médias ponderadas das idades $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ e $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$.

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

Composição isotópica de Nd

- (3) Na determinação da composição isotópica de Nd, seguimos os protocolos semelhantes a Yang *et al.* (2008, 2014) e Gonçalves *et al.* (2018). A abundância isotópica utilizada do $^{144}\text{Sm}/^{149}\text{Sm}$ foi de 0,022332 (Isnard *et al.* 2005), e do $^{147}\text{Sm}/^{149}\text{Nd}$ de 1,08680 (Dubois *et al.* 1992), e a correção *mass bias* do Nd utilizou a lei exponencial de Russel *et al.* (1978) (mais detalhes em Gonçalves *et al.* 2018). As medições empregaram um tamanho de furo entre 60-150 μm dependendo das concentrações de Nd na amostra. A taxa de repetição utilizada foi de 5 Hz e intensidade de laser igual 8 J/cm². Os dados brutos foram exportados off-line e todo o procedimento de redução de dados foi realizado usando uma planilha eletrônica do Excel *interna*.
- (4) A composição isotópica de Sr foi avaliada utilizando metodologia semelhante a Yang *et al.* (2011; 2014) e Liu *et al.* (2012). Empregou-se uma taxa de repetição de 6 Hz e uma densidade de energia de 6 J / cm² com um tamanho de furo entre 85-130 μm , dependendo da concentração de Sr nas amostras. O ciclo de aquisição consistiu de 30 s de medição do Rb no gás com o laser desligado, seguido por 60 s das medidas das razões isotópicas com o laser ativo. A interferência natural do ^{87}Rb no ^{87}Sr foi corrigida pela razão natural de $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ pela lei exponencial, assumindo a mesma discriminação de massa de Rb para o Sr (*e.g.* Ramos *et al.* 2004). Para calibração externa $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ todas as medições das amostras foram iniciadas e finalizadas por medições nos MRs primário (NIST-610) e secundários (BHVO-1, apatitas de Durango e Madagascar e calcita MIR *material de referência interno*).

1.5.4.2- TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometer)

A Espectrometria de Massa por Ionização Termal via Diluição Isotópica (ID-TIMS) foi utilizada para fornecer as idades U-Pb de referência, dos cristais da apatita de Ipirá. A avaliação pelo método é necessária nos MRs utilizados em LA-ICP-MS devido sua precisão mais elevada, assegurando os resultados nas análises *in situ*. As análises foram realizadas no Jack Satterly Geochronology Laboratory na Universidade de Toronto (Canadá), onde 2 fragmentos de cada um dos 3 cristais (Ipirá 1, Ipirá 2 e Ipirá 3) foram limpos em HNO₃ e acetona, depois transferidos para uma bomba de Teflon em miniatura. Uma mistura de spike $^{202}\text{Pb}/^{205}\text{Pb}/^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$ (ET2535, Earthtime project) foi adicionada as capsulas de dissolução de Teflon durante a adição das amostras. Os fragmentos foram dissolvidos usando ~0,30 ml de HCl concentrado e ~0,02 ml de 7N HNO₃, a 200° C por cinco dias, depois redissolvidos em ~0,15 ml de 3N-HCl. O urânio e chumbo foram isolados da solução de apatita através de colunas de troca aniônicas, depois depositados em filamentos de rênio desgaseificados com sílica gel (*e.g.* Gerstenberger & Haase 1997). Foi utilizado um espectrômetro VG354 com detector Daly em modo de contagem por pulsos. As correções para as razões $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e desequilíbrio inicial de ^{230}Th em apatita, foram realizadas assumindo uma

razão Th/U no magma de 4.2. O Pb foi corrigido (^{204}Pb) segundo um modelo de evolução crustal Pb (Stacey & Kramers 1975). A correção de discriminação de massas do detector Daly foi constante em 0,05% por unidade atômica de massa. Ganhos do amplificador e características do detector Daly foram monitoradas utilizando o padrão de Pb SRM 982. O fracionamento foi internamente corrigido ciclo por ciclo. As constantes de decaimento foram as de Jaffey *et al.* (1971) e todos os erros das idades e das elipses na concórdia, são apresentados com 95% de confiança. Diagramas e cálculo de idades foram realizadas no Isoplot 4.15 (Ludwig 2012).

CAPÍTULO 2

CONTEXTO GEOLÓGICO

2.1- GEOLOGIA REGIONAL

As amostras de apatitas utilizadas para o desenvolvimento do estudo são oriundas de garimpos próximos a cidade de Ipirá no estado da Bahia. A região está inserida na porção norte do cráton do São Francisco (CSF), entidade geotectônica consolidada no final do Paleoproterozóico, durante o ciclo Transamazônico (Orosiriano) e reconfigurada com seus limites delineados no Neoproterozóico durante o ciclo Brasileiro (Almeida 1977), especificamente localizados no contexto geotectônico do Orógeno Paleoproterozóico Itabuna – Salvador – Curaça (OISC) (Veiga & Couto 1971).

O Orógeno corresponde a um cinturão de cisalhamento dúctil, gerado em regime transpressivo, durante a colisão Paleoproterozóica dos Blocos Gavião, Jequié, Itabuna-Salvador-Curaça e Serrinha, e evoluiu segundo episódios reversos e transcorrentes progressivos (Kosin *et al.* 2003). Na região dos depósitos da apatita Ipirá os principais domínios litológicos são ilustrados na Figura 2.1b e são representados pelo Complexo Caraíba, Complexo Tanque-Novo Ipirá, Suíte São José do Jacuípe, Complexo Jequié e corpos granitóides (Dalton *et al.* 2003).

Os depósitos de apatita são formados por pegmatitos associados provavelmente a uma rede filoniana potássica (granitos e sienitos) de intrusões (Conceição 1992). Estas intrusões hospedam-se em rochas metacarbonáticas/ calcissilicáticas e os principais garimpos de apatita localizam-se em torno da cidade de Ipirá (Fig.2.1).

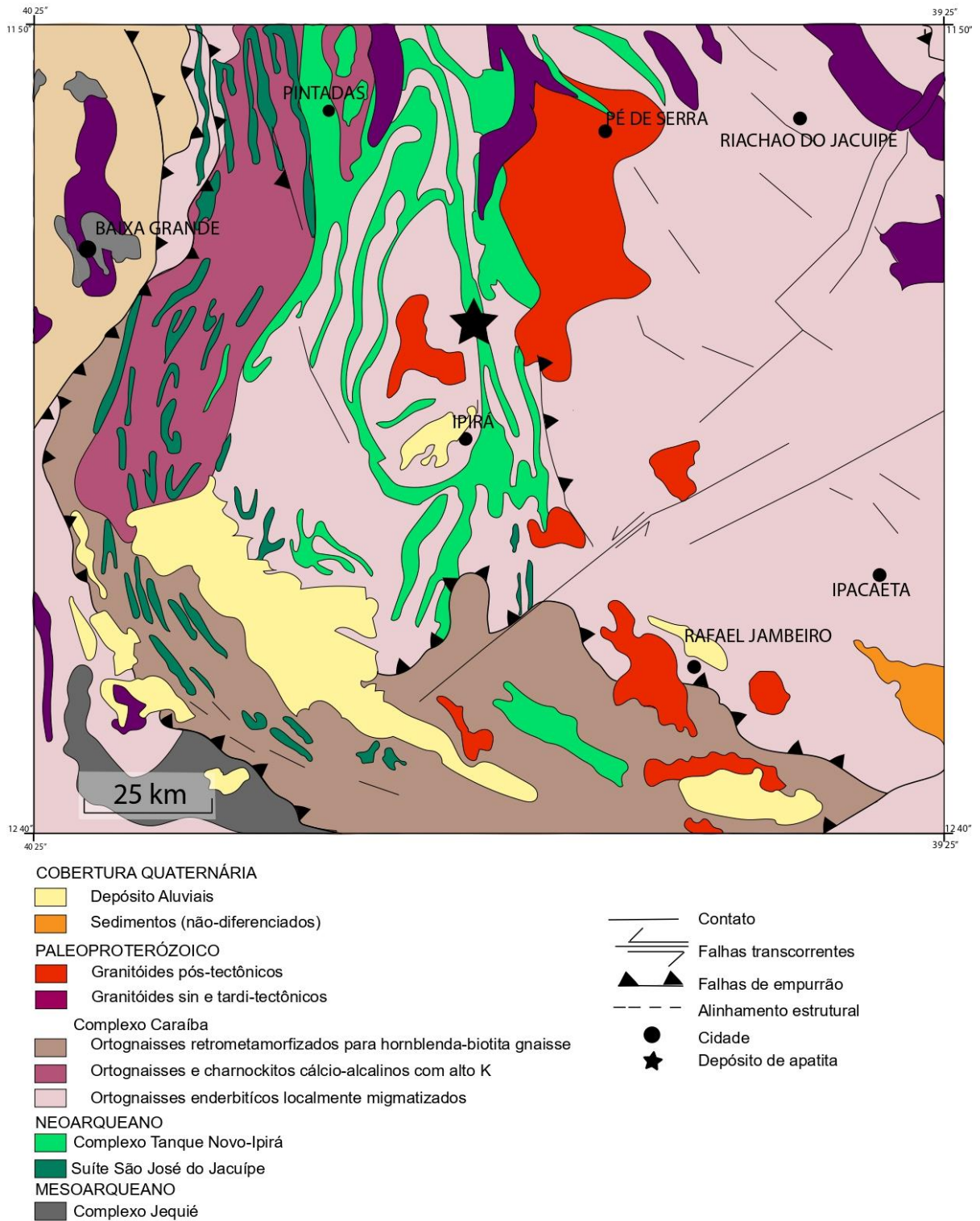


Figure 2.1: Mapa geológico da região da cidade de Ipirá. Adaptado de Dalton *et al.* (2003).

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

2.2- LITOLOGIA

2.2.1- Complexo Jequié

Complexo Jequié consiste em uma associação de ortognaisses bandados, migmatitos e rochas supracrustais intrudidas por uma suíte enderbito–charnockítica, metamorizadas na fácies granulito. A suíte apresenta assinatura geoquímica da série calcialcalina (Barbosa 1990; Marinho 1991), de fonte juvenil mantélica de idade-modelo T_{DM} entre 3,4–3,0 Ga e valores positivos de ϵNd (3.0 Ga) (Alibert & Barbosa 1992). Em ortognaisses e migmatitos a idade obtida T_{DM} de 2,90 Ga é proposta como indicativo de remanescente da crosta mais antiga mesoarqueana. Essas idades são interpretadas como de uma fonte heterogênea, com provável reciclagem de crosta continental prévia (Teixeira *et al.* 2000). O Complexo Jequié possui geocronologia paleo à mesoarqueana, com idades U-Pb (SHRIMP) de 2,81 Ga e 2,68 Ga nas suítes charnockítico-enderbíticas (Alibert & Barbosa 1992) e entre 2,47 Ga e 2,71 Ga em gnaisses charnockíticos (Silva *et al.* 1997).

2.2.2 Complexo São José do Jacuípe

A Suíte São José do Jacuípe é composta por complexos ou associações de rochas máficas e ultramáficas de caráter plutônico, constituídas por corpos bandados ou granulares de gabronorito, norito, gabro, ferrogabro, leucogabro e peridotito (Loureiro 1991; Melo *et al.* 1995). Teixeira (1997) interpretou esta suíte como derivada de um magma tholeiítico tipo MORB, com leve contaminação crustal, representando um remanescente de crosta oceânica obductada. A Suíte foi datada em 2,69 Ga pelo método U-Pb em zircões (Silva *et al.* 1996), por meio de um xenólito de gabronorito encontrado em enderbito TTG do Complexo Caraíba. Além disso, associações de rochas interpretadas como geradas em magmatismo máfico-ultramáfico pré-orogênico possuem idades T_{DM} entre 2,7 G -2,9 Ga (Teixeira *et al.* 2000).

2.2.3 Complexo Tanque Novo-Ipirá

Os Grupos Tanque Novo e Ipirá, descritos por Ladeira & Brokes (1969) e Sofner (1973), foram reunidas por Kosin *et al.* (2003) no Complexo Tanque Novo – Ipirá. O Complexo Tanque Novo-Ipirá é formado por associações de paragnaisses constituídas de quartzitos, gnaisses, gnaisses kinzigíticos, granada gnaisses, rochas calcissilicáticas, gnaisses grafitosos e manganesíferos, formação ferríferas e corpos de anfibolito (Ladeira & Brockes Junior, 1969; Delgado & Dalton de Souza 1975 apud Melo 1991; Melo *et al.* 1995). É interpretada como uma sequência-vulcanossedimentar de ambiente plataformar de margem passiva, incluindo componentes do estágio rifte, desenvolvida entre o Arqueano e o Paleoproterozóico, metamorizada nas fácies anfibolito alto a granulito. Algumas porções do complexo são chamadas de “sequências anfibolíticas”, pela predominância de rocha metamáfica (anfibolitos) em associação com

formações ferrífera, manganésifera, grafitosa, carbonática e calcissilicática, além de paragnaisse kinzigítico. Estas associações são interpretadas como remanescente de crosta oceânica, preservando identidade da crosta ofiolítica. As idades T_{DM} para gnaisses aluminosos indicam idades máximas de 2.6 Ga para a sedimentação (Oliveira *et al.* 2002).

2.2.4 Complexo Caraíba

O Complexo Caraíba é composto por ortognaisses enderbítico, charnoenderbítico e raramente charnockítico. Relacionam-se a plutonismo e vulcanismo calcialcalino, juvenil, que marca o estágio acrescionário do Erógeno (arcos magmáticos Caraíba e Itabuna), reunindo suítes TTG de idade 2,79- 2,63 Ga (U-Pb SHRIMP, Silva *et al.* 1997; Silva *et al.* 2002), que posteriormente foram granulizadas durante a colisão do Riacciano (2,08-2,07 Ga, Silva *et al.* 1997).

Os padrões geoquímicos e razões isotópicas dos gnaisses enderbíticos e associados, levaram a interpretação de origem em uma fusão parcial de uma crosta, anfibolitizada, subductada em zona de gradiente geotérmico elevado com maior ou menor participação de material sedimentar (Teixeira & Melo 1991; Teixeira 1997). Tal crosta oceânica estaria representada, atualmente, por inclusões noríticas encontradas nos ortognaisses a sul, complexo cronorrelatado de Itabuna, onde foi obtida isócrona Sm-Nd em gabro de idade 2,90 Ga (Barbosa 1990), coincidindo com a idade de oceanização de 2,90 Ga do Órogeno Rio das Velhas, proposta por Noce *et al.* (1998).

2.2.5 Granitóides

Granitóides pós-tectônicos ocorrem como corpos de dimensões variadas, entre dois e mais de trezentos quilômetros quadrados, constituídos por monzo a sienogranitos, e de maneira geral, são porfíricos e apresentam foliação de fluxo magmático. Na região entre as cidades de Ipirá e Capim Grosso, é comum a presença de veios pegmatíticos relacionados à granitogênese pós-tectônica. Granitóides pós-tectônicos do Paleoproterozóico são representados pelas Suítes Morro do Lopes, Pedra Solta, Castro Alves, Milagres e Pé de Serra de Ipirá (Veiga & Couto 1971).

2.3- DEPÓSITOS DE APATITA

Os depósitos de pegmatito mineralizados em apatita são descritos como veios irregulares ou bolsões com dimensões variáveis. Os depósitos estariam relacionados a intrusões de composição granítica e sienítica com idade de 2,1 Ga na região Norte do OISC (Conceição 1990) e idade de 1,7 Ga na região Sul (Aillon & Barbosa 1992). A maioria dos garimpos, poços e antigas cavas abandonadas estão localizados em encostas, situados a leste do distrito de Bonfim de Ipirá. O material antigamente explotado estaria relacionado à zona de alteração hidrotermal, uma rocha friável constituída por apatita, feldspato, quartzo, vermiculita e calcita, principalmente.

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

Veiga & Couto (1971) atribuem a origem dos jazimentos de apatita na região de Ipirá a interação de dois processos: metamorfismo de sequências sedimentares cálcio-pelíticas e posterior metassomatismo com enriquecimento de fósforo, flúor e cloro, relacionado a pegmatito de composição sienítica, formando concentrações remobilizadas de apatita. Neste processo, os pegmatitos ricos em fluidos contribuiriam com os elementos fósforo e flúor, e as calcissilicáticas forneceriam cálcio e magnésio. Manifestações posteriores de natureza hidrotermal provocariam silicificação em algumas mineralizações, envolvendo e, às vezes, recristalizando os cristais de apatita (Ribeiro 2016), preenchendo e cimentando as fraturas e cavidades com quartzo criptocristalino.

A compreensão do protólito dessas rochas abriram discussões a respeito do modelo das mineralizações de fosfato de Ipirá. Oliveira & Sighinolfi (1983) consideraram duas possibilidades: i) devido, afinidade alcalina, anormal para origem sedimentar, foi sugerido cristalização tardia de intrusões carbonatíticas ricas em fosfatos conectadas a magmatismo intrusivo alcalino ou ii) remobilização por fusão parcial de material carbonático rico em fosfato durante o metamorfismo. A segunda hipótese foi considerada mais provável devido à abundância de grafita na área, elementos traços não exibirem afinidades carbonatíticas e valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O} = +13.87 \pm 1.05$ e $\delta^{13}\text{C} = -0.35 \pm 1.81$ (calcita, Oliveira & Sighinolfi 1983) serem semelhantes a outros carbonatos marinhos pré-Cambrianos (*e.g.* Schidlowski *et al.* 1975).

As idades K-Ar de 1.942 ± 80 M.a e 1.984 ± 80 M.a, obtidas em biotitas e flogopitas, respectivamente, é considerada a idade de cristalização das intrusões de veios fosfáticos (Oliveira & Sighinolfi 1983). Além disso, a idade de 2.165 Ma obtida por uma isócrona mineral $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ em calcita-flogopita das rochas hospedeiras sugeriu cristalização quase contemporânea as intrusões (*i.e.*, ciclo Tranzamazônico).

Conceição (1992) sugeriu por dados geológicos estruturais e litogeoquímicos, que os pegmatitos mineralizados a norte do OISC representariam um fluido fortemente fracionado, saturado em flúor e enriquecido em potássio e estaria relacionado a granitogênese pós-tectônica (1,9 Ga). Além disso, os granitos e sienitos associados não representariam a simples cristalização de um líquido, mas um produto de uma mistura sólido + líquido ou uma fração sólida residual.

A cogeneticidade dos filões graníticos e sieníticos é sugerida pela íntima relação no campo e padrões de distribuição de ETR semelhantes (Conceição *et al.* 1992). Porém, apresentam anomalias de Ce e Eu distintas, o que foi atribuído como resultado de interações metassomáticas (Conceição *et al.* 1992).

CAPÍTULO 3

ESTADO DA ARTE

INTRODUÇÃO

Esse capítulo apresentará uma revisão detalhada sobre a geocronologia dos sistemas isotópico U-Th-Pb, Sm-Nd e Rb-Sr, aspectos relevantes da utilização de apatita como geocronômetro, traçador isotópico e material de referência, além de uma abordagem sobre as apatitas utilizadas atualmente na geocronologia como material de referência.

3.1- GEOCRONOLOGIA U-Th-Pb

Um geocronômetro ideal para o sistema U-Th-Pb seria uma fase mineral estável (sem fracionamento) em todas as condições geológicas (intemperismo, transporte, diferenciação magmática, metamorfismo...etc) e com capacidade de reter isótopos pais e filhos durante todo processo de decaimento (Kohn *et al.* 2002). Embora o zircão seja o mineral mais próximo de satisfazer estas condições, este é limitado por sua baixa resistência a auto-radiação. O excesso de U danifica a estrutura do zircão, processo denominado como metamitização, onde ocorre destruição da estrutura cristalina e abertura do sistema U-Th-Pb. A apatita possui um campo menor de estabilidade (pressão e temperatura) e alto conteúdo de Pb comparada ao zircão, porém é mais resistente aos danos da radiação e/ou não contém quantidade significativa de U e Th para causar danos em sua estrutura.

3.1.1- Mecanismos de decaimento U-Th-Pb

A grande aplicabilidade da geocronologia baseada no sistema U-Th-Pb é devido à decomposição de múltiplos isótopos parentais para diferentes isótopos estáveis de Pb, cada um com meia-vida diferente ($^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$, $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$ e $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$, respectivamente com meias-vidas de 4,5 Ga, 700 Ma e 14 Ga). O decaimento é gradativo e segue uma seqüência que envolve a ejeção de uma partícula alfa ou beta, a partir do núcleo, que criam uma série de isótopos-filhos e intermediários e sempre conduzem ao mesmo isótopo estável de Pb (Bateman 1910 *apud* Kohn *et al.* 2002).

Para a compreensão das cadeias de decaimento no sistema U-Th-Pb, é necessário o conceito de equilíbrio secular (Krane 1987). Uma cadeia de decaimento estará em equilíbrio secular quando o produto da abundância de um isótopo e sua constante de decomposição forem iguais entre todos os produtos, isótopo-pai, intermediário e filho:

$$N_1 \lambda_1 = N_2 \lambda_2 = N_3 \lambda_3 \dots (1)$$

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

N_1 é o número de moles do isótopo-pai e λ_1 sua constante de decaimento, $N_2 \lambda_2$, $N_3 \lambda_3$...os isótopos-intermediário até que se obtenha o isótopo-filho final (estável). Num sistema fechado, qualquer cadeia de decaimento atingirá o equilíbrio secular num tempo proporcional à meia-vida mais longa de um dos isótopos- intermediário.

Uma boa analogia é que qualquer cadeia de decaimento representa uma cachoeira com diversas quedas (isótopos-filho intermediários) que formam um lago (isótopo-filho final). A água do topo (isótopos-pai), demora certo tempo para a completar todas as quedas, e o vento (fracionamento) desviará quantidade significativa de água somente nas maiores quedas (isótopos-filho intermediário de meia-vida mais longa). Se alguma quantidade de água não chega ao lago ou exista outra fonte de água para o lago, o sistema estará em desequilíbrio, pois, a quantidade de água na entrada e saída será diferente (desequilíbrio secular).

O sistema permanecerá em equilíbrio secular até que um ou mais isótopos da cadeia sejam fracionados, por exemplo, por particionamento químico num sistema magmático ou fracionamento a baixa temperatura, durante a erosão química. Duas implicações importantes surgem desta formulação: (1) Se um sistema está em equilíbrio secular, um isótopo-filho é criado para cada isótopo-pai (Ex: um átomo de ^{206}Pb é criado para cada átomo de ^{238}U que sofre decaimento); (2) Se o equilíbrio secular é perturbado durante a cristalização ou fusão parcial, a idade aparente calculada será comprometida somente se a meia-vida do isótopo que é fracionado é significativamente longa (Parrish & Norble 2003).

Assumindo o equilíbrio secular no momento do fechamento do sistema, pode-se tratar cada uma das três cadeias de decaimento de forma independente, permitindo a construção de três equações para o cálculo da idade. A derivação da equação de decaimento e equações das isócronas no sistema U-Th-Pb, leva as seguintes equações isócronas clássicas:

$$(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) = (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 + (^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}) (e^{\lambda_{238}t}-1) \quad (2)$$

$$(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) = (^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 + (^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}) (e^{\lambda_{235}t}-1) \quad (3)$$

$$(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) = (^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 + (^{232}\text{U}/^{204}\text{Pb}) (e^{\lambda_{232}t}-1) \quad (4)$$

O Pb_0 é a razão isotópica quando o sistema foi fechado, t é o tempo de fechamento do sistema e λ_{238} , λ_{235} e λ_{232} são as constantes de decaimento do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}U , respectivamente, usualmente assumidas como as determinadas por Jaffey *et al.* (1971) ($1,55125e^{-10}$, $9,8485e^{-10}$ e $4,9475e^{-11}$). O Pb inicial (Pb_0) é coloquialmente chamado de Pb comum (Pb_c) ou chumbo não-radiogênico, porém o Pb_c inclui Pb de outras fontes (contaminação).

Assim como as equações isocrônicas de outros sistemas de datação, um isótopo-filho estável do próprio elemento é escolhido para a normalização, que neste caso é o ^{204}Pb , único isótopo não-radiogênico

de Pb. A incerteza sistemática durante a normalização das concentrações (número exato de átomos) calculadas para os isótopos-pai e filho é tipicamente grande em comparação com a precisão das razões isotópicas. Esta abordagem permite ignorar a concentração absoluta dos isótopos de U e Pb, e se concentrar simplesmente em suas razões. As equações 2,3 e 4 podem ser usadas para calcular uma idade modelo se a composição isotópica de Pb_0 em $t = 0$ é conhecida ou se sua contribuição pode ser negligenciada (fases minerais com $Pb_0=0$) e outras fontes de Pb foram contabilizadas (contaminação). Um método alternativo e clássico é a utilização de uma coleção de análises em rocha ou minerais cogenéticos para formar uma matriz linear em um diagrama de isócronas (por exemplo, $^{206}Pb / ^{204}Pb$ vs. $^{238}U / ^{204}Pb$), e por meio deste determinar Pb_0 . Em alguns minerais, como o zircão e monazita, a contribuição de Pb_0 é desprezível em comparação com o componente radiogênico, caso em que equações 2,3 e 4 podem ser simplificadas para (Parrish & Norble 2003):

$$(^{206}Pb/^{238}U) * = (e^{\lambda^{238}t}-1) \quad (5)$$

$$(^{207}Pb/^{235}U) * = (e^{\lambda^{235}t}-1) \quad (6)$$

$$(^{208}Pb/^{232}Th) * = (e^{\lambda^{232}t}-1) \quad (7)$$

Onde * representa radiogênico. Um benefício adicional do sistema de desintegração dual U-Pb é que ele permite que uma quarta equação de isócrona seja construída, resultado da divisão da equação 3 pela equação 2:

$$(^{235}U/^{238}U) (e^{\lambda^{235}t}-1) / (e^{\lambda^{238}t}-1) = (^{207}Pb/^{206}Pb) * \quad (8)$$

A razão $^{235}U / ^{238}U$ atual é considerada uma constante conhecida nos sistemas terrestres e meteoríticos, portanto a equação 8 elimina a necessidade de medir a concentração de U. Esta pode ser usada para calcular uma idade por ajuste linear no espaço de $^{206}Pb / ^{204}Pb$ vs. $^{207}Pb / ^{204}Pb$, ou se o Pb_0 for insignificante, então a razão $^{207}Pb / ^{206}Pb$ * medida pode ser usada para calcular a idade diretamente.

3.1.2- Diagramas de dados U-Th-Pb

Como efeito das diversas equações que permitem a datação e o cálculo das composições de Pb_0 na geocronologia U-Th-Pb, várias representações gráficas de dados são usadas. Embora a mesma informação possa ser extraída de qualquer uma dessas representações gráficas, diferentes diagramas são usados como formas convenientes de exibir diferentes tipos de dados.

3.1.2.1- Isócronas

As equações (2) - (4) podem ser usadas para criar parcelas de isócronas tradicionais que são amplamente utilizadas em muitos sistemas geocronométricos (Holmes 1911; Houtermans 1946, *in* Kohn *et al.* 2002). O sistema U-Pb também pode ser exibido em isócronas 3D (Wendt 1984; Ludwig

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

1998; Zheng 1992), que determinam de forma simultânea as composições iniciais $^{206}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$ e a idade para as amostras cogenéticas. Um conjunto de rochas e / ou minerais podem ser usados para calcular uma idade em isócronas 2D ou 3D se cada rocha ou mineral na isócrona se tornou um sistema fechado ao mesmo tempo, permaneceu fechado desde então e teve a mesma composição isotópica de Pb_0 (York 1968; Ludwig 1998; Wendt & Carl 1991).

O Rearranjo da equação (8) permite a construção de uma isócrona Pb-Pb no espaço $^{206}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$. A principal diferença gráfica é que todos os minerais ou rochas que satisfazem os critérios isocrônicos começam exatamente no mesmo ponto no espaço $^{206}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$ e seguem um arco cujo raio depende da razão U / Pb na amostra (Armstrong 1968; Stacey & Kramers 1975). Devido ao elevado número de análises requerido e muitas vezes ausência de fases que satisfazem os critérios isocrônicos é pouco aplicado (Parrish & Norble 2003).

3.1.2.2- O diagrama concórdia de Wetherill

Wetherill (1956) introduziu o diagrama concórdia de Wetherill, tratado simplesmente como concórdia por ser o mais popular. Este diagrama traça as razões $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ das amostras sobre uma curva chamada “concórdia”, que é paramétrica e desenhada como o conjunto de soluções para equações (5) e (6) com valores iguais de t, que é não-linear pois o ^{238}U e ^{235}U têm meias-vidas diferentes. A Figura 3.1 ilustra o diagrama concórdia e as situações mais comuns em sua utilização.

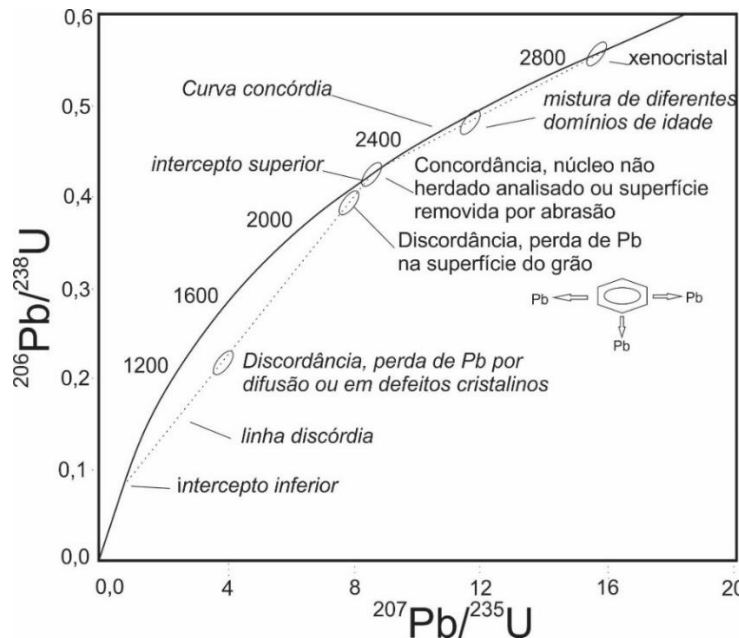


Figure 3.1: Situações comumente encontradas no diagrama concórdia de Wetherill, incluindo: grãos herdados, cristais com diferentes domínios de idade, dados concordantes em cristais de domínio único de idade e análises discordantes em cristais com perda de Pb superficial, devido a danos causados pela radiação (no caso, zircão). Adaptado de Parrish & Noble (2003).

Os pontos da curva concórdia são onde as razões $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$ e $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$, ambas correspondem à mesma data. No gráfico de concórdia, todas as amostras que permaneceram um sistema fechado desde o momento da formação caem sobre a curva concórdia e são chamados “concordantes”, aqueles que não, são chamados “discordantes” e experimentaram alguma forma de comportamento de sistema aberto (e.g. Russell & Ahrens 1957; Tilton 1960; Wasserburg 1963, Pidgeon *et al.* 1966).

3.1.2.3- Diagrama concórdia de Tera-Wasserburg

A alternativa mais popular à concórdia Wetherill é a concórdia de Tera-Wasserburg (T-W), que dispõe as razões $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ nos eixos x e y, respectivamente (Tera & Wasserburg 1972). Se as razões $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}^*$ e $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ são traçadas em T-W, dados concordantes e discordantes podem ser interpretados de forma semelhante a concórdia de Wetherill (Parrish & Noble 2003)(Fig. 3.2).

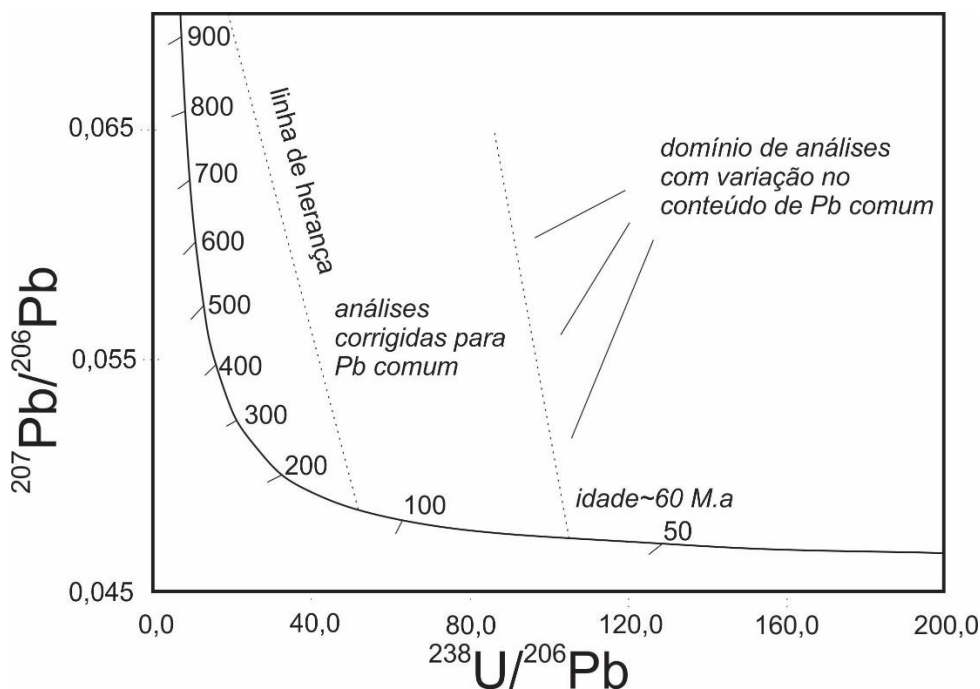


Figure 3.2: O diagrama de Tera-Wasserburg exibe dois exemplos de dados para minerais com Pb_c (como a apatita); À esquerda são análises corrigidas para Pb_c (i.e., as proporções de $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}^*$ e $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ são plotadas) que definem uma corda que pode ser causada por uma mistura de idades. No lado direito são análises menos precisas (i.e., cristais de muito baixo U com menor precisão analítica) que não são corrigidos para Pb_c, nos dados sem correção o intercepto superior define o $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ do Pb₀ e o intercepto inferior define o $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}^*$ dos cristais que podem ter a idade interpretada. Os pontos de dados são apenas diagramais. Modificado de Parrish & Noble, (2003).

Se um conjunto cogenético de amostras possuir diferentes razões Pb_r/Pb_c e uma única composição Pb₀, então uma linha desenhada por meio do conjunto de dados irá interceptar a concórdia na idade verdadeira e no eixo $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ na composição de Pb₀. Portanto combina um pouco dos métodos isocrônicos, exibindo composições de Pb₀ e a amplitude da concórdia de Wetherill, testando simultaneamente sinais do comportamento de sistema aberto. No entanto, o poder da regressão linear no espaço T-W para identificar a composição de Pb₀ enfraquece se uma amostra é afetada por perda de Pb ou

possui diferentes domínio de idade, comum em zircões (Parrish & Noble. 2003). Isto pode ser identificado se uma discórdia não se enquadra estatisticamente numa linha ou se diferentes domínios de idades dentro dos minerais analisados podem ser datados.

3.1.3- Discordâncias no Sistema U-Th-Pb

Como o sistema U-Th-Pb pode ser afetado, as causas da discordância têm recebido atenção de Geocronologistas. No entanto, muitas amostras podem ter experimentado comportamento de sistema aberto, mas ainda serem estatisticamente concordantes (i.e, sobrepõem a curva de concórdia dentro de incertezas), especialmente em rochas jovens ou para dados obtidos utilizando técnicas analíticas de baixa precisão. As principais razões não-analíticas ou "geológicas" para a discordância são: mistura de domínio de idades, perda de Pb, desequilíbrio do produto-filho intermediário e composição de Pb_0 , seus efeitos ou comportamento no espaço concórdia são ilustrados na Figura 3.3.

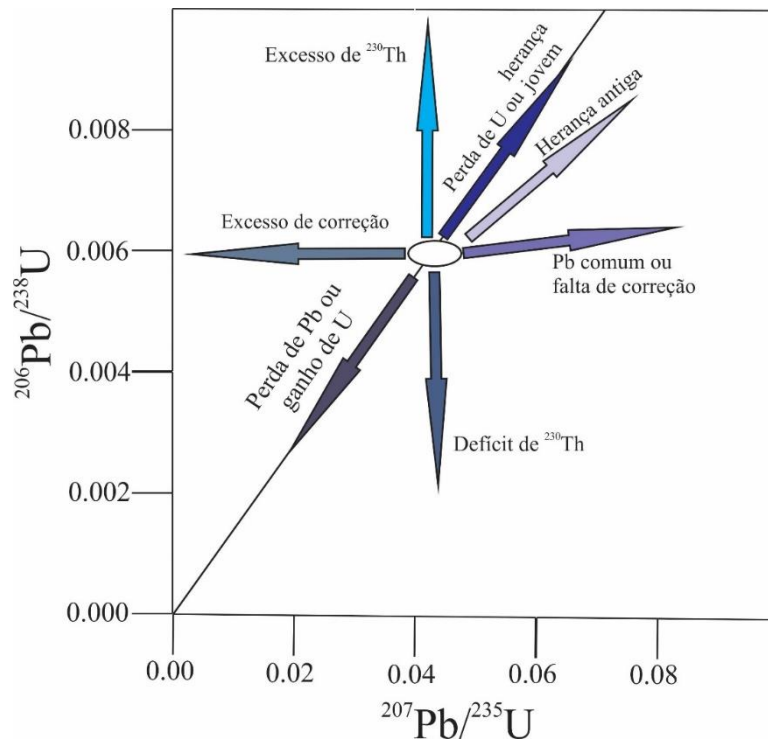


Figure 3.3: Diagrama Concórdia ilustrando os efeitos e causas prováveis de discordância no sistema U-Th-Pb. As setas mostram como dados concordantes podem ser afetados e variar no espaço Concórdia. Modificado de Kohn *et al.* (2002).

Zircões e monazitas e menos comumente titanitas e apatitas, além de outros minerais, podem conter núcleos antigos ou gerações mais jovens de sobrecrescimento, que quando analisados em conjunto, levam a *arrays* discordantes no espaço concórdia, devido a mistura de domínio de idade diferentes (Bickford *et al.* 1981; Corfu & Ayres 1984; Krogh & Davis 1975). Como meio de identificar e isolar diferentes domínio de

crescimento, imagens de elétrons retroespalhados (BSE) e de catodoluminescência (CL) são quase onipresentes no estudo de geocronologia U-Pb de zircões para técnicas *in situ*, pois revelam a zonação interna dentro de minerais que podem registrar diferentes zonas de crescimento (*e.g.* Hanchar & Miller 1993; Hanchar & Rudnick 1995; Schenk 1980). A obtenção de imagens dos grãos e quebra mecânica antes da diluição de isótopos, na espectrometria de massas de ionização térmica (ID-TIMS) também é um meio de evitar a mistura de domínio de idades em grãos com núcleos herdados ou diferentes domínio de crescimento (*e.g.* Corrie & Kohn 2007; Crowley *et al.* 2007; Hawkins & Bowring 1999). Seja qual for a técnica utilizada, o objetivo será isolar núcleos minerais e bordas, a fim de datar esses eventos com maior precisão e exatidão do que é possível através do cálculo de idades dos interceptos superior ou inferior no espaço concórdia.

A suposição de equilíbrio secular é crucial para simplificar as complicadas cadeias de decaimento U-Th-Pb em equações gerenciáveis, a partir das quais uma idade pode ser calculada. Este pressuposto é incorreto se um ou mais isótopos-filho intermediários foram fracionados a partir do seu isótopo-pai, de modo que o mineral cristalizado não está em equilíbrio secular imediatamente após a formação (*e.g.* Mattinson 1973; Scharer 1984), originando um desequilíbrio. Isto pode ocorrer por exemplo no fracionamento durante a fusão parcial ou durante a cristalização do líquido resultante. Embora o fracionamento de isótopos-filho intermediários certamente ocorra durante processos de fusão parcial e tenha sido documentada em rochas vulcânicas jovens (Condomines *et al.* 2003), o efeito deste processo sobre minerais mais antigos é de difícil quantificação ou tratamento qualitativo. Dada a diversidade de comportamentos geoquímicos de todos os elementos nas três cadeias de decaimento (^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th) é improvável que qualquer mineral esteja, de fato, em equilíbrio secular no momento da cristalização. Porém apenas isótopos-filho intermediários com meia-vida suficientemente longa e em quantidade suficiente poderão afetar a idade resultante. O desequilíbrio tem recebido maior atenção na literatura, em parte porque os minerais com altas razões Th/U, como a monazita, induzem ao forte fracionamento do Th e U no mineral, resultando num excesso de ^{206}Pb , que é facilmente reconhecível quando plotado num esquema de concórdia convencional (Mattinson 1973).

As equações 2,3 e 4 mostram a importância da composição isotópica de Pb_0 no cálculo de idade precisas. Isócronas 2D e 3D podem ser usadas para resolver a composição isotópica de Pb_0 se um conjunto de dados atende às suposições necessárias para o cálculo de sua determinação. No diagrama T-W, a razão $^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$ de Pb_c é o intercepto-y, dado um sistema fechado e de adequada disseminação de dados para definir uma linha.

O efeito de Pb_c em um diagrama concórdia de Wetherill é criar uma discórdia com inclinação igual à $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb} *$, mesmo que os dados sejam normalmente corrigidos para Pb_c antes de serem traçados. É possível diferenciar se o Pb_c , perda ou mistura de Pb é responsável pela propagação em dados para amostras

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

jovens, porque a matriz linear criada pelo Pb_c está em ângulos elevados para concórdia e o intercepto superior é $> 4,5$ Ga. No entanto, em amostras paleoproterozóicas, a matriz Pb_0 pode ser quase paralela às discordâncias criadas pela mistura ou perda de Pb e, portanto, é perigoso assumir a fonte da discordância. Existem diversos métodos de correção de Pb_c , um exemplo comum envolve suposição sobre sua composição, medindo a concentração molar de ^{204}Pb numa amostra e assumindo a $^{206}Pb/^{204}Pb$ do Pb_c a partir de uma única fonte, permitindo calcular-se diretamente a quantidade de $^{206}Pb_c$ (Williams 1998). Supondo-se que as razões de ^{206}Pb medido é composto de $^{206}Pb_c$ e ^{206}Pb a partir de branco, ou qualquer número de fontes, então também é necessário medir ou assumir o $^{206}Pb/^{204}Pb$ das outras fontes, caso em que as equações se tornam um pouco mais complicadas (e.g. Ludwig 1980; McLean *et al.* 2011, Schmitz & Schoene 2007). Em muitas configurações analíticas típicas para a datação de U-Pb por LA-ICP-MS, o ^{204}Pb não é medido devido ao isómero de interferência ^{204}Hg , requerendo diferentes métodos de correção de Pb_c (Andersen 2002). A maioria destes métodos são semelhantes à correção de ^{204}Pb , mas assumem uma razão $^{207}Pb/^{206}Pb$ ou $^{208}Pb/^{206}Pb$ de Pb_0 (baseada no modelo de evolução Stacey & Kramers 1975) e concordância entre os sistemas U-Th (Williams 1998). A "correção ^{207}Pb ", é essencialmente o mesmo que fixar uma interseção de $^{207}Pb/^{206}Pb$ em um diagrama de concórdia T-W e regredir os dados, e assim assumir concordância.

3.1.4- Correção de Pb

No caso de análises em que o ^{204}Pb não é reportado, a correção de Pb pode ser calculada baseando-se no modelo de evolução crustal de Pb de Stacey & Krammer (1975). Andersen (2002) resumiu a esta proposta da seguinte forma:

Se o chumbo não radiogênico (Pb_c) é incorporado ao mineral no momento da cristalização ou em algum evento posterior, o Pb presente (Pb total) no sistema não é mais exclusivamente devido ao acúmulo radioativo (Pb_r) *in situ*, então o conteúdo de Pb, por exemplo do ^{206}Pb será dado por:

$$^{206}Pb = ^{206}Pb_c + ^{206}Pb_r = ^{206}Pb_c + ^{238}U (e^{238t} - 1) \quad (9)$$

Se o Pb_c estiver presente, as idades determinadas a partir das razões isotópicas U – Th – Pb observadas já não refletem a idade de cristalização, por exemplo:

$$t_{obs}^{206} = 1/\lambda_{238} \ln (^{206}Pb_r + ^{206}Pb_c / ^{238}U + 1) > t_{true}$$

Se ^{204}Pb não for reportado, como normalmente ocorre nos dados dos monocoletores quadrupolo LA-ICP-MS, a melhor abordagem é definir a composição isotópica de $^{206}Pb_c$ em uma análise como:

$$^{206}Pb_c / ^{206}Pb = ^{206}Pb_c / (^{206}Pb_c + ^{206}Pb_r). \quad (10)$$

O componente de Pb_r de Pb em cada cadeia de decaimento será dada pelas equações:

$$^{206}\text{Pb}_r/^{238}\text{U} = ^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} (1 - ^{206}\text{Pb}_c) \quad (11)$$

$$^{207}\text{Pb}_r/^{235}\text{U} = ^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} - 137.88(^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}) (^{207}\text{Pb}_c/^{206}\text{Pb}_c) (^{206}\text{Pb}_c) \quad (12)$$

$$^{208}\text{Pb}_r/^{232}\text{Th} = ^{208}\text{Pb}_r/^{232}\text{Th} - (^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}) (^{208}\text{Pb}_c/^{206}\text{Pb}_c) (^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}) (^{206}\text{Pb}_c) \quad (13)$$

As composições de isotópicas de Pb corrigidas (i.e., corrigidas pelas razões $^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$) são dadas pelas interseções aparentes da projeção dos dados e a projeção correspondente da concórdia. Caso não ocorra perda de Pb a correção de ^{207}Pb é equivalente a ^{208}Pb . Idealmente, a correção de ^{208}Pb requer um conjunto de processos que induzem uma discordância em $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, enquanto $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ permanecem concordantes. Tal cenário não é muito realista, no entanto a curvatura da concórdia nas projeções $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ é pequena, de modo que a projeção de um ponto de Pb corrigido na linha de deslocamento gerada, pode sobrepor ao erro com a projeção da própria concórdia. Em minerais como apatita, titanita, allanita e rutilo, que podem conter uma quantidade significativa de Pb em sua estrutura cristalina, a principal limitação na precisão da datação por U-Pb é a necessidade da correção. A correção de Pb pode ser realizada usando gráficos de concórdia ou isócronas em um conjunto de grãos co-genéticos ou, alternativamente, em análises individuais usando uma para determinação da composição isotópica inicial de Pb. Gráficos concórdia ou isócronas de um conjunto de grãos co-genéticos não exigem uma estimativa da composição isotópica inicial do Pb, mas requerem uma grande distribuição nas razões Pb (Pb_r/Pb_c). A isócrona total-U/Pb, $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Ludwig, 1998), não assume concordância e também produz o menor erro de qualquer isócrona U/Pb ou Pb/Pb, uma vez que todas as razões isotópicas relevantes são usadas ao mesmo tempo. Outras isócronas, assumem que os dados U-Pb são concordantes para calcular idades precisas.

Se a distribuição das razões for pequena a opção frequentemente empregada envolve a correção de análises individuais para Pb_c antes dos cálculos de idade. As melhores estimativas das composições isotópicas Pb_c podem ser derivadas através da análise de uma fase cogenética de baixo U (por exemplo, feldspato) com crescimento insignificante de Pb radiogênico. Se tais dados não estiverem disponíveis, o Pb_0 pode ser estimado a partir dos modelos de evolução de Pb (por exemplo, Stacey & Kramers 1975; Kramers e Tolstikhin, 1997).

Esta última abordagem é a única opção para a datação U-Pb de minerais acessórios detríticos contendo Pb_c . Considerando os métodos de correção ^{204}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb (Williams 1998), a principal vantagem do método de correção de ^{204}Pb é que não assume a concordância U - Pb *, mas requer uma medição precisa de ^{204}Pb que parece ser sensível a baixas taxas de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ encontradas em amostras Fanerozóicas (e.g. Cocherie *et al.* 2009) e ainda sofre com interferência isobárica do ^{204}Hg , portanto, ideal para datação U-Pb por ID-TIMS de alta precisão (Gehrels *et al.* 2008). No entanto, a capacidade de identificar concordância nos dados corrigidos do ^{204}Pb pode ser dificultada pela escolha do Pb_0 . Ambos os

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

métodos de correção ^{207}Pb e ^{208}Pb assumem concordância inicial em $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$, respectivamente. O método de correção de ^{207}Pb é usado em estudos de microsonda iônica (e.g. Gibson & Ireland, 1996) e recentemente por LA-ICP-MS (e.g. Chew *et al.* 2011, Chew *et al.* 2014), e requer medidas com precisas de $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e uma escolha adequada de Pb_0 . O método de correção ^{208}Pb é menos comumente aplicado, requer medição de $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ e uma escolha apropriada de $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ inicial, funcionando bem para amostras com baixo Th / U (Th / U <0.5; Williams 1998). Uma variante do método de correção de ^{208}Pb é comumente aplicado em estudos de datação U-Pb de rutilo. O conteúdo Th do rutilo de fácies granulito é extremamente baixo, significando que todo o ^{208}Pb medido pode ser atribuído ao Pb_c , gerando uma correção muito mais precisa do que a obtida com o método ^{204}Pb (e.g. Zack *et al.*, 2011; 2017).

3.1.5- Difusão de Pb em apatita

A sistemática U-Th-Pb da apatita é dominada pela simples difusão de volume, sem crescimento secundário e recristalização que pode afetar a sistemática U-Pb em monazita e zircão (Chamberlain & Bowering 2000) ou controlada por micro inclusões, como parece ser o caso de outros minerais de baixo U como a granada e a estauroлита. Na difusão o Pb tende a “migrar” pela borda do grão ou por defeitos pontuais nos retículos cristalinos, de forma que o fechamento sistema U-Pb será na verdade o momento que a difusão se tornou desprezível (Cherniak *et al.* 1991). A difusão dependerá do número de espaços vazios e da temperatura, que fornecerá energia para vencer a barreira de ativação.

Devido à importância do sistema U-Th-Pb para datação de apatitas na interpretação dos eventos crustais, é necessário compreender o comportamento cinético desses elementos na estrutura para obter-se uma maior compreensão das histórias térmicas. Watson *et al.* (1985) usaram a microsonda iônica (SHRIMP) para revelar gradientes de Pb produzidos em apatitas por aquecimento na faixa de temperatura de 900-1.250 °C, em ambiente seco. Os parâmetros de Arrhenius calculados obtidos foram:

$$E = 70 \text{ kcal/mol e } D = 3,5 \text{ cm}^2/\text{s}^{-1}$$

Posteriormente, Cherniak *et al.* (1991) mediram a difusão de Pb na apatita no intervalo de temperatura de 600-900 °C usando o método de retroespalhamento de Rutherford, significativamente mais sensível e obtiveram resultados em bom acordo com os dados de Watson *et al.* (1985). O conjunto de dados combinados produziram uma relação de Arrhenius global na apatita de:

$$E = 54,6 \pm 1,7 \text{ kcal / mol e } D = 1,2 \text{ cm}^2/\text{s}^{-1}$$

3.1.6- Temperatura de fechamento (T_c) em apatita

Os parâmetros de difusão de Watson *et al.* (1985) e Cherniak *et al.* (1991) apoiam as temperaturas de fechamento na gama de 425-500°C para grãos de tamanho típico (raio 25 μm) e taxas de resfriamento 2-100°C/ Ma, respectivamente. Este intervalo pode ser explorado para restringir o resfriamento e histórias de exumação de rochas ígneas e metamórficas. Além disso, a temperatura de fechamento para a difusão de Pb na apatita preenche um hiato entre a difusão do Pb no espinélio (650 ° C), Ar em hornblenda (500 ° C), muscovita (350 ° C) e biotita (300-325 ° C) (Chamberlain & Bowering 2000). Por ser uma fase acessório comum em diversas rochas, a datação U-Pb em apatita representa um termocronômetro confiável, pois combina idades de resfriamento de médio alcance com o sistema U-Pb em testes de fechamento isotópico.

As idades de apatita obtidas pelo sistema U-Pb geralmente concordam com idades de zircões em rochas plutônicas rapidamente arrefecidas. Porém, Oosthuyzen & Burger (1973) estudando terrenos metamórficos e lentamente arrefecidos, demonstraram que as idades fornecidas por apatitas muitas vezes são substancialmente menores do que as idades em zircão ou espinélio (*e.g.* De-Witt *et al.* 1984) e poderiam assim ser ferramentas importantes para a termocronologia.

3.1.7- Histórico da datação U-Pb em apatitas

Devido certos minerais de fosfato concentrarem elementos radioativos, geocronologistas do início do século XX já reconheciam seus potenciais científicos. Até meados da metade do século passado, já haviam sido desenvolvidas diversas metodologias para obtenção idades em fosfatos (Fenner 1932; Marble 1935; Fenner 1928; 1932 Larsen *et al.* 1949; Gottfried *et al.* 1959; Sivaramakrishnan & Venkatasubramaniam 1959 *apud* Kohn *et al.* 2002). A moderada concentração de U (~ 50 ppm) e elevada concentração de Pb (Corfu & Stone 1998) foram as principais dificuldades para o desenvolvimento na datação da apatita pelo sistema U-Pb. Rakovan *et al.* (1997) foram os primeiros capazes de datar “em massa” uma apatita de referência (Museu Americano de História Natural, amostra: # 69739). Utilizando a técnica TIMS para análise do sistema Sm-Nd, delinearam uma metodologia que poderia ser potencialmente aplicada ao sistema U-Th-Pb.

A primeira idade precisa de apatita em um fóssil foi obtida por Sano & Terada (1999), utilizando o SHRIMP para datar hidroxiapatitas em um dente fóssil de tubarão, obtendo uma idade de 266 ± 18 Ma num diagrama isócronico ^{238}U - ^{206}Pb . Sano *et al.* (1999) dataram zircões e apatitas do gnaiss Acasta no Canadá, onde as apatitas resultaram em idades de ~3 Ga mais jovens do que as idades de cristalização do zircão ou corresponderam ao intercepto inferior da concórdia, sugerindo que apatita registrou um evento térmico posterior.

As questões de Pb_0 em apatitas inicialmente foram abordadas em estudos utilizando a técnica TIMS (Corfu & Stone 1998; Chamberlain & Bowering 2000; Corfu & Easton 2000). Corfu & Stone (1998)

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

argumentaram que não há "seguro" de que as mesmas razões em minerais cogenéticos sejam incorporadas na apatita. Chamberlain & Bowring (2000) propuseram a composição isotópica de Pb em feldspatos coexistentes como uma aproximação para o Pb_0 no grão de apatita.

O primeiro estudo de avaliação da técnica LA-ICP-MS na datação de apatitas foi utilizada por Willigers *et al.* (2002), em cristais de rochas metamórficas de West Greenland. Com o avanço tecnológico e aumento da precisão das técnicas de análise isotópica *in situ*, diversos estudos abordando a sistemática U-Pb em apatita foram publicados utilizando a técnica LA-ICP-MS na última década (*e.g.* Thomson *et al.* 2009, 2012; Chew *et al.* 2011, 2014; Chen & Simonetti 2013).

3.2- SISTEMA ISOTÓPICO Sm-Nd

O sistema Sm-Nd apresenta características diferentes do sistema U-Pb. Dessa forma, será feita uma revisão da evolução terrestre das razões isotópicas destes elementos e suas implicações.

3.2.1- Introdução

Em contraste aos sistemas K-Ar, Rb-Sr e U-Pb, que apresentam diferentes comportamentos químico e físico entre seus pares, o sistema Sm-Nd difere dos outros sistemas isotópicos, uma vez que estes dois elementos mostram o mesmo comportamento químico-físico. Desta forma, as razões dos isótopos pai/filho para a maioria dos sistemas pode ser drasticamente modificada durante processos geológicos de condições até mesmo brandas, enquanto que o sistema Sm-Nd pode-se manter intacto.

O Sm e o Nd são refratários e litófilos de modo que ambos se condensam a altas temperaturas e se concentram na porção de silicática do planeta. O par Sm-Nd pertence ao grupo de elementos chamados de Elementos das Terras Raras (ETR), caracterizados por possuírem propriedades químicas e físicas muito semelhantes devido à sua configuração eletrônica que os diferencia só no orbital f. O Neodímio e o Samário formam cátions trivalentes com configuração $4f_3$ e $4f_6$, respectivamente, o que também explica os seus comportamentos geoquímicos semelhantes. Fisicamente, a diferença principal está no raio iônico, no Nd^{3+} é de 1,08 Å e no Sm^{3+} é 1,04 Å, esta diferença de menos de 4% é responsável pela diferença de comportamento e consequente fracionamento destes elementos nos processos de diferenciação magmática e cristalização fracionada. Como resultado, as fusões são enriquecidas em Nd em relação a Sm (baixa razão Sm / Nd) e desenvolverão, ao longo do tempo, uma assinatura isotópica de Nd não-radiogênico, enquanto fontes empobrecidas, com alta Sm / Nd produzirão um excesso de Nd radiogênico (Vergara *et al.* 1998).

A distribuição do Sm e Nd entre a fase fundida e a cristalizada de fusões dependerá da composição de cada uma delas e particularmente das fases cristalinas presentes e suas proporções. O Sm e Nd aparecem fortemente fracionados nos clinopiroxênios, apatitas, anfibólios e granadas, cuja tendência é a de concentrar

mais Sm do que Nd. Assim o sistema Sm-Nd é especialmente interessante para o estudo da diferenciação magmática nos minerais citados, os quais são importantes constituintes do manto superior. A grande resistência à abertura do sistema Sm - Nd e elevada estabilidade química, os credencia como um dos melhores pares geocronométricos, e o Neodímio, em particular, como um dos melhores traçadores isotópicos em materiais geológicos (Vergara *et al.* 1998).

O Nd e o Sm possuem 7 isótopos naturais estáveis, entre os vários isótopos do Sm, o ^{147}Sm decai para ^{143}Nd com meia-vida de 106 Ga. O fato de ter uma meia-vida desta magnitude faz com que as variações na quantidade de ^{143}Nd radiogênico formado a partir do isótopo-pai ^{147}Sm sejam bastante pequenas e daí o par Sm-Nd ter sido originalmente aplicado na datação de rochas extraterrestres e terrestre antigas como datações de amostras lunares, condritos e acondritos (Lugmair 1974; Lugmair *et al.* 1975; Nakamura *et al.* 1976; Papanastassiou *et al.* 1977; Jacobsen & Wasserburg 1980; Jacobsen *et al.* 1984).

3.2.2- Evolução isotópica do Nd

A evidência de que o ^{146}Sm seria um radionuclídeo extinto, foi obtida numa fração carbono-cromita do Meteorito Allende C3V que evidenciou enriquecimentos anômalos de ^{142}Nd e ^{143}Nd oriundos do decaimento deste isótopo (Lugmair *et al.* 1983). A abundância do ^{143}Nd ou, mais precisamente, da razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ em materiais terrestres tem sido incrementada ao longo do tempo em decorrência do decaimento alfa do ^{147}Sm transformando-se em ^{143}Nd ou, mais proporcionalmente, à razão $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$. Este enriquecimento, e consequente aumento na razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, por ser muito pequeno devido à elevada meia-vida de 106 Ga, torna inviável a obtenção de idades convencionais como acontece no sistema Rb-Sr onde as razões podem variar dentro de enormes limites.

Do ponto de vista geoquímico (Ringwood 1975) e dados de fluxo térmico terrestre observados (Birch 1958), a Terra pode ser comparada a um enorme reservatório condritico uniforme (*Chondritic Uniform Reservoir* ou CHUR, em Inglês). Os meteoritos condriticos são considerados materiais primitivos condensados da nebulosa solar primordial e que sofreram pouca ou nenhuma modificação posterior, como ocorre em processos magmáticos e metamórficos terrestres. Assim, a evolução isotópica do Nd na Terra é assumida como igual à dos meteoritos condriticos. Jacobsen & Wasserburg (1984) analisaram 5 condritos de composição variada e um meteorito acondritico, propondo como médias para as razões $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, respectivamente 0,1967 e 0,511847. A razão inicial Sm/Nd, assumindo como sendo de 4.6 Ga a idade destes meteoritos, corresponderia a $0,505828 \pm (9)$.

As variações combinadas nas abundâncias de ^{142}Nd e ^{143}Nd revelam o tempo e o grau da primeira diferenciação crosta e manto (Harper & Jacobsen 1992; Caro *et al.*, 2003), ou possivelmente o fracionamento devido à cristalização de um magma (Boyet & Carlson 2005; Caro *et al.* 2005). As variações na abundância de ^{142}Nd nos materiais planetários e meteorológicos estão abaixo de 100 partes por milhão

(ppm), devido à baixa relação inicial $^{146}\text{Sm} / ^{144}\text{Sm}$ de $0,0085 \pm 0,0007$ no sistema solar (Boyet *et al.* 2010), revisada para $0,0094 \pm 0,0005$ (Kinoshita *et al.* 2012) e a pequena diferença no coeficiente de partição mineral-fusões entre Sm e Nd. O excesso de ^{142}Nd de 18 ppm na Terra em relação aos condritos (Boyet & Carlson 2005; Carlson *et al.* 2007) sugeriu que a Terra sofreu uma diferenciação inicial em 4.530 Ma e o reservatório complementar enriquecido permaneceu oculto (Boyet & Carlson, 2005), ou a Terra foi formada a partir de materiais com relações supercondríticas Sm / Nd (Caro *et al.* 2008; Caro & Bourdon 2010).

3.2.3- Isócronas Sm-Nd

O isótopo ^{147}Sm decai para ^{143}Nd emitindo uma partícula alfa (com meia vida de 106 Ga ($\lambda = 6.54 \times 10^{-11}$)). Tomando-se o isótopo estável ^{144}Nd como isótopo de referência, obteremos a equação:

$$(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{hoje}} = (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{inicial}} + (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{hoje}} (e^{\lambda t} - 1) \quad (15)$$

Amostras cogenéticas ou minerais separados de uma mesma rocha devem-se dispor segundo uma reta num diagrama dito isocrônico, onde as coordenadas (x, y) são respectivamente as razões $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ e $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$. A equação (15) pode ser simplificada expandindo a expressão: $e^{\lambda t} = 1 + \lambda t$, o que a torna retilínea, sem erro apreciável no cálculo final de idade isocrônica.

Conforme o ilustra a Figura 3.4, três amostras cogenéticas A, B e C partindo com razões isotópicas iniciais R_0 , crescerão proporcionalmente a $\lambda e^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ e se posicionarão, após um certo tempo, numa reta (isócrona) com inclinação angular bem definida e proporcional à idade.

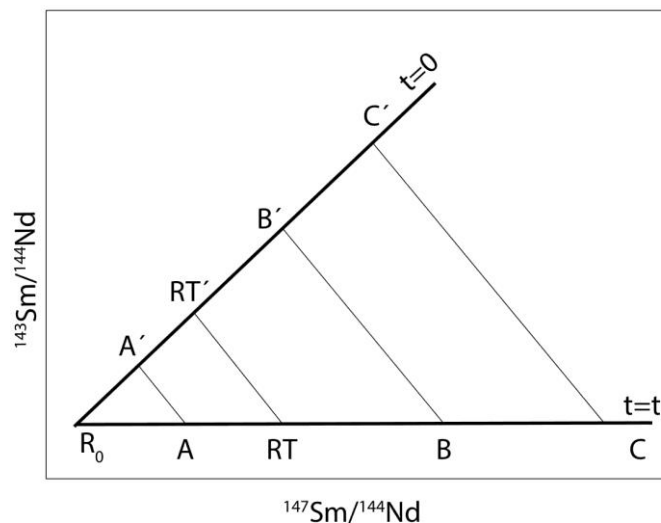


Figure 3.4: Diagrama isocrônico Sm/Nd. No passado, i.e., há t anos, as amostras A, RT, B e C com composições isotópicas homogêneas (R_0) evoluíram segundo as retas AA' , $RT-RT'$, BB' e CC' com inclinações negativas posicionando-se, hoje ($t=0$), em A' , B' e C' que se alinham com R_0 , cuja respectiva inclinação é proporcional à idade.

Isócronas favoráveis ou precisas, no entanto, são normalmente obtidas em rochas antigas com amostras cogenéticas, oriundas de um processo como diferenciação a partir de um magma homogêneo, ou então utilizando minerais favoráveis de uma mesma rocha, caso em que estaremos face a uma isócrona conhecida como interna ou mineral. Neste último caso, a idade que se obtém pode ser totalmente diferente da idade da cristalização original, podendo corresponder a última recristalização ou rehomogeneização isotópica dos isótopos de Nd. Um outro aspecto digno de ser mencionado nesta metodologia é relativo à obtenção ou cálculo da razão inicial, por não existirem minerais ou rochas com razões próximas da origem, tal como acontece na metodologia Rb/Sr, as determinações são, em geral, mais imprecisas, pois são obtidas por extrapolações (Vergara *et al.* 1998).

3.2.4- O parâmetro ϵ_{Nd}

DePaolo (1981) sugeriu o parâmetro ϵ_{Nd} como um excelente indicador petrogenético. A razão Sm/Nd, na escala de rocha total, não varia de forma significativa durante processos crustais, como fusão parcial, eventos metamórficos, diagênese e alterações hidrotermais. Conforme mencionado anteriormente, o principal evento que poderia modificar a razão Sm/ Nd seria um processo de diferenciação, por exemplo do tipo manto-crosta. Um estudo sistemático desta razão efetuada por DePaolo (1981) em sistemas crosta-manto levou a distinção dos tipos de materiais segundo um fator de fracionamento designado $f_{Sm/Nd}$ relativo aos meteoritos condríticos conforme a equação 16:

$$f_{Sm/Nd} = ({}^{147}Sm/{}^{144}Nd)_{am} - ({}^{147}Sm/{}^{144}Nd)_{CHUR} / ({}^{147}Sm/{}^{144}Nd)_{CHUR} \quad (16)$$

Pela equação (16) pode-se deduzir que os materiais diferenciados com razão maior que 0,1967 terão f positivo, enquanto que serão negativos os de razão menor que este valor médio admitido para os condritos. O outro parâmetro e mais popular é conhecido como ϵ_{Nd} , e é relativo à razão ${}^{143}Nd/{}^{144}Nd$ comparada com a da CHUR e expresso conforme a equação (17).

$$\epsilon_{Nd(t)} = ({}^{143}Nd/{}^{144}Nd)_{am(t)} - ({}^{143}Nd/{}^{144}Nd)_{CHUR(t)} / ({}^{143}Nd/{}^{144}Nd)_{CHUR(t)} \quad (17)$$

A expressão acima, mostra que o parâmetro ϵ_{Nd} de uma determinada amostra varia em função do tempo, ou seja, desde zero até um valor positivo máximo, ou negativo mínimo no tempo zero até hoje (ϵ_{Nd} (0) neste caso), conforme a razão apresentada hoje seja maior ou menor que 0,512638, conforme aparece ilustrado na Figura 3.5.

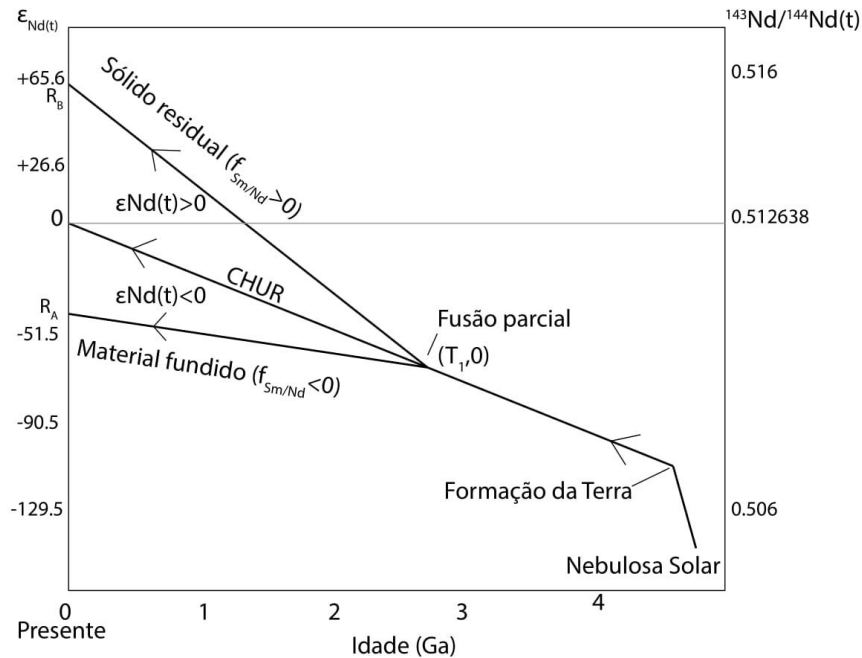


Figure 3.5: Evolução da razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ para CHUR e Terra desde 4,6 Ga, quando se condensou de uma nebulosa solar primitiva. Uma rocha granítica diferenciada a T1 com razão $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ menor que material condrítico evoluiria isotopicamente com velocidade menor atingindo R_A , enquanto uma de razão maior que 0,1967 atingiria um ponto acima de 0,512638, ou R_B , como aparece ilustrado. Modificado de Vergara *et al.* 1998.

3.2.5- Idades T_{CHUR} e T_{DM}

Em materiais terrestres, isócronas Sm-Nd têm apresentado invariavelmente idades maiores, ou, quando muito, concordantes com as obtidas por outras metodologias. Este fato levou a interpretação de que as idades Sm-Nd remetem a época em que o material se diferenciou do manto (*e.g.* DePaolo 1981; Hofmann *et al.* 1986), podendo ser um manto primitivo (CHUR) ou um manto empobrecido nos elementos litófilos leves (*Depleted Mantle*, ou abreviadamente, DM). No primeiro caso a idade modelo pode ser identificada como T_{CHUR} , enquanto no segundo caso como idade modelo T_{DM} . Além destas idades modelo pode-se indicar uma terceira definida por O’Nions *et al.* (1983) como T_{CR} , em que se assume que a rocha, sedimentos clásticos no caso, teve uma residência crustal após a sua derivação a partir de uma fonte mantélica.

A idade modelo T_{CHUR} , proposta por DePaolo & Wasserburg (1976), assume que a rocha se derivou do manto, considerado um reservatório uniforme e, onde a razão Sm/Nd seria a mesma da média dos meteoritos condríticos. Ao assumir tal hipótese, a idade modelo T_{CHUR} de derivação indicaria o momento em que a razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ da rocha era igual à média dos condritos ou CHUR. Matematicamente, T_{CHUR} pode ser obtida resolvendo-se um sistema representado pela (15), que permite calcular a razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ do CHUR em qualquer tempo t no passado, e a correspondente razão na rocha. As duas equações seriam respectivamente:

$$({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}(t) = ({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{hojeCHUR}} - ({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{hojeCHUR}} (e^{\lambda t} - 1)$$

$$({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{rocha}}(t) = ({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{hoje rocha}} - ({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{hoje rocha}} (e^{\lambda t} - 1)$$

Igualando as razões a idade T_{CHUR} obtida é igual a

$$T_{\text{CHUR}} = 1/\lambda \ln(1 + (({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{hojeCHUR}} - ({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{hoje rocha}}) / (({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{hojeCHUR}} - ({}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{hoje rocha}})) \quad (18)$$

Num processo de diferenciação manto-crosta, o material crustal é mais enriquecido no elemento Nd do que em Sm, ou seja, a razão ${}^{147}\text{Sm}/{}^{144}\text{Nd}$ é menor que 0.1967, sendo em geral da ordem de 0.115, enquanto o magma mantélico residual pode ser tão alto quanto 0.280, caso em que o valor de Sm/Nd seria de 0.42.

A idade modelo do CHUR (T_{CHUR}) pode ser determinada também graficamente, interceptando a reta de evolução da amostra com a correspondente do reservatório condritico. Semelhantemente, corresponde a interseção da reta de variação de ϵNd da rocha em função do tempo com o próprio CHUR.

A idade T_{CHUR} fornece o tempo em que a razão ${}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}$ foi idêntica com a do reservatório mantélico do qual se formou a rocha diferenciada. Ao se aplicar o conceito de idade modelo CHUR (T_{CHUR}), as amostras da crosta originadas do manto empobrecido (DM) não forneceriam uma idade real de formação da crosta. Assumindo que a crosta terrestre teria sido formada a partir do manto empobrecido em ETR leves (Allègre & Ben Othman 1980; DePaolo 1981), um parâmetro Sm/Nd mais representativo para o manto empobrecido deve ser aplicado no lugar do CHUR. A idade modelo mais razoável, no caso, deverá ser calculada em relação à possível curva de evolução DM. Uma das possíveis curvas é a sugerida por Ben Othman *et al.* (1984) onde a evolução da razão isotópica (${}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}$) para T_{DM} não é linear, mas, quadrática e da forma:

$$({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{t_{\text{DM}}} = At^2 + Bt + C \quad (19)$$

Resolvendo um sistema de equações propostas por DePaolo *et al.* (1991) em termos de DM e R (rocha) obtém-se a idade modelo T_{DM} :

$$T_{\text{DM}}(\text{G.a}) = (f_{\text{Sm/Nd}} \times Q_{\text{Nd}-3}) / 0,5 - ((f_{\text{Sm/Nd}} \times Q_{\text{Nd}-3}) \times (8,5 - \epsilon_{\text{Nd}}^{\text{R}}(0)))^{1/2} / 0,5 \quad (20)$$

A determinação das idades de residência crustal (T_{CR}) baseiam-se na aplicação do conceito de idades modelo em amostras da crosta continental, em especial rochas de origem sedimentar. No caso de rochas ígneas e meta-ígneas, as idades modelo T_{DM} constituem-se numa boa estimativa de formação da crosta, enquanto para os sedimentos as idades T_{CR} seriam boas aproximações segundo O'Nions *et al.* (1983), visto que os fracionamentos na razão Sm/Nd por processos de intemperismo, erosão e transporte seriam mínimos.

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

Tal abordagem pode ser válida desde que material fonte ou original seja único, o que não é verdadeiro na maioria dos casos. Na verdade, as idades modelo T_{CR} calculadas em sedimentos são meras estimativas. A crosta continental tem-se formado como um produto de processos petrológicos que refletem a evolução tectônica, térmica e química da Terra. As propriedades da crosta continental são um dos escassos monitores disponíveis para a evolução da Terra nos 4,5 Ga de sua história. As mudanças na composição química são de interesse na medida em que podem evidenciar os processos geológicos experimentados por ela. Devido às dificuldades na obtenção de amostras representativas da crosta, vários estudos têm assumido como representativa a média de grandes extensões de rocha continental antiga versus rocha continental jovem, obrigando amostragem de grandes volumes de rocha (Vergara *et al.* 1998).

3.3- SISTEMA ISOTÓPICO Rb-Sr

A apatita não contém concentrações significativas de Rb na estrutura mineral e por isso é improvável obtenção de uma idade por este sistema, porém esta característica à torna um poderoso indicador petrogenético. Na apatita não existe crescimento radiogênico de ^{87}Sr e, portanto, as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ estão relacionadas a seu ambiente de cristalização. Porém é necessário entender o funcionamento do sistema Rb-Sr para interpretação dessas razões, portanto será feita uma breve revisão deste sistema.

3.3.1- Introdução

O Rb substituí o K em minerais como moscovita, biotita, flogopita, lepidolita, feldspato potássico e em alguns minerais de argila e evaporita (a apatita preferencialmente não incorpora Rb). Dentre os isótopos de rubídio o ^{85}Rb é o único estável e representa mais de 70% da abundância do elemento, já o ^{87}Rb o único radioativo ainda não extinto e que decai para o ^{87}Sr com meia-vida muito longa de 48.8 Ga. O estrôncio possui quatro isótopos estáveis (^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{88}Sr e ^{87}Sr) e substitui o Ca em minerais como plagioclásio, apatita e calcita. Ambos os elementos são incompatíveis em magmas silicáticos nos estágios iniciais de cristalização fracionada, o Rb, no entanto, mais fortemente. Dessa forma, a razão Rb/Sr tende a aumentar com o grau de diferenciação, portanto, são altas por exemplo em pegmatitos, enquanto as menores proporções são encontradas, em carbonatitos e rochas plutônicas ricas em Ca. O Sr também é mais propenso ao intemperismo do que Rb (Faure & Mensing, 2005), mas ambos (Rb e Sr) começam a difundir na estrutura cristalina dos minerais com incremento modesto de temperatura (100-200 ° C). Além disso, ^{87}Sr radiogênico tem carga e raio iônico diferente do ^{87}Rb , fragilizando a estrutura cristalina das fases minerais. Como consequência, as concentrações de Sr, Rb e especialmente do ^{87}Sr podem se equilibrar entre os minerais da rocha. O sistema Rb-Sr dos minerais é reiniciado, mas concentrações Rb e Sr e razões isotópicas total da rocha permanecem constantes. O Rb e Sr são ambos elementos móveis e, se presente, o transporte de fluidos

pode fazer com que eles percorram longas distâncias também entre unidades de rocha (Faure & Mensing, 2005).

3.3.2- Evolução do Rb-Sr

Na evolução das razões dos isótopos de Rb e Sr ocorreu um significativo fracionamento durante a separação crosta/manto na terra primitiva e elementos incompatíveis como o Rb gerados em fusões basálticas foram incorporados em resíduos silicáticos (crosta continental). A crosta continental então desenvolveu razões Rb/Sr mais altas que o manto superior e dessa forma a quantificação atual do ^{87}Sr depende do conteúdo inicial e a quantidade de Sr gerado pelo ^{87}Rb ao longo do tempo. O conteúdo de ^{87}Sr é mais alto em rochas continentais antigas e mais baixo em rochas mantélicas ou derivadas (basaltos), portanto essas razões são características de cada tipo de rocha.

Como o espectrômetro de massa não é capaz de medir concentrações absolutas de espécies de isótopos individuais, a abundância de ambos os isótopos-pai e filho é expresso em relação a um isótopo, cujo abundância não muda com o tempo, no caso é escolhido o ^{86}Sr . Em cálculos de idade são necessárias duas razões isotópicas, $R = \text{pai/estável } (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})$ e $I = \text{filho / estável } (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})$. Enquanto que a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ é medida diretamente no espectrômetro de massa, o $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ deve ser calculada a partir de concentrações obtidas, por exemplo, por diluição isotópica, ICP ou XRFO.

A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de rochas de origem continentais depende da concentração Rb/Sr, idade e histórico geológico. Enquanto que em sedimentos marinhos as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ refletiram sua composição na água no tempo de formação mais incrementos provenientes por exemplo do intemperismo de rochas continentais e/ou hidrotermalismo. Estudos ainda o permitem refinar a curva existente (Fig.3.6), para ser usada como um método preciso de datação em materiais terrestre (cronorelação).

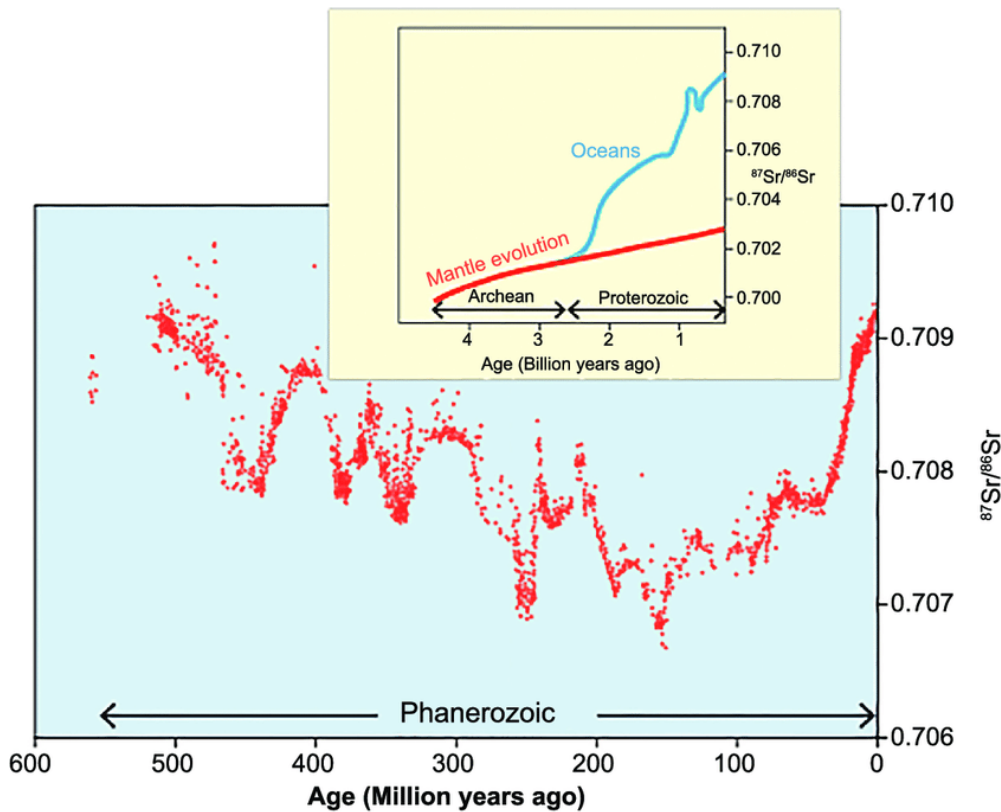


Figure 3.6: Evolução das razões isotópicas de Sr em sedimentos durante o Fanerozóico em vermelho (Veizer *et al.*, 1999). E destacado internamente a evolução isotópica de Sr no manto terrestre e oceanos (Faure 1986). Fonte: Satish-Kumar (2015)

Fundamentalmente sedimentos terrígenos marinhos são produtos do intemperismo de rochas continentais que têm uma ampla gama de razões isotópicas de Sr. As razões isotópicas radiogênicas dos sedimentos de águas profundas refletem as composições de suas fontes continentais, e, portanto, as composições isotópicas de Sr de sedimentos terrígenos, fornecendo uma maneira de rastrear mudanças na fonte (*e.g.* Krom *et al.* 1999; Aberg 1995). Por motivo similar tem sido aplicada em arqueologia, porém para rastrear a fonte da matéria-prima para confecção de ferramentas e porcelanatos ou até mesmo o percurso de migração do homem nos últimos 100 mil anos (*e.g.* Curran *et al.* 2001, Hodell *et al.* 2004). Na apatita, como o conteúdo de Rb é insignificante, não haverá crescimento radiogênico de ^{87}Sr no cristal após o fechamento do sistema e remeterá a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da fonte, caso não seja afetada por algum processo de reequilíbrio isotópico.

3.4- APATITAS EMPREGADAS COMO MATERIAIS DE REFERÊNCIA

A Tabela 3.1 apresenta um resumo das principais propriedades, das apatitas estudadas, propostas ou consideradas como materiais de referência para o método U-Pb em LA-ICP-MS. Cada apatita de MR é discutida individualmente a seguir.

3.4.1- Durango

Trata-se de uma fluorapatita de coloração verde-amarela que é encontrada dentro da mina de Cerro de Mercado, na periferia norte da cidade de Durango, México. A mineralização está associada a pequenas intrusões félsicas ao longo da margem sul da caldeira dos Chupaderos. Esta apatita é amplamente utilizada como material de referência para EMPA na determinação da porcentagem de íons de Cl e F, na geocronologia U-Pb por La-ICP-MS (Thomson *et al.* 2009; Thomson *et al.* 2012; Cochrane *et al.* 2014), SIMS (Li *et al.* 2012) e é também recomendada pela Subcomissão de Geocronologia no método de traço-fissão para termocronologia (*e.g.* Gallagher *et al.* 1998, Hasebe *et al.* 2004, Chew & Donelick 2012.). As idades dos ignimbritos mineralizados em apatita, produziram uma idade média de $31,51 \pm 0,10$ Ma (n=3) para as unidades inferiores e $31,34 \pm 0,08$ (n=3) M.a para superiores, obtendo-se idade de referência de $31,44 \pm 0,18$ Ma (2σ) para a formação do depósito e considerada a idade da apatita de Durango (McDowell *et al.* 2005). Essa idade tem sido reproduzida em apatita pelo método U-Pb em LA-ICP-MS (Thomson *et al.* 2009, Thomson *et al.* 2012; Zhou *et al.* 2012, Chew *et al.* 2011; Chew *et al.* 2014; Cochrane *et al.* 2014). Porém, esta idade relativamente jovem de Durango comparada as cadeias de decaimento, faz com que as idades $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ e conseqüentemente $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ sejam discordantes, efeito do desequilíbrio secular.

A composição isotópica de voláteis F, Cl, Br, S, C de Durango são bem caracterizados (Marks *et al.* 2012). Recentes aplicações para o LA-ICP-MS incluem sua caracterização como possível material de referência para traçadores de Nd e Sr (Foster & Vance 2006; Fisher *et al.* 2011; Yang *et al.* 2014). McFarlane & McCulloch (2008) obtiveram uma razão média $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de $0,70629 \pm 0,00002$ (2σ) pelo método TIMS e um valor médio de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de $0,70638 \pm 0,00013$ (2σ , n = 8) por LA-MC-ICP-MS, demonstrando boa concordância entre os métodos. Hou *et al.* (2013) obtiveram uma razão média $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de $0,70629 \pm 0,00009$ (2σ , n = 27) também por LA-ICP-MS, confirmando estes valores. Foster & Vance (2006) utilizando MC-ICP-MS no método de solução, relataram uma razão média das razões $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de $0,512483 \pm 0,000004$ (2σ , n = 4) e para $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ de $0,0867 \pm 0,0001$ (2σ , n = 4) com base na análise de quatro fragmentos. Yang *et al.* (2014) analisou 10 fragmentos de um cristal em MC-ICP-MS no método de solução, obtendo uma média de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de $0,512493 \pm 0,000021$ (2σ , n = 11). A proporção $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ apresentou um valor médio de $0,0881 \pm 0,0011$ (2σ , n = 9) e razão média $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de $0,348405 \pm 0,000029$ (2σ , n = 191) e o valor de ϵNd (t) correspondente resultou em $-2,40 \pm 0,44$ (2σ).

Tabela 3.1: Síntese de dados geoquímicos de apatitas estudadas ou propostas como material de referências para análises in situ U-Pb e Sm-Nd para LA-ICP-MS.

Apatita	U (ppm)	Th (ppm)	Pb (ppm)	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U(Ma)	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U(Ma)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb(Ma)	Idade adotada(Ma)/ Método
Durango	11-20 (3)	151-320 (3)	1 (3)	-	-	-	31,44±0,18 (8); ⁴⁰ Ar- ³⁹ Ar feldspato
Madagascar 1	19 (3)	660 (3)	29 (16)	485±2.3 (12)	492.7±20.52 (12)	531.0±23.3 (12)	485±2,3 (12); ²⁰⁶ Pb / ²³⁸ U apatita; ID-TIMS
Madagascar 2	47,2 (3)	122 (3)	3,2 (3)	474 ±1.1 (12)	478.2± 8.2 (12)	491±48.1 (12)	474 ± 1,1 (12); ²⁰⁶ Pb / ²³⁸ U apatita; ID-TIMS
Emerald lake	0,2-3,6 (1)	62-150 (1)	65 (3)	-	-	-	92,2±0,9 (4); U-Pb concórdia titanita ; ID-TIMS
Kovdor	3.2 (7)	11. (7)	5.98 (3)	380,6±2,6 (1)	388,3±28,8 (1)	-	380,6±2,6 (1);isocróna Pb/U calcita-apatita; MC-ICP-MS
Mud Tank	12 (3)	38 (3)	4,43 (3)	-	523,51±2,09 Ma (MSWD=2,1)* (11)	-	457,2 ± 1,47 (11); ²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U apatita; LA-ICP-MS
Maclure Mountain	92 (2)	722 (2)	96,1 (3)	-	-	-	523,51±2,09 (11); ²⁰⁷ Pb / ²³⁵ U apatita; ID-TIMS
Otter Lake	61,4 (5)	111,4 (5)	17,6 (3)	-	-	-	913±7 (2); ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb apatita; ID-MC-ICP-MS
Slyudyanka	15 (13)	121 (13)	4,2 (13)	-	-	-	471±2 (10); U-Pb concórdia zircão ; SHRIMP
401	529,8±1,0 (12)	530,1±1,4 (12)	530,7±6,2 (12)	530,3±1,5 (13); ²⁰⁶ Pb / ²³⁸ U apatita; ID-MC-ICP-MS			

Apatita	Sr (ppm)	Nd(ppm)	Sm(ppm)	⁸⁷ Sr / ⁸⁶ Sr	¹⁴³ Nd / ¹⁴⁴ Nd	¹⁴⁷ Sm / ¹⁴⁴ Nd	εNd	Método
Durango	475 (9)	1.514 (14)	207 (14)	0,70629 ± 02 (9)	0,512483 ± 04 (6)	0,0867 ± 07 (6)	-2,59 ± 0,08 (6)	ID-MC-ICP-MS
Madagascar 1	1.650 (14)	1.290 (14)	173 (14)	0,71180 ± 03 (14)	0,511348 ± 16 (14)	0,0818 ± 50 (14)	-18,1 ± 0,30 (14)	ID-MC-ICP-MS
Madagascar 2	-	-	-	-	-	-	-	-
Emerald lake	-	-	-	-	-	-	-	-
Kovdor	-	-	-	-	-	-	-	-
Mud Tank	2.681 (14)	550 (14)	93 (14)	0,070301 ±03 (14)	0,512385 ± 13 (14)	0,1005 ± (14)	+0,76 ± 0,16 (14)	ID-MC-ICP-MS
Maclure Mountain	3.422 (14)	843 (14)	102 (14)	0,70369 ± 02 (14)	0,512282 ± 11 (14)	0,0712 ± 80 (14)	+1,46 ± 0,17 (14)	ID-MC-ICP-MS
Otter Lake	1.668 (14)	3.205 (14)	445 (14)	0,70419 ± 03 (14)	0,511940 ± 10 (14)	0,0824 ± 40 (14)	-0,27 ± 0,18 (14)	ID-MC-ICP-MS
Slyudyanka	1.231 (14)	-	-	0,70768 ± 03 (14)	-	-	-	ID-MC-ICP-MS
401	-	-	-	-	-	-	-	-

Amelin & Zaitsev (2002), (2) Barfod *et al.* (2005), (3) Chew *et al.*(2011), (4) Coulson *et al.* (2002), (5) Dempster *et al.*(2003), (6) Foster & Vance (2006), (7) Green *et al.* (2006), (8) McDowell *et al.* (2005), (9) McFarlane & McCulloch (2008), (10) Salnikova *et al.* (1998), (11) Schroene & Bowring (2006), (12)Thompson *et al.*(2012), (13) Thomson *et al.* (2016), (14) Yang *et al.* (2014)

3.4.2- Madagascar

A apatita de Madagascar pode ser considerada o principal material de referência no método de datação U-Pb por LA-ICP-MS. Thomson *et al.* (2009) obteve idade média $^{208}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ de $485 \pm 2,3$ (2σ) para o cristal intitulado MAD1 e idade de $474 \pm 1,1$ (2σ) para o cristal MAD2, por meio de 10 fragmentos de cada cristal analisados pelo método ID-TIMS. O autor verificou ainda boa homogeneidade de idade dos cristais por LA-ICP-MS. Os dados no espaço concórdia exibiram ligeira discordância (cerca de 1%), provavelmente refletindo que a correção Pb_c é dependente do modelo comum de evolução de chumbo de Stacey & Kramers (1975) e não o valor verdadeiro. Devido sua ótima homogeneidade foi utilizada no estudo de derivação instrumental e fracionamento induzido pelo laser durante a ablação em datações U-Pb e efeito Matriz por LA-ICP-MS (Thomson *et al.* 2012; Thomson *et al.* 2016) e é utilizada como material de referência primário em diversos estudos.

Yang *et al.* (2014) obtiveram concentrações de Sr, Nd e Sm próximas a 1.650, 1.290 e 173 ppm, respectivamente. A análise dos REE por LA-ICP-MS indicou enriquecimento em LREE, com uma fraca anomalia de Eu negativa. As análises por LA-MC-ICP-MS de Yang *et al.* (2014) resultaram em razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ que variaram de $0,71177 \pm 0,0009$ (2σ , $n = 26$) até $0,71186 \pm 0,00014$ (2σ , $n = 20$) com um valor médio de $0,71180 \pm 0,00011$ (2σ , $n = 112$), consistente com o valor médio de $0,711798 \pm 0,000026$ (2σ , $n = 8$) obtido por MC-ICP-MS. Yang *et al.* (2014) também utilizou o método MC-ICP-MS no modo solução como forma de validação dos resultados por LA-MC-ICP-MS, resultando numa razão média de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de $0,511348 \pm 0,000016$ (2σ , $n = 8$) e $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ de $0,0818 \pm 0,0005$ (2σ , $n = 5$). O valor de ϵNd (t) correspondente foi igual a $-18,1 \pm 0,3$ (2σ , $n = 5$).

3.4.3- Emerald Lake

Coulson *et al.* (2002) apresentaram um detalhado estudo petrológico e químico do plutão Emerald Lake do Cretáceo, que aflora no norte da Cordilheira Canadense no território de Yukon. A apatita é um mineral acessório no sienito, monzonito e granito. A idade mais antiga nessas rochas é de $94,5 \pm 0,2$ Ma obtida pelo método U-Pb em zircão oriundo de um sienito, enquanto que a idade mais jovem é de $92,2 \pm 0,9$ Ma em titanita oriunda de um granito. A idade da titanita de $92,2 \pm 0,9$ Ma foi adotada para a apatita de Emerald Lake por Chew *et al.* (2011). Um fragmento da apatita do Emerald Lake, bem caracterizada e com idade de $92,5 \pm 3,3$ Ma (Chew *et al.* 2011), foi usado como um padrão secundário na datação U-Pb em LA-ICP-MS por Chen *et al.* (2013), repetidas análises deste fragmento ($n = 30$), produziram uma idade ^{207}Pb corrigida de $92,6 \pm 1,8$ Ma.

3.4.4- Kovdor

O maciço de Kovdor é parte da Província Alcalina de Kola do Paleozóico, que consiste em mais de vinte e quatro complexos intrusivos de idade Devoniana (Kramm *et al.* 1993). Trata-se de um complexo

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

ultrabásico-alcálico, economicamente importante, que exibe vasta gama composicional de rochas magmáticas. Os foscoritos e carbonatitos do complexo foram objeto de um estudo geocronológico detalhado usando várias técnicas isotópicas (U-Pb, Th-Pb e Rb-Sr) em várias fases minerais (badeleíta, zircão, apatita, flogopita) por Amelin & Zaitsev (2002). Nas apatitas de foscorito e três carbonatitos, os teores de U e Th variaram de 0,2 a 3,6 ppm e 62 a 150 ppm, respectivamente. Belousova *et al.* (2002) ainda descreveu espécies com concentração anômala de Th acima 2000 ppm. Amelin & Zaitsev (2002) obtiveram a idade de $380,6 \pm 2,6$ Ma (MSWD = 38) por isócrona Pb/U total, enquanto que uma regressão das análises de apatita produziu uma isócrona Pb / U total de $377,5 \pm 3,5$ Ma (MSWD = 27), que é a idade de referência adotada por Chew *et al.* (2011). Devido provavelmente ao conteúdo muito baixo de U esta apatita não tem sido utilizada como MR de datações U-Pb por LA-ICP-MS

3.4.5- Mud Tank

O carbonatito Mud Tank, no norte da Austrália, é amplamente utilizado como fonte de zircão para material de referência. Idades concordantes de U-Pb em zircão de 732 ± 5 Ma e idade isocrônica Rb-Sr de rocha total igual a 735 ± 75 Ma foram relatadas por Black & Gulson (1978). Enquanto idades Rb-Sr de biotita foram mais jovens, entre 319 e 349 Ma, interpretadas como sobreposição de idades durante a Orogenia Alice Springs (Haines *et al.* 2001). A idade de traço-fissão em apatita de 298 ± 23 Ma é ligeiramente mais jovem do que as idades de Rb-Sr de biotita, sugerindo um arrefecimento pós-orogênico rápido (Green *et al.* 2006). A idade adotada por Chew *et al.* (2011) e Thomson *et al.* (2012) da apatita de Mud Tank, foi a idade de biotita mais antiga (349 Ma) do estudo de Haines *et al.* (2001).

Yang *et al.* (2014) em uma análise por LA-MC-ICP-MS obteve uma razão $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ de $0,70302 \pm 0,00008$ (2SD, n = 15) (Tabela 2), que é consistente com o valor médio pelo método solução de $0,70301 \pm 0,00003$ (2SD) de fragmentos de cinco cristais selecionados aleatoriamente. A razão média $^{143}\text{Nd} / ^{144}\text{Nd}$ da apatita de Mud Tank foi igual a $0,512361 \pm 0,000111$ (2σ , n = 15) ao longo de uma sessão de LA-MC-ICP-MS, enquanto que a razão média de $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ foi de $0,1012 \pm 0,0004$ (2σ , n = 15). Adicionalmente, os fragmentos produziram uma razão média de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de $0,512385 \pm 0,000013$ (2σ , n = 5) e um valor médio de $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ de $0,1005 \pm 0,0016$ (2σ , n = 5). O valor correspondente ϵNd (t) para apatita de Mud Tank foi igual a $+0,76 \pm 0,16$ (2σ , n = 5), que está dentro da incerteza do valor LA-MC-ICP-MS de $+0,25 \pm 2,15$ (2σ , n = 15).

3.4.6- McClure Mountain

O sienito cambriano McClure Mountain no Colorado é a fonte do amplamente utilizado material de referência MMhb (hornblenda utilizada para o método $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$). MMhb tem idades relatadas de $520,4 \pm 3,4$ Ma (K-Ar, Samson & Alexander, 1987), $523,1 \pm 5,2$ Ma e $523,3 \pm 1,8$ Ma (fusão total $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$, Renne

et al., 1998 e Spell & McDougall 2003, respectivamente). Este sienito contém também inúmeros minerais acessórios, cuja sistemática U-Pb foi examinada em detalhe por Schoene & Bowring (2006) utilizando o método ID-TIMS. As razões U/Pb inter e intragrão obtidas por Thomson *et al.* (2012) foram muito consistentes apesar das concentrações variáveis de U de grãos individuais, produzindo idades concordantes uma vez corrigidas para Pb_c utilizando o modelo de Stacey & Kramers (1975). As concentrações variáveis de U, portanto, de $^{238}U/^{204}Pb$ entre grãos permitiram Thomson *et al.* (2012) a produção de uma isócrona bem definida que não se baseou em uma correção de Pb_c . A composição inicial de $^{206}Pb/^{204}Pb$ obtida a partir desta isócrona foi de $19,9 \pm 3,3$. Schoene & Bowring (2006) pelo método TIMS em 10 fragmentos de zircão da mesma pedreira que produziu o padrão MMhb obtiveram uma idade média ponderada de $523,98 \pm 0,12$ Ma (MSWD = 1,4) para razões $^{207}Pb/^{235}U$. Apatita da mesma rocha que o zircão, produziu idades de $523,51 \pm 1,47$ para $^{207}Pb / ^{235}U$ corrigidos para Pb_c utilizando-se uma abordagem de isócronas Pb-U total 3D (Schoene e Bowring, 2006). A apatita McClureMountain foi utilizada posteriormente como um padrão U-Pb na datação de apatitas por LA-ICP-MS por Thomson *et al.* (2012) e Chew *et al.* (2014).

As razões Nd e Sr também foram investigados por LA-MC-ICP-MS (Yang *et al.* 2014) e sugerida como homogêneas para as análises isotópicas *in situ*. Nestas sessões foi obtida a razão média $^{87}Sr/^{86}Sr$ de $0,70371 \pm 7$ (2σ , $n = 13$), que foi consistente com o método de solução no MC-ICP-MS, com valor de $0,70369 \pm 0,00002$ (2σ , $n = 5$). As razões médias de $^{84}Sr/^{86}Sr$ e $^{84}Sr/^{88}Sr$ obtidas foram $0,0563 \pm 0,0004$ (2σ , $n = 13$) e $0,00673 \pm 0,00005$ (2σ , $n = 15$), respectivamente, concordando com os valores recomendados de 0,0565 e 0,00675 (*e.g.* Bizzarro *et al.* 2003, Ramos *et al.* 2004, Woodhead *et al.* 2005, Yang *et al.* 2011, 2014). A proporção média de $^{143}Nd / ^{144}Nd$ foi de $0,512246 \pm 0,000080$ (2σ , $n = 15$) ao longo de uma sessão de LA-MC-ICP-MS, enquanto a média de $^{147}Sm/^{144}Nd$ foi igual a $0,0696 \pm 0,0072$ (2σ , $n = 15$) e a razão $^{145}Nd/^{144}Nd$ de $0,348394 \pm 0,000043$ (2σ , $n = 15$). Adicionalmente, foram selecionadas aleatoriamente cinco fragmentos derivados de grãos da apatita da montanha de McClure para análise de solução, proporcionando uma razão média de $^{143}Nd/^{144}Nd$ de $0,512282 \pm 0,000011$ (2σ , $n = 5$) e uma média de $^{147}Sm/^{144}Nd$ de $0,0712 \pm 0,0008$ (2σ , $n = 5$). O correspondente valor de $\epsilon Nd(t)$ calculado foi de $+1,46 \pm 0,17$ (2σ , $n = 5$), o que está dentro da incerteza do valor de ablação a laser de $+0,86 \pm 1,62$ (2σ , $n = 15$). A apatita de McClure parece apresentar uma dispersão relativamente grande nas proporções $^{143}Nd/^{144}Nd$ enquanto tem uma composição isotópica Sr relativamente homogênea. As estimativas de concentração de Sr, Sm e Nd por LA-ICP-MS de Yang *et al.* (2014) foram igual a 3.422, 102 e 843 ppm, respectivamente. Apatita de McClure exibiu enriquecimento de LREE e uma ligeira anomalia de Eu positiva.

3.4.7- Otter lake

A área de Otter Lake situa-se na região da cidade de Québec no Canadá, ao norte do domínio de Bancroft dentro da província de Grenville. As rochas da área do Otter Lake compreendem mármore, gnaisses, anfíbolitos e skarns que sofreram metamorfismo de fácies anfíbolito-superior, temperaturas de 650

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

a 700 ° C e pressões de 6,5 a 7 kbar durante Orogenia Grenville (Kretz *et al.* 1999). Barfod *et al.* (2005) dataram apatitas da mina de Yates na região de Otter Lake utilizando métodos de lixiviação *step by step*, para avaliação de composição isotópica Lu-Hf e Pb-Pb. Três fragmentos da apatita de um único cristal produziram uma isócrona de Lu-Hf de idade igual a 1.042 ± 16 Ma (MSWD = 1.0). Combinando análises da apatita e uma titanita da mesma área, obteve-se idade mais precisa Lu-Hf de 1.031 ± 06 Ma (MSWD = 1.7). Após cinco etapas de lixiviação com HBr e uma dissolução em massa de um fragmento do mesmo cristal, foi obtida uma isócrona no espaço $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ com idade de 913 ± 7 Ma (MSWD = 0,24), que foi adotada como idade de referência por Chew *et al.* (2011). As estimativas de concentração de Pb, Th e U por LA-ICP-MS foram iguais a 74, 722 e 92 ppm, respectivamente (Barfod *et al.* 2005). Thompson *et al.* (2016) utilizando resultados auto-normalizados de apatitas de Otter Lake (MSWD=2,0, n = 447) indicaram que esta apatita pode não ser homogênea para o sistema U-Pb na escala de amostragem do laser. É concebível que os desvios de idade observados neste estudo são em parte um artifício de calibração inadequada. Yang *et al.* (2014), obteve as estimativas de concentração de Sr, Sm e Nd por LA-ICP-MS de 1.668, 445 e 3.205 ppm respectivamente.

Yang *et al.* (2014) utilizando LA-MC-ICP-MS produziu razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ com um valor médio de $0,70421 \pm 0,00012$ (2σ , n = 117), consistente com o valor médio TIMS e solução MC-ICP-MS de $0,704188 \pm 0,000027$ (2σ , n = 7). As razões médias de $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ de $0,0566 \pm 0,0010$ (2σ , n = 117) e $0,00676 \pm 0,000011$ (2σ , n = 117) concordaram bem com os valores recomendados de 0,0565 e 0,00675 (Bizzarro *et al.* 2003; Ramos *et al.* 2004, Woodhead *et al.* 2005, Yang *et al.* 2011). Os dados $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ da apatita de Otter Lake obtiveram um valor médio de $0,511942 \pm 0,00045$ (2σ , n = 236), enquanto que a razão $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ resultou em valor médio de $0,0827 \pm 0,0021$ (2σ , n = 236). A razão média $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de $0,348411 \pm 0,000028$ (2σ , n = 236) foi consistente com o valor de referência 0,348415 (Wasserburg *et al.* 1981, Liu *et al.* 2012). Para avaliar a exatidão dos resultados de LA-MC-ICP-MS, sete alíquotas diferentes derivados da fragmentação de um cristal de apatita de Otter Lake foram selecionados aleatoriamente para o modo de solução do MC-ICP-MS, proporcionando uma média de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de $0,511940 \pm 0,00010$ (2σ , n = 7) e uma razão de $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ de $0,0824 \pm 0,004$ (2σ , n = 5), em muito bom acordo com os resultados do LA-ICP-MS. O valor correspondente $\epsilon\text{Nd}(t)$ para apatita de Otter Lake é $-0,27 \pm 0,18$ (2σ , n = 5), que é muito semelhante ao valor de LA-MC-ICP-MS de $-0,25 \pm 0,88$ (2σ , n = 236).

3.4.8- Slyudyanka

O Complexo Slyudyanka é uma seqüência supracrustal de fácies granulíticas que se desenvolveu na costa sudoeste do Lago Baikal. O complexo é dominado por fosforitos metamorfizados que são compostos de 1 a 60% em peso por apatitas (Reznitskii *et al.* 1998). Reznitskii *et al.* (1998) apresentou idades $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em apatita e isócrona de rocha total com valor de 465 ± 3 Ma (MSWD = 5,5) e 456 ± 18

Ma (MSWD = 1,3), respectivamente. Uma associação paragenética flogopita-calcita-apatita também produziu idades Rb-Sr próximas, no valor de 460 ± 7 Ma (Reznitskii *et al.* 1999). Dadas as altas temperaturas de fechamento para o megacristal da apatita Slyudyanka, uma idade de referência de 460 Ma (correspondente ao pico de metamorfismo) é adotada. Dempster *et al.* (2003) relataram valores de concentrações Th de 111 ppm e U de 61,4 ppm. As estimativas de concentração de Sr, Sm e Nd por LA-ICP-MS foram de 1.231, 10 e 53 ppm, respectivamente. A apatita de Slyudyanka é LREE enriquecida com uma ligeira anomalia negativa de Eu. Dado seu baixo conteúdo de REE, apenas as medidas isotópicas de Sr foram realizadas no estudo de Yang *et al.* (2014), para sete sessões analíticas a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ média foi de $0,70769 \pm 0,0015$ (2σ , N = 110). As razões médias de $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ foram $0,0565 \pm 0,0007$ (2σ , n = 110) e $0,00675 \pm 0,0009$ (2σ , n = 110), concordando bem com os valores publicados de 0,0565 e 0,00675 (Bizzarro *et al.* 2003). Adicionalmente, oito fragmentos do cristal de Slyudyanka foram selecionados aleatoriamente para análise por ID-TIMS e solução-MCP-MS. Os resultados ID-TIMS resultaram num valor médio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de $0,707683 \pm 0,000025$ (2σ , n = 11), o que concordou com os dados obtidos utilizando LA-MC-ICP-MS.

3.4.9- 401

Thomson *et al.* (2016) estudou vários megacristais de apatita do Irã, pesando mais de 200 gramas no total. A idade de referência U-Pb para a apatita chamada 401 foi obtida por TIMS, obtendo idade de referência igual a $530 \pm 1,5$ Ma. A apatita 401 foi considerada promissora como padrão de idade U-Pb, dada a sua grande dimensão, baixo Pb_c e homogeneidade inter e intragrão (Thompson *et al.* 2016). No entanto, esta apatita tem concentração relativamente baixa em U e Pb radiogênico, e a sua utilização como padrão de calibração seria dificultada por estatísticas de baixa contagem, sendo mais adequado para utilização como um material de referência secundário.

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

CAPÍTULO 4

ASSESSMENT OF U-Pb DATING AND ISOTOPIC CHEMICAL COMPOSITION OF IPIRÁ APATITE BY LA-MC-ICP-MS

This study presents a chemical and isotope characterization of three “Ipirá” apatite crystals as new reference material for U-Pb apatite dating by *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (LA-ICP-MS). The Ipirá apatite deposits are located at the geotectonic context of Paleoproterozoic Itabuna-Salvador-Curaça belt, associated with syn and post-tectonic intrusions (Transamazonian Orogeny) hosted in calc-silicate rocks of Tanque-Novo-Ipirá Complex. Backscattered Electron (BSE) images, quantitative chemical analysis and Ca, F and P elemental maps of individual apatite crystals show homogenous chemical composition. Ipirá is fluorapatite subspecies (F = 4.5%), poor-REE (<2,000 ppm) and U-rich (47 to 69 ppm). The chondrite-normalized REE diagram displays sublinear patterns, relative enrichment in LREEs ($La_N/Yb_N = 21.31$), negative Eu anomaly ($Eu/Eu^* = 0.56$) and slightly positive Ce anomaly ($Ce/Ce^* = 1.09$). The Ipirá apatite U-Pb ages obtained by Thermal Ionization Mass Spectrometry Isotopic Dissolution (ID-TIMS) show two age groups, the oldest had mean $^{206}Pb/^{238}U$ age of $2,100.0 \pm 4.3$ Ma (2σ) (Ipirá-1) and the youngest had mean $^{206}Pb/^{238}U$ age ranging from $2,065.2 \pm 3.6$ (2σ) (Ipirá-2) to $2,057.4 \pm 1.9$ (2σ) Ma (Ipirá-3). The U-Pb ages corrected for Pb (^{207}Pb) was evaluated by a Multicollector ThermoScientific Neptune Plus (MC)-ICP-MS coupled to ablation system Photonmachines G2 (LA), and successfully reproduced the reference ages of Ipirá crystals and reference materials (Madagascar, Durango, McClure M. and 401 apatite). Ipirá apatite crystals have great $^{206}Pb/^{238}U$ and $^{207}Pb/^{235}U$ age concordance and inter-crystalline ages low variance (2.04%), but only young-generation crystals were considered suitable as U-Pb reference material for LA-ICP-MS. Moreover, Nd isotope analysis by LA-MC-ICP-MS determined mean ratios of $^{143}Nd/^{144}Nd$ of 0.0510900 ± 0.00092 and $^{147}Sm/^{144}Nd$ of 0.0971 ± 0.00030 (2σ ; n=18). The corresponding ϵNd values ranged from -11.2 ± 2.3 to -5.7 ± 1.2 (2σ) and T_{DM} model ages from 2.8 to 3.1 Ga. The Sr isotope analysis by LA-MC-ICP-MS admitted mean $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios ranging from 0.071050 ± 0.000013 (2σ) to 0.71070 ± 0.00015 (2σ).

4.1- INTRODUCTION

Apatite is a group of phosphate minerals with simplified chemical formula $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$ (Pasero *et al.* 2010). The apatite subspecies with predominance of F or OH (fluorapatite and hidroxiapatite) are synonymous of apatite, because Cl predominance (cloroapatite) is rare (Kohn *et al.* 2002). It is a common accessory mineral in igneous rocks, and can even affect the trace element partitionation during a fractional crystallization in silicate melts (Prowatke & Klemme 2006). It is also a common accessory mineral in metamorphic and sedimentary rocks, in the latter can be inherited or secondary.

Applications of apatite in mineralogy, petrology, geochronology, thermochronology, medical geology and material science is consequence of its abundance and variable chemical composition. Apatite structure accepts great range of elements in all sites, but the most changes occurs in trace element concentrations (Kohn *et al.* 2002). The relationship between apatite and host rocks (Belousova *et al.* 2002, Teiber *et al.* 2015) make the apatite a potential tool for tracking sediments and source of magmas, using as the main indicators isotopic composition of Sr (e.g. Bruand *et al.* 2017), O (Joachimski 2006; 2009) and Nd (Rakovan *et al.* 1997; Carter & Foster, 2009; Janots *et al.* 2018).

Due to the substitution of Ca by U in the mineral structure, the apatite exhibits moderate U content (~ 5 to 50 ppm), suitable for U-Pb chronology (Willigers *et al.* 2002). It is found in a wide range of rocks, particularly in evolved granite melts, pegmatites and hydrothermal deposits (Hughes & Rakovan 2002) and would provide crystallization ages of samples that is bare from other more common U-bearing phases as zircon. It is also a common phase in high-grade metamorphic rocks (stable under conditions of epidote-amphibolite-facies). The lower close temperature of U-Pb system compared to zircon, make it an ideal mineral to obtain cooling histories of the metamorphic process (e.g. Barfod *et al.* 2005; Cochrane *et al.* 2014; Henrichs *et al.* 2018).

The U-Pb system of apatite is controlled by Pb diffusion (Watson *et al.* 1985), unlike other metamorphic U-bearing minerals (e.g., monazite) is essentially inert in recrystallization during metamorphism. Accepted closure temperatures (T_c) for Pb diffusion in apatite (450 ~ 500 °C, Cherniak *et al.* 1991) seem to apply to both fast and slow cooling rates. Studies constraining the impact history of the Moon (Norman & Nemchin 2014), stabilization of the old continental shields (e.g. Schoene & Bowring 2007), tectonic exhumation (Schneider *et al.* 2015), rates of magma differentiation and cooling history of large plutonic terrains (e.g., Schoene & Bowring 2010; Schoene *et al.* 2012), have all used apatite as the main U-Pb thermochronometer.

The latest developments in common-Pb (Pbc) corrected U-Pb thermochronology have revolutionized our understanding of the thermal history of geological processes as a function of time. The

method uses the U-Pb system's dual decay ($^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{238}\text{U}$) and the temperature depends on Pb diffusion in accessory phases with well-defined closure temperatures. Among the main U-Pb accessory phases, titanite, apatite, and rutile are the main minerals used to understand the T-dependent history in geological processes.

The recent developments have made LA-ICP-MS the most selected method for date common Pb-rich mineral phases. In LA-ICP-MS technique is documented considerable elemental fractionation during zircon ablation laser in U-Pb analytical sessions (*e.g.* Paton *et al.* 2010) and probable happens with other phases. The consequence of elemental fractionation is high imprecision Pb/U and Pb/Th ratios measured. Systematic variation between LA-ICP-MS and ID-TIMS ages (piling up 3%) in Phanerozoic apatites, has been attributed to elemental fractionation (Thompson *et al.* 2016). The most used approach to correct elemental fractionation in zircon dating involves to characterize U-Pb signal in a reference material of similar chemical composition of samples (Jackson *et al.* 2004). The similar chemical composition is also required because different phases has different time-resolved U-Pb signals, generally treated as “matrix effect” and well characterized for zircon (Black *et al.* 2004). Applying a rastering ablation protocol, the elemental fractionation can be reduced and an external standard used to quantify the total error of analysis (*e.g.* Horstwood *et al.* 2003)

U-Pb geochronology of mineral phases that contain Pb_c (not radiogenic or common), as apatite, commonly requires Pb correction. The assumption of Pb_0 is not necessary in the Isochron and Concordia diagrams but requires a large number of measurements on a cogenetic grains with a large spread in radiogenic Pb_r/Pb_c (Pb_r ; radiogenic lead) (*e.g.* Ludwig 1998). Alternative methods involves correct individual analyses for Pb_0 prior to age calculations (*e.g.*, titanite, Catanzaro & Hanson 1971; feldspar Housh & Bowring 1991; apatite/feldspar Chamberlain & Bowring 2000; 3D isochron of apatite/titanite/feldspar Schoene & Bowring 2006). In this way, the main challenge of apatite dating is have to assume Pb_0 of coexisting mineral phases (that records negligible amount of radiogenic Pb such as feldspar) or, if such phases are absent, Pb_0 can be assumed based on a bulk-Pb evolution model (*e.g.* Stacey & Kramers 1975).

The individual ^{204}Pb correction (the once not radiogenic Pb isotope) not requires concordance assumption of U/Pb* system, but is the least abundant Pb isotope and isobaric interference such as ^{204}Hg can affect the measurements, so is suggested for high-precision techniques (ID-TIMS and MC-ICP-MS *solution mode*)(Gehrels *et al.* 2008). The ^{207}Pb correction is the most applied for apatite dating by LA-ICP-MS (*e.g.* Chew *et al.* 2011, 2014; Zhou *et al.* 2012, Chen & Simonetti 2013; Thompson *et al.* 2016). The ^{208}Pb correction the most used for rutile (*e.g.* Zack *et al.* 2011; Zack & Kooijman 2017), in the mineral-phases Th poor, such rutile, the ^{208}Pb measured can be completely attributed to the Pb_c , but it is considered a different method given the simplification. The ^{207}Pb and ^{208}Pb correction are mathematically similar, and both requires the assumption of a initial concordance of U/Pb* system (Chew *et al.* 2014).

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

4.2- GEOLOGICAL SETTINGS

The apatite samples used to develop this study comes from the Ipirá city, Bahia state, Brazil (Fig 4.1). The area is inserted in the northern portion of the São Francisco craton (Almeida 1977). The deposits are specifically located in the Itabuna - Salvador - Curaça Paleoproterozoic Orogen (OISC) between a NW - SE direction structure with an age over 2.7 Ga (Veiga & Couto 1971).

Apatite deposits were described as irregular veins or pods with a large size range. Some deposits shows later hydrothermal alteration, causing silicification, involving and sometimes recrystallizing apatite crystals, filling and cementing fractures and cavities with cryptocrystalline quartz.

The mineralized pegmatites is probable associated with P-rich intrusions of granitic and syenitic composition (Conceição 1992). These intrusions occurs hosted calc-silicate rocks of the Tanque Novo-Ipirá Complex and show ages of 2.1 Ga in the north of OISC (Conceição 1990) and ages of 1.7 Ga in the southeast (Aillon & Barbosa 1992).

Veiga & Couto (1971) attributed the origin of apatite mineralization to the interaction of two processes: (i) metamorphism of sedimentary calcic-pelitic sequences and (ii) subsequent metassomatism related to intrusions of syenitic/granitic composition. In this process, fluids contribute with P and F while calc-silicate rocks provide Ca and Mg from the carbonates and diopside

The protolith of pegmatoids bodies opened discussions on the model of phosphate mineralization. Oliveira & Sighinolfi (1983) considered two possibilities: i) due to alkaline affinity, abnormal for sedimentary rocks, late crystallization of carbonatite intrusions in alkaline intrusive magmatism and ii) partial melt remobilization of basement rocks. The abundance of graphite, trace element patterns does not exhibit carbonatite affinities and isotopic values of $\delta^{18}\text{O} = +13.87 \pm 1.05$ and $\delta^{13}\text{C} = -0.3 \pm 1.81$ (calcite, Oliveira & Sighinolfi 1983) similar to other pre-Cambrian marine carbonates (e.g. Schidlowski *et al.* 1975) make the second hypothesis more likely.

The K-Ar ages of $1,942 \pm 80$ M.a and $1,984 \pm 80$ M.a, obtained from pegmatoids (biotites and phlogopites) is considered the deposits crystallization age (Oliveira & Sigholffi 1983). Furthermore, the $^{87}\text{Rb} / ^{86}\text{Sr}$ age of 2,165 Ma (calcite-phlogopite) from host rocks, suggested almost contemporary crystallization of intrusions and calc-silicate rocks (Oliveira & Sighinolfi 1983). Geological structures and lithochemical data indicates a strongly fractionated fluid and the associated granites and syenites would represent a a product of a solid + liquid phases or a residual solid fraction (Conceição, 1992).

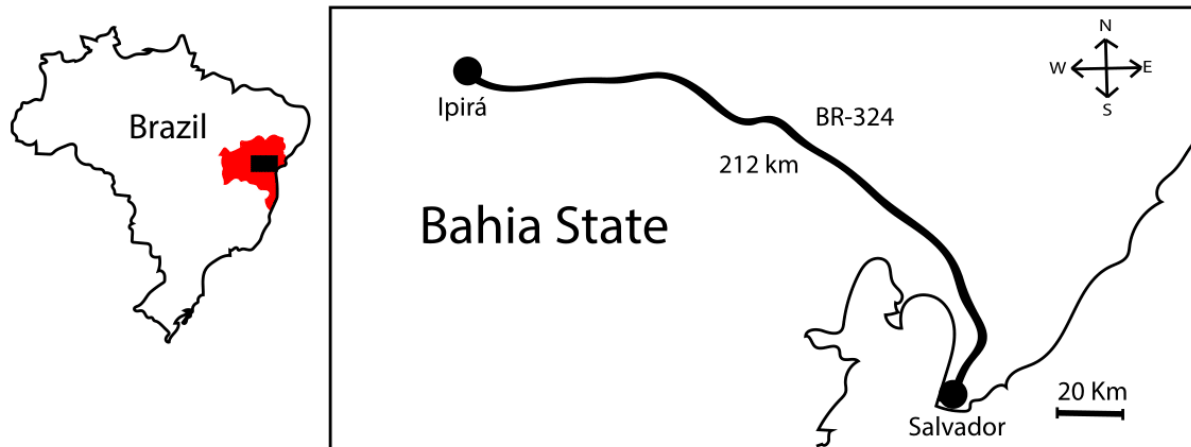


Figure 4.1: Main highways from Salvador capital of Bahia state to Ipirá city.

4.3- METHODOLOGY

4.3.1- Samples

Several apatite crystals from a batch of 100g were evaluated on an optical microprobe to ensure that crystals were selected without inclusions or fractures (Fig 4.1.a). Three randomly selected crystals treated as Ipirá-1, Ipirá-2 and Ipirá-3 were mounted in epoxy resin and polished for a flat surface, then analysed by *BSE imaging*. The disks and crystals were subsequently cut and two fragments of each crystals U-Pb dated by ID-TIMS, to obtain the reference ages. The remaining fragments of Ipirá apatite were embedded in epoxy resin disks with well-known apatites from Madagascar, Durango, 401 and McClure Mountain for in situ analysis (Fig 4.2.b). To monitor ICP/laser elementary fractionation in U-Pb dating by LA-ICP-MS, the reference material must be chemically homogenous. EMPA analysed the chemical composition and elementary mapping of Ca, F and P and LA-Q-ICP-MS analysed the trace elements composition to assess the homogeneity of fragments. Finally, LA- MC-ICP-MS evaluated U-Pb ^{207}Pb corrected dating, Sr and Nd isotopic composition. In addition, one crystal from the same batch was powdered for the structural analyses by X-Ray powder diffraction.

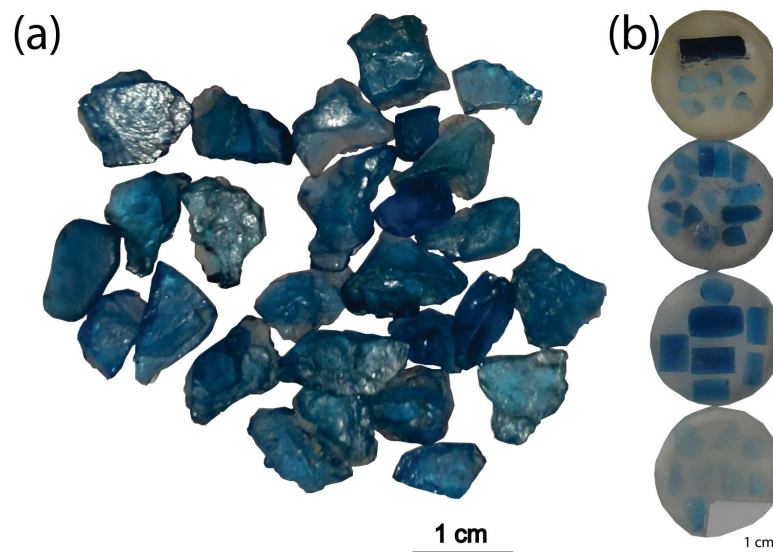


Figure 4.2. (a) Blue Ipirá apatites from batch studied in this work. (b) Epoxy resin discs mounted to *in situ* techniques analysis.

4.3.2- CHEMICAL CHARACTERIZATION

4.3.2.1- Electron Microprobe

The wavelength-dispersive system JEOL JXA-8230 Superprobe equipped with five spectrometers at Laboratorio de Microscopia Eletrônica at the Ouro Preto Federal University (UFOP, Ouro Preto, Brazil) acquired quantitative element measurements, qualitative elementary maps of Ca, P, F and BSE images in order to characterize the homogeneity of chemical composition. The beam conditions were 15 kV energy density, 20 nA current and 5 μm spot size. The acquisition time of peak and background counting was approximately 5s-10s for all elements, except to S (10 - 30 s). The standards inside parentheses were used for calibration of elements: CaO (Fluorapatite), Si (Quartz), F (CaF_2), Al_2O_3 (Corindon), MgO (Olivine), BaO (BaSO_4), FeO (Fe), Cl (Escapolite), SO_3 (PbS), P_2O_5 (Fluorapatite), TiO_2 (Rutile), Cr_2O_3 (Chromite), SrO (Sr-Titanite), CuO (Cu), K_2O (Microcline) and MnO (MnO_2).

4.3.2.2- LA-Q-ICP-MS

Trace elements

The mineral composition was acquired by a laser ablation system LA-Q-ICP-MS (quadrupole laser ablation ICP-MS) Agilent 7700x coupled to a 213 Nd: YAG (New Wave Research UP-213 nm) at the Laboratorio de Geoquímica Ambiental at Universidade Federal de Ouro Preto. The laser was configured with a energy density of 8 J/cm^2 and frequency of 10 Hz, producing spots size with 30 μm . In order to minimize aerosol deposition, helium gas was flushed around the ablation site and mixed downstream of the ablation cell with argon gas. The mass analysis consisted of 20 s of measuring background (laser off) and

40 s of sample measuring (laser on). We used as reference materials NIST-610, NIST-612, HBVO-1 and BCR-2. Data collection determined concentration isotopes of ^{43}Ca , ^{44}Ca , ^{45}Sr , ^{47}Ti , ^{53}Cr , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{69}Ga , ^{85}Rb , ^{86}Sr , ^{89}Y , ^{90}Zr , ^{83}Nb , ^{133}Cs , ^{138}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{153}Eu , ^{159}Tb , ^{160}Gd , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{180}Hf , ^{181}Ta , ^{208}Pb , ^{232}Th and ^{238}U . Measurements of reference material and sample have been alternated to monitor instrumental derivation or elemental fractionation. The data reduction was processed offline using the Glitter software (Griffin *at al.* 2008) and Microsoft Excel 2013 software.

4.3.3- U-Pb Dating

4.3.3.1- ID-TIMS

The ID-TIMS technique was used to determine Ipirá apatite U-Pb reference ages. The fragments were analysed at Jack Satterly Geochronology Laboratory, University of Toronto (Canada). Each fragment was cleaned in HNO_3 and acetone and then transferred to a miniature Teflon pump. During sample addition to the Teflon dissolution capsule, spike mix $^{202-205}\text{Pb}/^{233-235}\text{U}$ (ET2535, Earthtime project) was added. Then fragments dissolved at 200°C for five days using ~ 0.30 ml of HCl and ~ 0.02 ml of 7N HNO_3 , then re-dissolved in ~ 0.15 ml of 3N HCl. Uranium and lead were isolated from apatite solution using anion exchange columns, then deposited from silage gel on degassed filaments (Gerstenberger & Haase 1997). The U-Pb data was collected in pulse counting mode on a VG354 mass spectrometer with a Daly detector. The $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios and ^{230}Th disequilibrium correction assumed Th/U ratio equal 4.2 in the magma for data acquisition. The Pb correction (^{204}Pb) was based on the bulk-earth Pb evolution of Stacey & Kramers. Pb ratios corrected for fractionation and common Pb at the spike. $^{206}\text{Pb}_C$ and $^{207}\text{Pb}_C$ % were calculated as the common Pb percentage of total ^{206}Pb or ^{207}Pb (Blank Pb + initial Pb). $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ corrected in the spike for fractionation and common Pb. Pb/U ratios corrected for fractionation, common Pb in the spike, blank, and initial common Pb. Laboratory Pb isotopic composition was $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 18.221; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 15.612; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 39.360. The constants of decay were those of Jaffey et al. (1971): ^{238}U and ^{235}U are $1.55125 \times 10^{-10}/\text{Ma}$ and $9.8485 \times 10^{-10}/\text{Ma}$. $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ratio of 137.88 used for model age calculations of $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Mass discrimination in the Daly detector was constant and equal 0.05% per mass atomic unit. Using the standard Pb SRM 982, the amplifier gain and Daly detector characteristic were monitored.

4.3.3.2- LA-MC-ICP-MS

The U-Pb isotopic composition of Ipirá crystals was also determined in the Laboratório de Geoquímica Isotópica of Universidade Federal de Ouro Preto using a ThermoScientific Neptune Plus Multicollector (MC)-ICP-MS coupled with a 193 nm HeLEX Photon Machine, the same machine was used to determine the Nd and Sr isotopic composition (described in the next topic). The ablation was carried out

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

using an energy intensity of 6 J / cm^2 and a frequency of 6 Hz producing a spot size of 30 μm in diameter. Ar ($\sim 0,7 \text{ L/min}$) and He ($\sim 0,6 \text{ L / min}$) carried the ablated material. The raw data were processed using an in-house MS Excel spreadsheet provided by Prof. Axel Gerdes (Frankfurt) and data corrected for the background signal, common Pb (^{207}Pb), laser-induced elemental fractionation and instrumental mass discrimination. We used a similar methodology ^{207}Pb correction of Chew *et al.* (2014). The ages were calculated using a Isoplot 4.15 software (Ludwig 2012) and all related uncertainties (2σ) were propagated by quadratic addition of external reproducibility (2SD) obtained during analytical session for each analyses of reference material. The Madagascar apatite used as primary reference material had adopted age of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = 485.0 \pm 2.3 \text{ Ma}$ (ID-TIMS; Thomson *et al.* 2009). Durango, McClure M., 401 and Sumé apatite were used as secondary reference materials. Each analysis was corrected for inter-elemental fractionation ($^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$). This correction consisted of applying a linear regression through all measured ratios (corrected by for common Pb), excluding the outliers (2s) and using the y-axis intercept as initial ratio. The error-propagated in the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}^*$ and $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ ratios assumed the natural abundance of 137.88 for the $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ratio. The ages were achieved by plotting ^{207}Pb corrected data in the Concordia space and/or calculating by the weighted averages of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$. Raw data were processed using an *in house* Excel spreadsheet.

4.3.4- Nd isotopic composition

The analytical protocols were similar to those described by Yang *et al.* (2008; 2014) and Gonçalves *et al.* (2018). The $^{144}\text{Sm}/^{149}\text{Sm}$ isotopic abundance was equal to 0.022332 (Isnard *et al.* 2005), $^{147}\text{Sm}/^{149}\text{Nd}$ equal to 1.08680 (Dubois *et al.* 1992) and Nd mass bias correction used a exponential law of Russell *et al.* (1978). The measurements used a spot size of 60-150 μm (depending on sample Nd concentrations) with energy intensity of 8 J/cm^2 and repeat rate of 5 Hz. The ablated material was carried out using Ar gas ($\sim 0,8 \text{ L/min}$) and He ($\sim 0,6 \text{ L/min}$). The raw data was processed offline using an *in-house* Excel spreadsheet. The NIST-610 was used as the primary reference material and as secondary reference materials was used Namaqualand (*monazite*), Diamantina (*monazite*), Durango and Madagascar (*apatites*). All related uncertainties (2σ) were propagated by quadratic addition of external reproducibility (2SD) obtained during analytical session for each analyses of reference material.

4.3.5- Sr isotopic composition

The Sr isotopic composition was evaluated using methodology similar to Yang *et al.* (2011; 2014) and Liu *et al.* (2012). Analytical conditions for ablation used an energy density of 6 J/cm^2 , a frequency of 6 Hz and a spot size 85-130 μm (depending on Sr content in samples). The acquisition cycle consisted of 30 s of Kr gas blank measurement, followed by 60 s of laser ablation measurements. The exponential law of

natural $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ ratio, assuming for Sr the same mass discrimination of Rb, corrected the natural interference of ^{87}Rb on ^{87}Sr . For external calibration of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, all samples analysis was followed by NIST-610, primary reference material and BHVO-1, Durango and Madagascar and MIR (*calcite; internal reference material*). All related uncertainties (2σ) were propagated by quadratic addition of external reproducibility (2SD) obtained during analytical session for each analyses of reference material.

4.4- RESULTS

4.4.1- Chemical composition

The Table 4.1 summarizes apatites chemical composition in the EMPA analyses. The CaO % content in Ipirá apatite crystals ranged from 55.66 % to 56.17% and P₂O₅ % from 38.80 % to 39.95 %. The F content of Ipirá crystals ranged from 3.88 % to 4.33 %, very similar to values published by Sun *et al.* (2016) (3.81%-4.85%). Ipirá apatite showed highest SiO₂ (0.71-0.99 %) and SO₃ (0.63-0.91 %) content compared to other apatites RM analysed. The Ipirá-2 and Ipirá-3 crystals have similar chemical composition of F, Ca, P₂O₅ and SO₃, while the content of Ipirá-1 is somewhat different. The standard deviation (SD) of the F, Ca and P₂O₅ concentrations for Ipirá apatite crystals was generally smaller than in others RM apatites. Elemental Maps (F, P and Ca) and BSE images indicated homogeneous crystals in this scale (Fig 4.1). The empirical formula calculated from quantitative measurements of EMPA (Table 4.2) indicates relevant OH content (0.817 a.p.f.u), but Ipirá was classified as fluorapatite subspecies (F = 1.145 a.p.f.u). The overall percent correction suggested by Ketcham (2015) for quantitative EMPA measurements in apatites improved the values close to 100 %.

Table 4.1: Mean values of all measurements and standard deviation (right) of apatites chemical composition from EMPA. The total % obtained for each analysis were corrected based on Ketcham (2015).

Sample (%)	Ipirá-1 (n=31)	SD	Ipirá-2 (n=22)	SD	Ipirá-3 (n=15)	SD	Madagascar (n=40)	SD	Durango (n=17)	SD	401 (n=13)	SD	McClure M. (n=14)	SD
Na ₂ O	0.11	0.03	0.05	0.02	0.07	0.03	0.08	0.03	0.22	0.03	0.39	0.07	0.01	0.01
F	3.88	0.28	4.32	0.44	4.33	0.38	5.28	0.44	4.87	0.54	4.56	0.39	4.24	0.32
SiO ₂	0.99	0.04	0.71	0.05	0.71	0.04	0.92	0.06	0.39	0.06	0.24	0.03	0.28	0.07
Al ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
BaO	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01
FeO	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.03	0.11	0.03	0.02	0.01
Cl	0.02	0.01	0.35	0.03	0.42	0.05	0.18	0.03	0.40	0.04	0.71	0.08	0.02	0.01
SO ₃	0.91	0.04	0.63	0.03	0.63	0.05	0.73	0.05	0.29	0.03	0.15	0.02	0.01	0.01
P ₂ O ₅	38.80	0.29	39.95	0.41	39.68	0.38	38.57	0.48	40.28	0.37	39.92	0.47	40.63	0.41
TiO ₂	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02
CaO	55.66	0.29	56.17	0.40	55.98	0.45	55.40	0.38	54.94	0.44	53.63	0.52	55.41	0.20
Cr ₂ O ₃	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03
SrO	0.05	0.04	0.06	0.05	0.05	0.03	0.25	0.08	0.06	0.03	0.06	0.04	0.44	0.06
CuO	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03
K ₂ O	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00
MnO	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02
Total	100.55		102.34		101.98		101.55		101.59		99.87		101.16	
Total (corr.)	100.43		101.72		101.58		100.12		100.46		98.84		100.78	

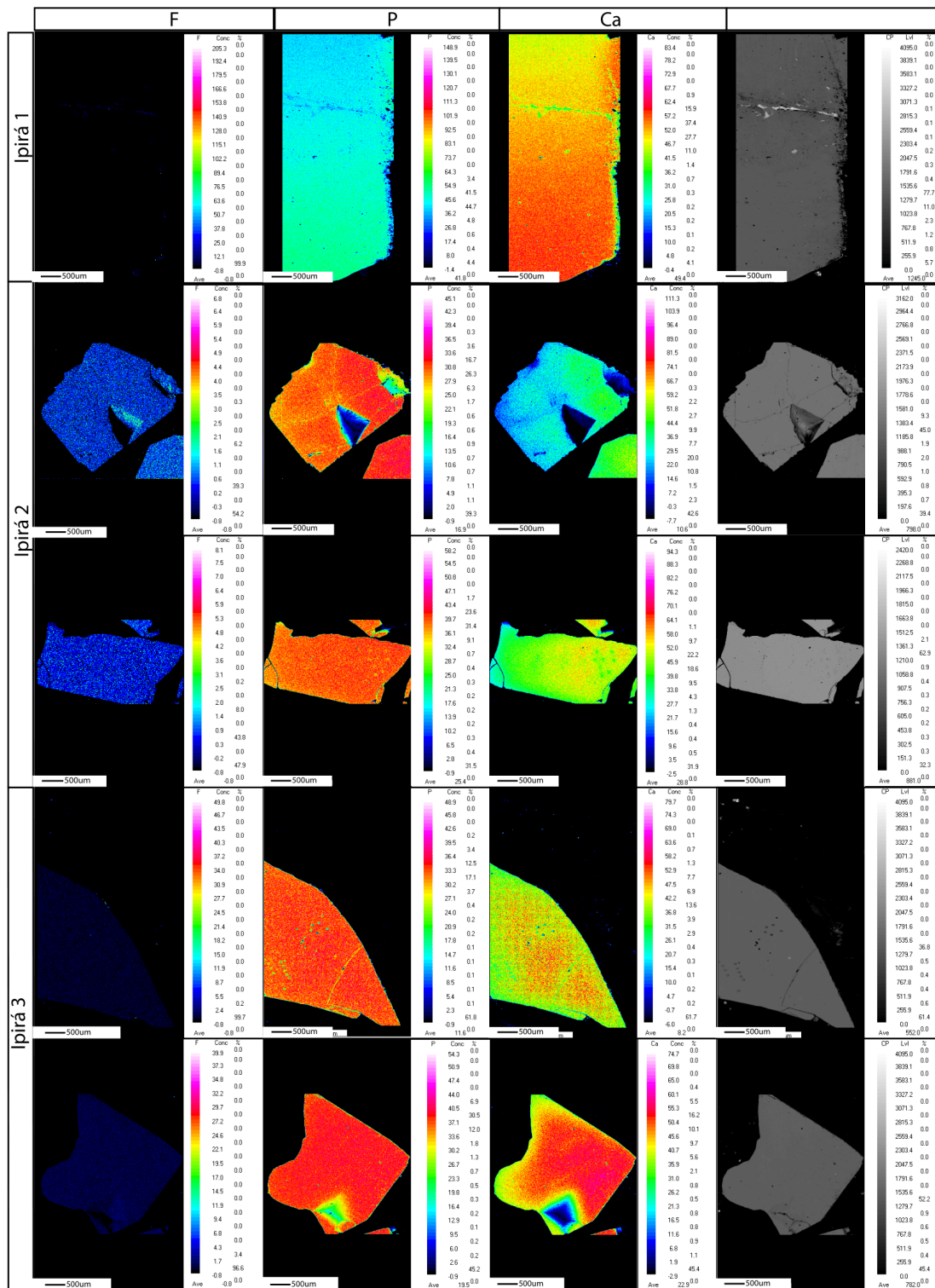


Figure 4.3: EMPA elemental maps (F, P and Ca) and BSE images of Ipirá apatite 1, 2 and 3 fragments. The fragments were cut non-oriented. Warm color indicate higher concentrations. Maps were not adjusted to the same colour scale and should only be seen as a visualization of relative change of the measuring intensity.

Table 4.2: Stoichiometric mean values calculated from results of apatites acquired by EMPA. In this approach we based on the approach 1 of Ketcham (2015), number of oxygen was considered as function of OH content and the total analysed corrected and OH estimated.

Sample/ (a.p.f.u)	Ipirá (n=68)	Madagascar (n=40)	Durango (n=17)	401 (n=13)	McClure M. (n=14)
Na	0.026	0.028	0.074	0.134	0.002
F	1.145	1.459	1.327	1.262	1.147
Si	0.139	0.161	0.067	0.041	0.049
Al	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001
Fe	0.003	0.003	0.006	0.015	0.003
Cl	0.038	0.027	0.058	0.105	0.003
S	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
P	5.751	5.701	5.867	5.907	5.878
Ti	0.001	0.001	0.003	0.001	0.002
Ca	10.305	10.365	10.130	10.045	10.145
Cr	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002
Sr	0.005	0.026	0.006	0.006	0.044
Cu	0.002	0.002	0.002	0.002	0.004
K	0.003	0.003	0.002	0.003	0.001
Mn	0.003	0.005	0.003	0.004	0.003
OH (calc.)*	0.817	0.514	0.615	0.633	0.850
M site	10.35	10.43	10.23	10.21	10.20
Z site	5.89	5.86	5.94	5.95	5.93
X site	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

The precision of LA-Q-ICP-MS trace element results depended on concentration of each element in reference material. For element concentrations greater than 400 ppm (NIST-610), the RSD % was generally less than 6 %. For element concentrations lower than 400 ppm (BHVO, BCR and NIST 612) RSD% was less than 28 % (average of ~10 %) (Appendix A.5 and A.6). A low deviation from the reference values ensured analytical accuracy.

The LA-ICP-MS trace element analysis indicated U concentration of Ipirá ranging from 47 to 69 ppm and Th/U ratios ranging from 13.93 to 14.50 (Table 4.3). The results also yielded mean concentrations of Sr, Sm and Nd respectively equal to 256, 49 and 289 ppm (Table 4.4). The chondrite-normalized REE patterns (McDough & Sun, 1995) of Ipirá showed sublinear patterns, relative enrichment in LREEs ($La_N/Yb_N = 21.31$), slightly negative Eu anomaly ($Eu/Eu^* = 0.56$) and slightly positive Ce-anomaly $Ce / Ce^* = 1.09$. According to all analyses, intracrystalline reproducibility of the trace element composition of Ipirá apatite crystals was characterized by % RSD lower than 10% (exception Nb, Ba, Yb and Lu) and for intercrystalline reproducibility characterized by % RSD higher than 20%. As poor trace elements apatite, the reproducibility of trace element concentration was affected by low variation in Ipirá apatite composition.

Table 4.3: Trace element (ppm) composition of the Ipirá apatite acquired by LA-Q-ICP-MS (REE next table).

Sample	n	⁴⁷ Ti	⁵³ Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁸⁵ Rb	⁸⁶ Sr	⁸⁹ Y	⁹⁰ Zr	⁹³ Nb	¹³³ Cs	¹³⁸ Ba	¹⁸¹ Ta	²⁰⁸ Pb	²³² Th	²³⁸ U	Th/U	
Ipirá 1		<47.73	<12.83	169.47	<3.50	<8.33	1.61	207.07	179.42	33.18	0.57	<0.45	4.23	<0.230	185.80	1039.38	65.88	15.78	
Ipirá 1		<50.47	<18.43	177.22	<3.49	<8.04	<1.77	233.68	187.04	33.31	0.86	<0.39	4.42	<0.34	210.57	1096.09	68.34	16.04	
Ipirá 1		<44.87	<15.60	161.45	<3.03	<7.51	<1.59	199.24	170.1	30.91	0.95	<0.45	3.7	<0.32	168.03	875.68	56.63	15.46	
Ipirá 1		<39.36	<16.94	196.37	<2.76	<9.07	<1.70	193.94	174.8	33.25	1.13	<0.42	4.77	<0.21	191.49	1008.11	77.64	12.98	
Ipirá 1		<38.28	<15.44	203.77	<2.79	<8.77	<1.87	192.56	167.31	33.35	0.98	<0.47	3.87	<0.35	182.92	974.50	72.60	13.42	
Ipirá 1		<39.60	<16.06	188.93	<2.91	<7.98	<1.60	201.40	173.36	37.75	0.56	<0.38	4.98	<0.250	187.94	1020.31	76.78	13.29	
Average	6	-	-	182.87	-	-	1.61	204.6	175.3	33.63	0.84	-	4.33	-	187.79	1002.3	69.65	14.50	
SD		-	-	16.29	-	-	-	15.16	7.07	2.23	0.23	-	0.50	-	13.79	73.94	7.86	1.40	
RSD%		-	-	8.9	-	-	-	7.4	4.0	6.60	27.5	-	11.5	-	7.3	7.4	11.3	9.7	
Ipirá 2		<38.33	<15.04	158.54	<2.95	<8.55	<1.39	295.27	75.89	8.67	0.35	<0.30	2.43	<0.215	121.43	680.83	45.55	14.95	
Ipirá 2		<33.87	<12.56	155.57	<2.53	<7.22	<1.36	291.04	74.18	9.96	0.45	<0.45	2.27	<0.177	120.89	677.57	48.83	13.88	
Ipirá 2		43.72	<12.05	152.40	<2.58	<9.62	<1.68	259.98	71.77	9.15	0.47	<0.31	3.11	<0.194	121.94	670.97	47.81	14.03	
Average	3	-	-	155.50	-	-	-	282.1	73.9	9.26	0.42	-	2.60	-	121.42	676.5	47.40	14.29	
SD		-	-	3.07	-	-	-	19.27	2.07	0.65	0.06	-	0.45	-	0.53	5.02	1.68	0.58	
RSD%		-	-	2.0	-	-	-	6.8	2.8	7.0	15.2	-	17.1	-	0.4	0.7	3.5	4.0	
Ipirá 3		<38.92	<16.15	134.45	<2.90	<10.05	<1.87	242.54	88.56	12.53	0.73	<0.40	3.27	<0.34	158.75	918.99	66.56	13.81	
Ipirá 3		<38.93	<18.17	129.53	<2.78	<9.65	<1.75	260.39	88.51	10.64	1.50	<0.52	3.38	<0.262	147.39	869.84	60.76	14.32	
Ipirá 3		<40.24	<16.42	130.15	<2.85	<9.44	<1.73	259.49	86.86	11.76	0.75	<0.40	4.18	<0.242	160.49	919.29	67.30	13.66	
Average	3	-	-	131.38	-	-	-	254.1	88.0	11.64	0.99	-	3.61	-	155.54	902.7	64.87	13.93	
SD		-	-	2.68	-	-	-	10.06	0.97	0.95	0.44	-	0.50	-	7.11	28.46	3.58	0.34	
RSD%		-	-	2.0	-	-	-	4.0	1.1	8.2	44.2	-	13.8	-	4.6	3.2	5.5	2.5	
Average	ALL	18	-	-	184.96	-	-	-	256.3	139.7	22.46	0.73	-	5.96	-	163.57	875.3	60.00	14.67
SD			-	-	37.67	-	-	-	46.08	55.78	9.95	0.32	-	3.91	-	25.28	128.08	10.01	1.18
RSD%			-	-	20.4	-	-	-	18.0	39.9	44.3	43.9	-	65.6	-	15.5	14.6	16.7	8.1

Table 4.4: REE composition of Ipirá apatite acquired by LA-Q-ICP-MS.

Sample	n	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵³ Eu	¹⁵⁹ Tb	¹⁶⁰ Gd	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu
Ipirá 1		336.00	813.25	95.99	387.55	67.83	9.55	6.05	49.29	38.87	7.47	19.07	2	12.02	1.49
Ipirá 1		352.14	856.73	98.84	406.38	65.97	10.58	6.68	53.76	39.44	6.63	18.22	2.33	13.4	1.73
Ipirá 1		313.34	767.28	87.79	373.4	58.97	9.3	5.33	43.23	34.74	6.29	15.38	2.09	12.41	1.46
Ipirá 1		319.89	838.2	94.03	343.54	62.38	9.89	6.25	47.4	42.05	6.85	18.2	2.21	13.47	1.62
Ipirá 1		303.34	759.45	89.99	334.98	58.42	9.88	6.25	46.38	39.52	6.91	16.54	2.09	12.13	1.76
Ipirá 1		308.27	786.73	89.53	355.46	57.06	9.19	5.99	45.51	37.31	6.87	17.34	2.29	12.21	1.92
Average	6	322	804	92.7	367	61.8	9.73	6.09	47.6	38.7	6.84	17.46	2.17	12.61	1.66
SD		18.55	39.16	4.28	27.29	4.38	0.51	0.44	3.63	2.45	0.39	1.33	0.13	0.65	0.17
RSD%		5.8	4.9	4.6	7.4	7.1	5.2	7.3	7.6	6.3	5.7	7.6	6.0	5.2	10.5
Ipirá 2		214.59	476.47	50.38	178.04	30.38	5.22	2.68	21.61	15.87	2.51	6.93	1.11	6.09	0.60
Ipirá 2		218.64	476.21	50.56	189.17	30.96	4.93	2.81	20.59	13.70	2.77	6.61	0.85	4.76	0.93
Ipirá 2		229.09	475.59	48.26	175.45	26.72	5.75	2.56	22.71	14.99	2.51	6.79	0.61	7.23	0.74
Average	3	221	476	49.7	181	29.4	5.30	2.68	21.6	14.9	2.60	6.78	0.86	6.03	0.76
SD		7.48	0.45	1.28	7.29	2.30	0.42	0.13	1.06	1.09	0.15	0.16	0.25	1.24	0.17
RSD%		3.4	0.1	2.6	4.0	7.8	7.8	4.7	4.9	7.3	5.8	2.4	29.2	20.5	21.9
Ipirá 3		331.88	645.64	64.51	207.48	32.32	6.02	3.02	24.09	16.26	3.28	8.16	1.07	6.52	0.68
Ipirá 3		331.35	629.16	61.41	211.81	31.06	6.98	3.18	23.87	15.77	2.92	8.11	1.06	6.84	0.93
Ipirá 3		332.72	649.89	63.44	216.19	30.43	6.43	3.36	25.39	18.83	3.36	7.46	1.13	4.35	1.06
Average	3	332	642	63.1	212	31.3	6.48	3.19	24.5	17.0	3.19	7.91	1.09	5.90	0.89
SD		0.69	10.95	1.57	4.36	0.96	0.48	0.17	0.82	1.64	0.23	0.39	0.04	1.35	0.19
RSD%		0.2	1.7	2.5	2.1	3.1	7.4	5.3	3.4	9.7	7.4	4.9	3.5	22.9	21.7

4.4.2- U-Pb Dating

4.4.2.1- TIMS

ID-TIMS results of six fragments from three different crystals of Ipirá produced mean ages of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = 2,100 \pm 4.3$ Ma and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} = 2,092.9 \pm 12.4$ Ma (2σ ; $n = 2$) for Ipirá 1, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = 2,065.2 \pm 3.6$ Ma and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} = 2,060.0 \pm 2.7$ Ma (2σ ; $n = 2$) for Ipirá 2, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = 2,057.4 \pm 1.9$ Ma and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} = 2,055.8 \pm 2.2$ Ma (2σ ; $n = 2$) for Ipirá 3 (Table. 4.5). The Ipirá apatite U- Pb data on Concordia (Fig) shows somewhat reverse discordance (Fig 4.4). All crystals have excellent age concordance ($^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$). The crystals can be divided into two groups (Fig. 4.5), one older with high age uncertainties (Group1- Ipirá 1) and another younger, substantially more homogeneous (Group 2- Ipirá 2 and 3). In this way, the more realistic or recommended values for Ipirá U-Pb isotopic ratios would be calculated by weighted average for each group. Then the recommended apatite Group 1 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ratios are 0.385 ± 0.012 (95% confidence level, or c.l MSWD = 8.9) and 6.854 ± 0.066 (95% c.l. MSWD = 0.35). For Group 2, the recommended ratios $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ are 0.3764 ± 0.0014 (95% c.l. MSWD = 11.7) and 6.587 ± 0.030 (95% c.l. MSWD = 4.3).

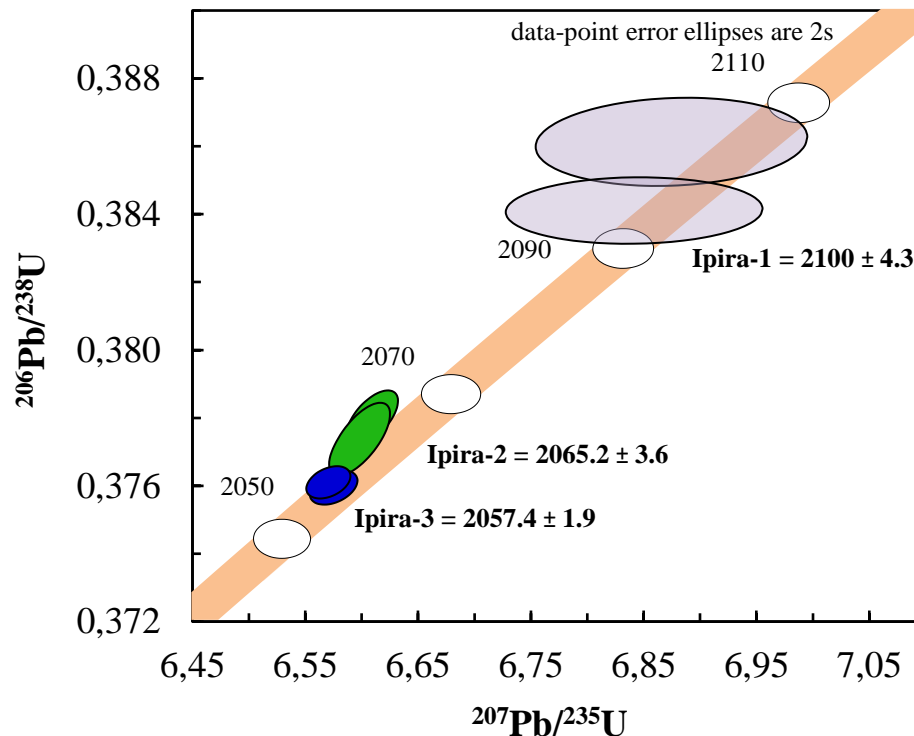


Figure 4.4: Wetherill Concordia diagram showing ID-TIMS data of Ipirá 1, 2 and 3. The mean $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ calculated ages (Ma) and errors (2s) of each crystal are beside plots

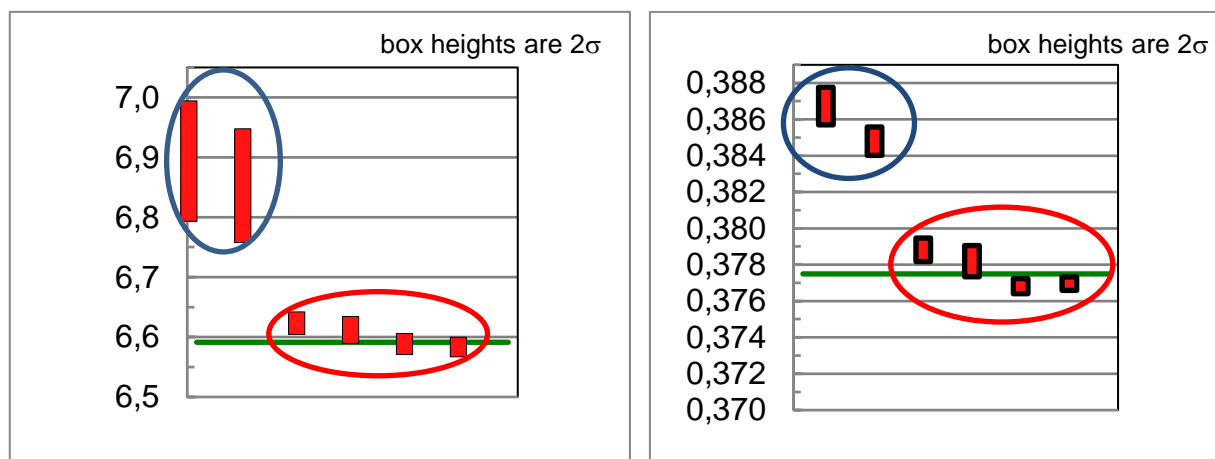


Figure 4.5: Error bars of $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ and $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratios from ID-TIMS results of Ipirá-1 (blue circle) and Ipirá-2 and Ipirá-3 (red circle).

Table 4.5: ID-TIMS U-Pb isotopic composition and ages of Ipirá-1, Ipirá-2 and Ipirá-3 apatite crystals.

Identifier	Composition				Isotopic Ratios									Ages (Ma)						
	Weight (mg)	U (ppm)	Th/U	PbC (pg)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2s	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2s	Rho	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{PbC}$	2s	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ Age (Ma)	2s (abs)	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ Age (Ma)	2s (abs)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{PbC}$ Age (Ma)	2s (abs)	Disc (%)
Ipirá-1	0.250	69	14.1	1147	345.7	57.9	6.876	1.434	0.38609	0.275	0.108	0.12916	1.43063	2104.7	4.9	2095.5	12.8	2086.6	25.3	-1.0
Ipirá-1	0.235	65	14.6	965	360.9	59.8	6.835	1.363	0.38410	0.209	0.047	0.12907	1.36870	2095.4	3.7	2090.3	12.1	2085.3	24.2	-0.6
														2100.0	4.3	2092.9	12.4	2085.9	24.7	
Ipirá-2	0.285	41	14.6	117	2180.0	289.7	6.610	0.280	0.37796	0.176	0.613	0.12685	0.22114	2066.7	3.1	2060.7	2.5	2054.7	3.9	-0.7
Ipirá-2	0.122	38	15.3	51	1972.2	263.4	6.599	0.334	0.37732	0.234	0.687	0.12685	0.24232	2063.7	4.1	2059.2	2.9	2054.7	4.3	-0.5
														2065.2	3.6	2060.0	2.7	2054.7	4.1	
Ipirá-3	0.165	44	18.1	79	1997.9	266.7	6.576	0.262	0.37590	0.113	0.401	0.12688	0.24034	2057.1	2.0	2056.2	2.3	2055.2	4.2	-0.1
Ipirá-3	0.146	42	18.0	62	2131.4	283.3	6.571	0.243	0.37604	0.102	0.382	0.12674	0.22491	2057.8	1.8	2055.5	2.1	2053.2	4.0	-0.3
														2057.4	1.9	2055.8	2.2	2054.2	4.1	

Notes:

Th/U calculated from radiogenic $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ age (na is not available).

Correction for ^{230}Th disequilibrium in $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ assuming Th/U of 4.2 in the magma.

Pb/Pb corrected for fractionation and common Pb in the spike.

Pb/U corrected for fractionation, common Pb in spike, blank, and initial common Pb (Stacey and Kramers 1975).

(laboratory Pb isotopic composition $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 18.221; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 15.612; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 39.360; 2σ errors of 1%).

Error Corr is correlation coefficients of X-Y errors on the Concordia plot.

4.4.2.2 LA-ICP-MS

LA-MC-ICP-MS conducted a total of ninety-three analytical spots to test the relative homogeneity of the U-Pb system in Ipirá apatite. The complete results of this analysis can be found in the table in Appendix A.6. The acquired ages of Ipirá do not show linear variations associated with the spatial distribution of the U-Pb ages, as illustrated in Figure 4.6 by of Ipirá-2 and Ipirá-3 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages over BSE images. The Madagascar apatite was used as primary reference material resulting in a weighted average age of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = 483.6 \pm 0.5$ Ma (2σ ; MSWD = 1.2; $n=100$) (Fig. 4.7.a), in accordance with the ID-TIMS mean age of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = 485.0 \pm 2.3$ Ma (Thomson *et al.* 2009). Seventy-two analytical laser spots of Durango apatite produced a weighted average age of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = 31.7 \pm 0.3$ Ma (MSWD = 3.6) (Fig.4.7.b), within the reference age 31.44 ± 0.18 Ma (McDowell *et al.* 2005). For thirty analyses, McClure Mountain apatite yielded a weighted mean age of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = 525.4 \pm 4.6$ Ma (2σ ; MSWD = 0.05) and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} = 516.3 \pm 4.5$ Ma (2σ ; MSWD = 0.38) (Fig.4.8.a), within uncertain of the reference age $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ of 523.98 ± 0.74 Ma (2σ ; MSWD = 1.4) (Schoene & Bowring 2006). Data collected of fifty-seven analyses from 401 apatite yielded a weighted average of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age of 530.2 ± 1.5 Ma (2σ ; MSWD = 2.7), and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ of 527.9 ± 1.7 Ma (2σ ; MSWD = 1.04) (Fig 4.8.b), within uncertainties of the reference ID-TIMS age of 530 ± 1.5 Ma (2σ) (Thompson *et al.* 2016). The results of the reference materials ensured the accuracy of analytical sessions (Table 4.6). For forty spot analyses of Ipirá-1 were calculated weighted mean ages of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = 2098 \pm 13$ Ma (2σ ; MSDW = 32; $n = 40$) and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} = 2013 \pm 11$ (2σ ; MSWD = 52), (Fig 4.9.a). Ipirá-2 analysis yielded for twenty-one laser spot analysis ages of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = 2062.3 \pm 4.5$ Ma (2σ ; MSWD = 0.52) and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} = 2060.4 \pm 3.4$ Ma (2σ ; MSWD = 1.6) (Fig 4.9.b). Ipirá-3 provided for thirty-two spot laser analysis, ages of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = 2051.1 \pm 4.3$ Ma (2σ ; MSWD = 0.38; $n = 31$) and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} = 2049.4 \pm 2.7$ Ma (2σ ; MSWD = 1.17) (Fig.4.10). In this session, only Ipirá-3 yielded concordant age, with value of 2049.5 ± 4.1 Ma (2σ ; MSWD = 0.8; $n = 32$). U-Pb ages acquired by LA-MC-ICP-MS for Ipirá were in great agreement with ID-TIMS ages (Table 4.7).

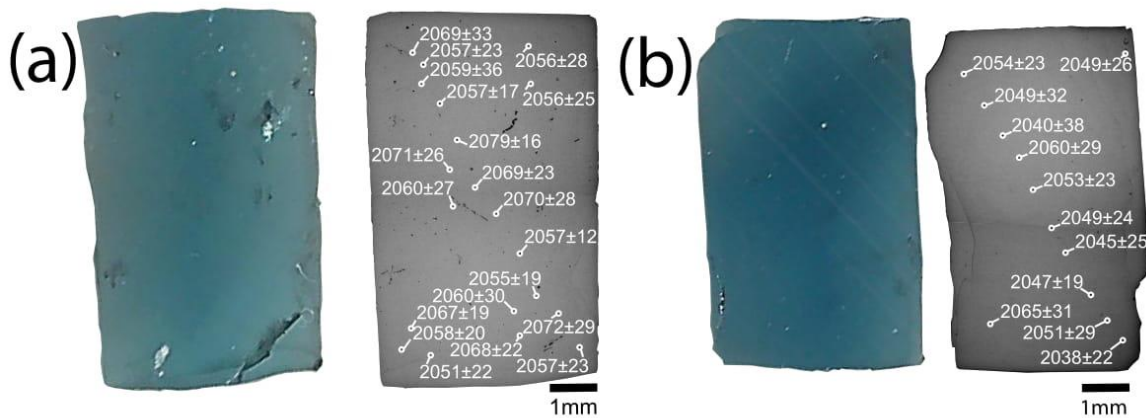


Figure 4.6. (a) Ipirá 2 (b) Ipirá 3. Scan images (left) and $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages corrected for ^{207}Pb acquired by LA-MC-ICP-MS over BSE images (right)

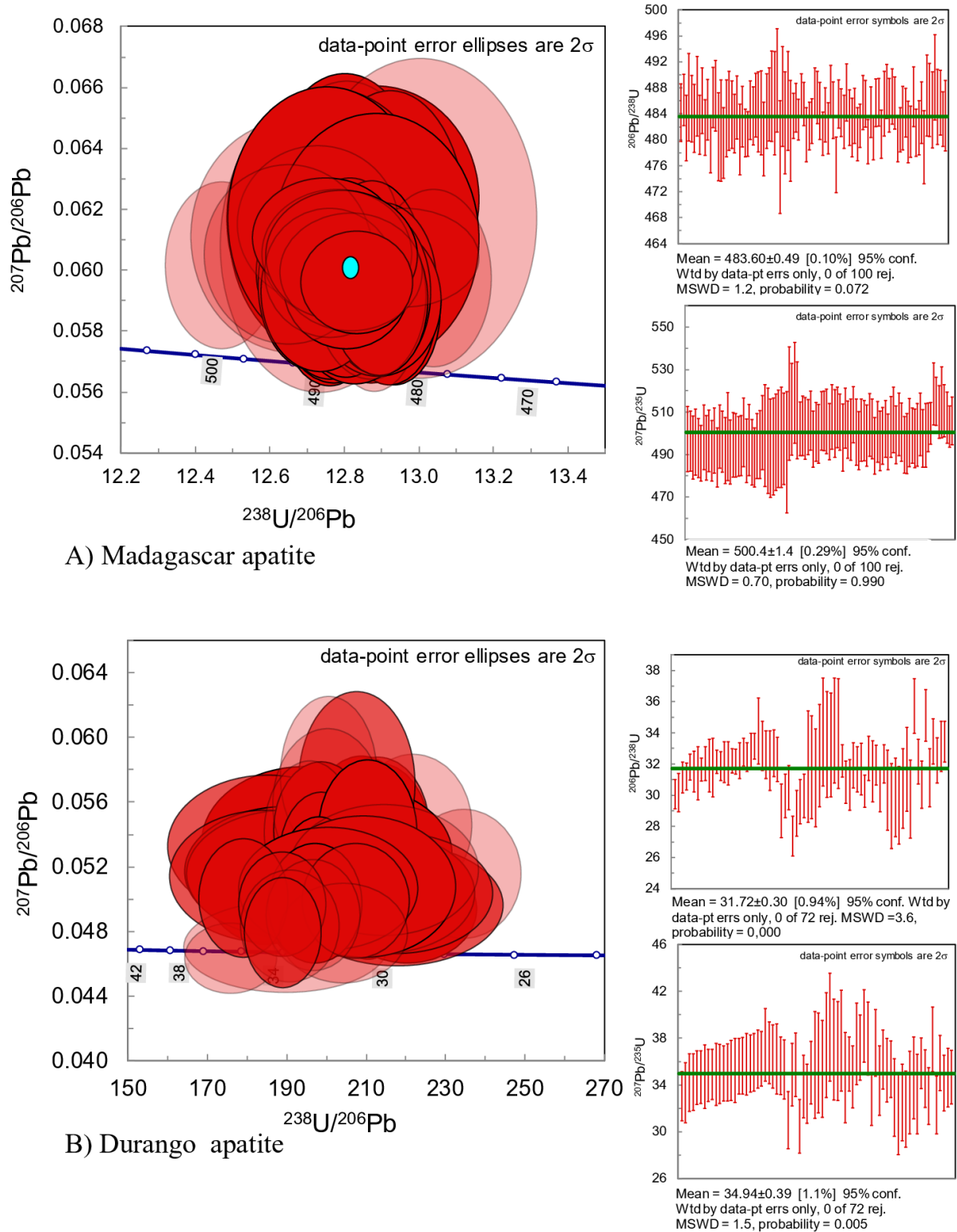


Figure 4.7: Tera-Wasserburg Concordia plots and associated ^{207}Pb corrected weighted mean ages of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ plots for reference materials data obtained by LA-MC-ICP-MS. Madagascar apatite was used as primary reference material. (A) Madagascar, (B) Durango.

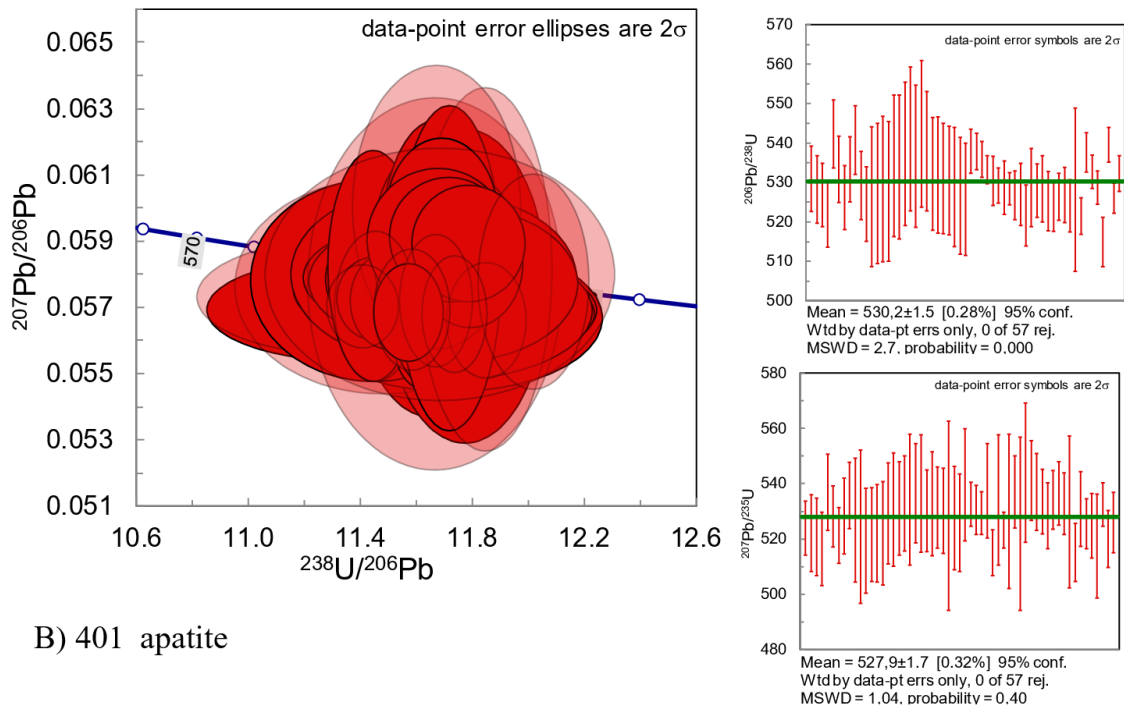
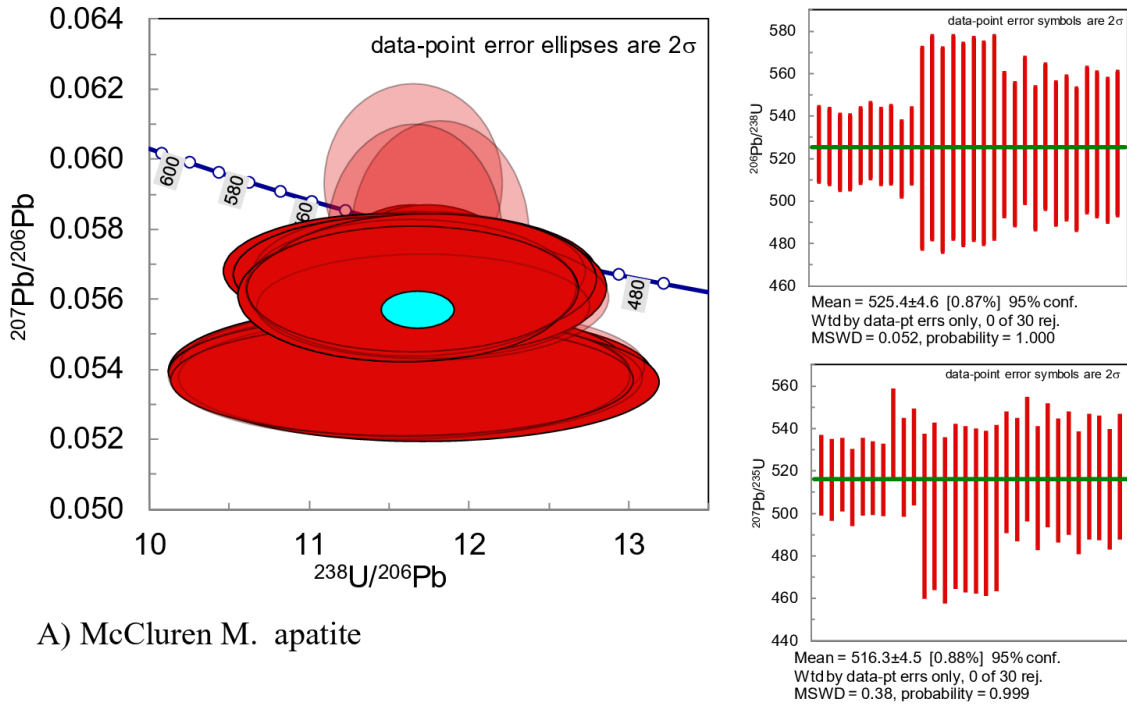
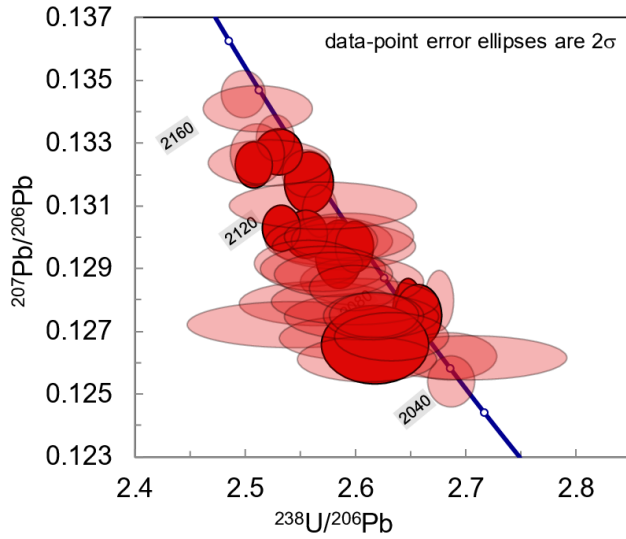


Figure 4.8: Tera-Wasserburg Concordia plots and associated ^{207}Pb corrected weighted mean ages of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ plots for reference materials data obtained by LA-MC-ICP-MS. Madagascar apatite was used as primary reference material. (A) McCluren Mountain, (B) 401 apatite

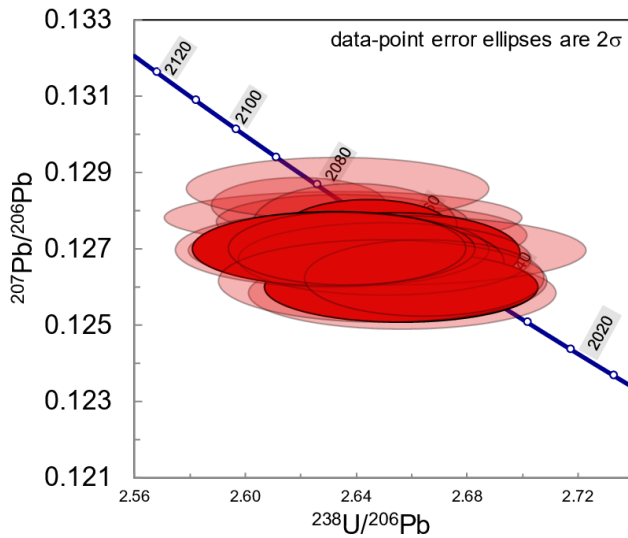
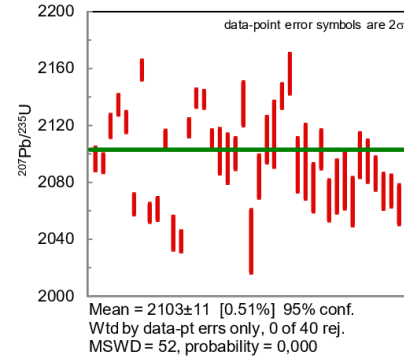
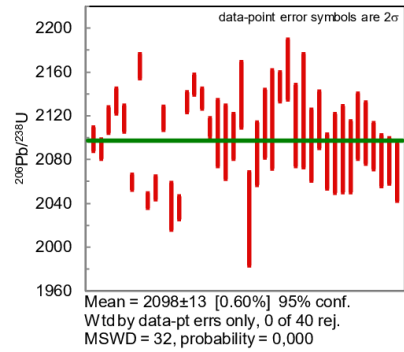
Table 4.6: Average results of U-Pb dating by LA-ICP-MS for apatites used as reference material in this study, including Madagascar used as primary reference material. The complete dataset can be found in Supplementary material

Neptune MC-
ICP-MS

Primary Standard Madagascar ²⁰⁷ Pb-corrected							Atomic Ratios										Dates					
Identifier	n	²⁰⁷ Pb (cps)	U (ppm)	Pbb	Th/U	²⁰⁶ Pbc	²³⁸ U/ ²⁰⁶ Pb	1s (%)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1s (%)	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1s (%)	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1s (%)	rho	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ U	2s abs	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	2s abs	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	2s abs	
Durango	72	109	12	0.4	19.36	13.4	203.18	5.5	0.05176	3.4	0.0352	10.7	0.00493	2.8	0.63	273	137	32	2	35	3	
SD			1		0.78		9.71		0.00191		0.0018		0.00023			84		1		2		
%RSD			11.5		4.0		4.8		3.7		5.1		4.7			30.7		4.7		5.0		
McCluren M.	30	1606	43	5.9	1.83	2.5	11.80	4.1	0.05646	1.4	0.6600	5.6	0.08479	2.1	0.69	468	59	525	21	514	22	
SD			12		0.49		0.16		0.00224		0.0264		0.00112			85		7		16		
%RSD			27.7		26.9		1.3		4.0		4.0		1.3			18.1		1.3		3.1		
401	57	717	13	4.4	9.46	1.1	11.66	2.0	0.05783	1.6	0.6837	3.8	0.08574	1.0	0.52	523	69	530	10	529	16	
SD			2		0.90		0.13		0.00082		0.0110		0.00096			31		6		7		
%RSD			14.9		9.5		1.1		1.4		1.6		1.1			5.9		1.1		1.3		
Madagascar¹	100	2081	24	18.3	28.03	4.6	12.83	0.5	0.05795	1.8	0.6227	1.9	0.07793	0.5	0.27	528	80	484	5	500	15	
SD			1		1.61		0.07		0.00055		0.0070		0.00043			21		3		6		
%RSD			4.9		5.8		0.5		1.0		1.1		0.5			3.9		0.5		1.3		
Ref. ^b ID-TIMS	8								0.05780		0.6230		0.07821			531	23	485	2	493	21	
Accuracy(%)									0.27		-0.04		-0.35			-0.58		-0.25		1.46		



A) Ipirá 1 apatite



B) Ipirá 2 apatite

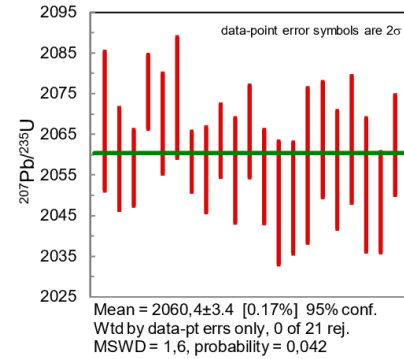
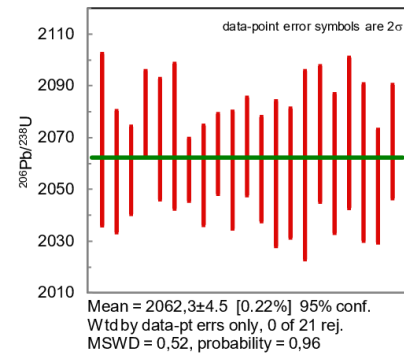
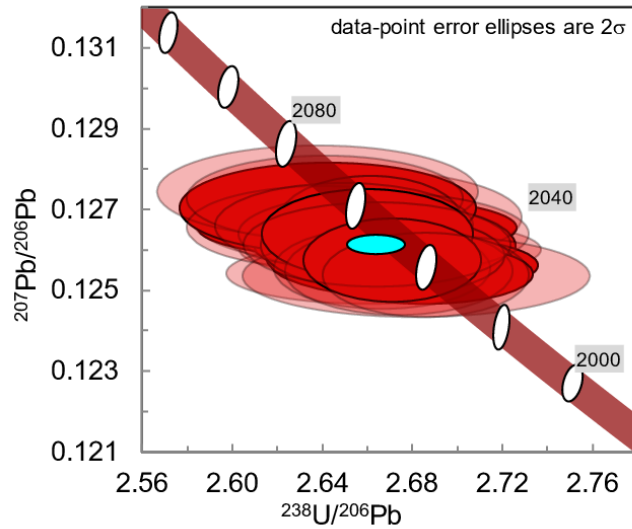
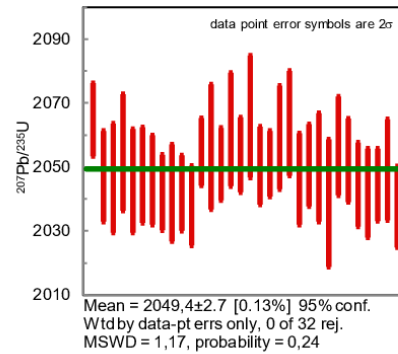
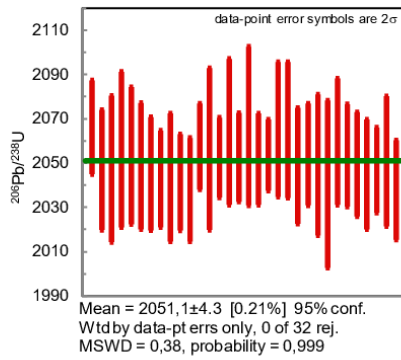


Figure 4.9: Tera-Wasserburg Concordia plots and associated ^{207}Pb corrected weighted mean ages $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ plots for Ipirá data obtained by LA-MC-ICP-MS. Madagascar apatite was used as primary reference material. (A) Ipirá 1, (B) Ipirá 2;



Concordia Age = 2049.6 ± 4.1 Ma (95% confidence, decay-const. errs included) MSWD (of concordance) = 0.80, Probability (of concordance) = 0.37



A) Ipirá 3 apatite

Figure 4.10: Tera-Wasserburg Concordia plots and associated ^{207}Pb corrected weighted mean ages $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ plots for Ipirá data obtained by LA-MC-ICP-MS. Madagascar apatite was used as primary reference material. (A) Ipirá-3.

Table 4.7: Average results of U-Pb dating by LA-ICP-MS for Ipirá apatite crystals. Madagascar ²⁰⁷Pb corrected was used as a primary standard and we used Pb model evolution of Stacey and Kramers (1975) to estimate Pb initial composition. The complete dataset can be found in Appendix A.6.

Neptune MC-ICP-MS

Primary Standard Madagascar ²⁰⁷ Pb-corrected				Atomic Ratios											Dates						
Identifier	n	²⁰⁷ Pb (cps)	U (ppm)	Pbb	Th/U	²⁰⁶ Pbc	²³⁸ U/ ²⁰⁶ Pb	1s (%)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1s (%)	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1s (%)	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1s (%)	rho	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ U	2s abs	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	2s abs	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	2s abs
Ipirá1	40	38211	66	105.8	13.08	0.2	2.60	1.3	0.12957	1.1	6.8814	2.1	0.38509	0.6	0.87	2092	8	2100	22	2096	12
SD			4		1.09		0.05		0.00223		0.2389		0.00723			30		34		31	
%RSD			6.1		8.4		1.9		1.7		3.5		1.9			1.4		1.6		1.5	
Ref. ^a ID-TIMS	2		67		14.3				0.12911		6.8555		0.38509			2086	25	2100	4	2093	12
Ipirá 2	21	21204	46	160	13.23	0.0	2.65	1	0.12702	0.28	6.6041	2	0.37708	0.7	0.91	2057	10	2063	24	2060	13
SD		2571	4		2.10	0.0	0.01	0	0.0007		0.0577	0	0.0016	0.2	0.04	9	2	7	6	8	3
%RSD		12.1	9.3		15.9		0.4		0.5		0.9		0.4		4.3	0.5		0.4		0.4	
Ref. ^a ID-TIMS	2		40		14.9				0.12684		6.6047		0.37763			2055	4	2065	4	2060	3
Ipirá 3	32	20515	62	163.9	15.29	0.0	2.67	0.8	0.12638	0.3	6.5295	0.8	0.37472	0.8	0.92	2048	10	2052	26	2050	14
SD			3		1.48		0.01		0.00056		0.0575		0.00173			8		8		8	
%RSD			5.1		9.7		0.5		0.4		0.9		0.5			0.4		0.4		0.4	
Ref. ^a ID-TIMS	2		43		18.0				0.12680		6.5737		0.37597			2054	4	2057	2	2056	2
All Ipirá	93	28282	60	138.1	13.87	0.1	2.63	1.4	0.12789	0.4	6.6977	1.4	0.37971	0.7	0.9	2069	9	2075	24	2072	13
SD			9		1.81		0.05		0.00212		0.2292		0.0068			29		32		30	
%RSD			14.5		13.0		1.8		1.7		3.4		1.8			1.4		1.5		1.4	
Ref. ^a ID-TIMS	6		50		15.7				0.12759		6.6780		0.37957			2065	11	2074	3	2070	6

In order to demonstrate the Ipirá apatite suitable application as U-Pb reference material for LA-MC-ICP-MS, one hundred laser spot analyses were performed along an analytical session using Ipirá-3 as the primary reference material (Table. 4.8). Twenty-eight analyses of Ipirá-3, yielded a concordant age of 2061.3 ± 3.5 Ma (2σ ; MSWD = 3.40) with weighted mean $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age of 2058.3 ± 4.2 Ma (2σ ; MSWD = 0.36) and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ age of 2062.5 ± 2.4 Ma (2σ ; MSWD = 0.67) (Fig.4.11.a). Ipirá-2 analyses also yielded concordant age and was equal of 2065.3 ± 3.3 Ma (2σ ; MSWD = 5.8) (Fig.4.11.b). For Madagascar, calculated weighted $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ mean ages were equal to 485.1 ± 1.1 Ma (2σ ; MSWD = 0.74) and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ equal to 510.7 ± 3.6 Ma (2σ ; MSWD = 0.32) (Fig.4.12.a). Sumé 5 yielded weighted $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ mean age of 577.8 ± 2.2 Ma (2σ ; MSWD = 0.82), $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ of 592.9 ± 5.9 Ma (2σ ; MSWD = 0.40) and (Fig.4.12.b).

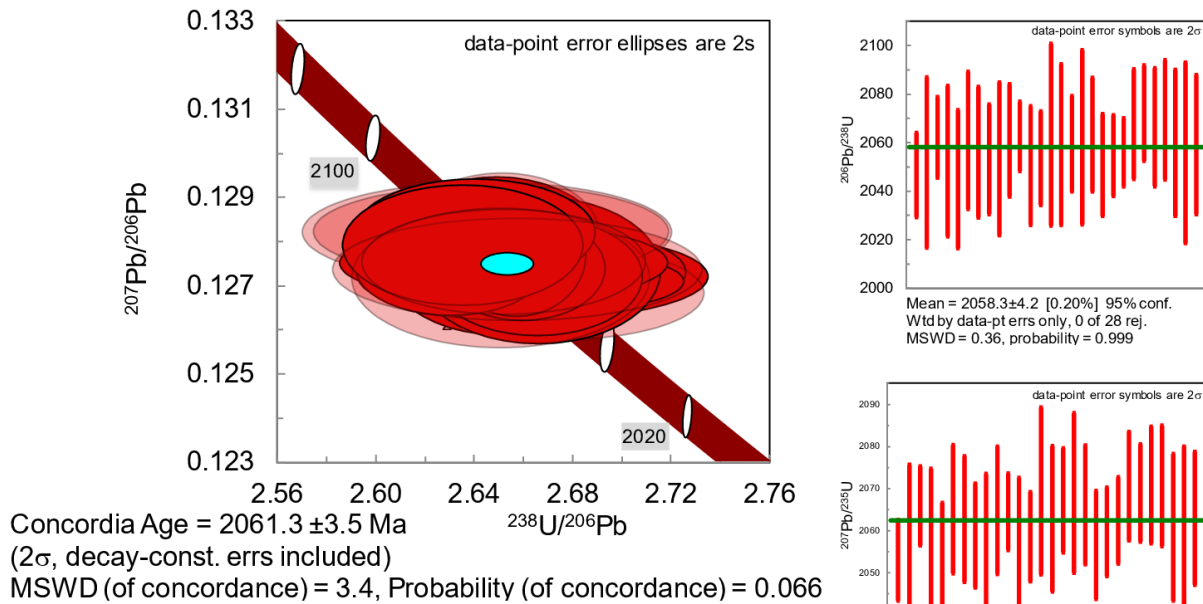
4.4.3 Nd Isotopic composition

In this session NIST-610 yielded mean ratios $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ of 0.511892 ± 0.000070 (2σ , n =10), within the uncertainty of the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios of 0.511927 ± 0.000008 (Woodhead and Hergt 2001). Namaqualand produced an average $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ of 0.511893 ± 0.00014 and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ of 0.0967 ± 0.000002 (2σ , n = 18) with good agreement of the published values of 0.511896 ± 0.000032 and 0.0977 ± 0.0002 by Liu *et al.* (2012). Diamantina monazite with reference values of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ of 0.511427 ± 0.000023 , 0.1177 ± 0.013 (Gonçalves *et al.* 2018), pooled an average value of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ of 0.511440 ± 0.000014 and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ of 0.1175 ± 0.0002 (2σ , n =.15). For Durango apatite we obtained an average of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios of 0.512478 ± 0.000034 , $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ of 0.0835 ± 0.0002 (2σ , n = 9) within uncertainty of the values reported on Foster & Vance (2006). These authors by LA-ICP-MS analysis reported for Durango (two crystals referred as *Bristol* and *UCL*) $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ranging from 0.512466 ± 0.00013 to 0.512466 ± 0.00032 and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ranging from 0.0752 ± 0.0010 to 0.0871 ± 0.0010 , and were successfully reproduced in other studies (*e.g.* Hou *et al.* 2013; Yang *et al.* 2014). The young Durango apatite shows $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios plotted outside of its reference isochron in our analysis (~ 32 Ma, McDowell *et al.* 2005), apparently affected by radioactive secular disequilibrium. Madagascar apatite produced an average of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios of 0.511287 ± 0.000029 and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ of 0.0753 ± 0.0002 (2σ , n =,20) in accordance with published values respectively of 0.511348 ± 0.000016 and 0.0818 ± 0.0005 (Yang *et al.* 2014). These results can be found in the Appendix A.8.

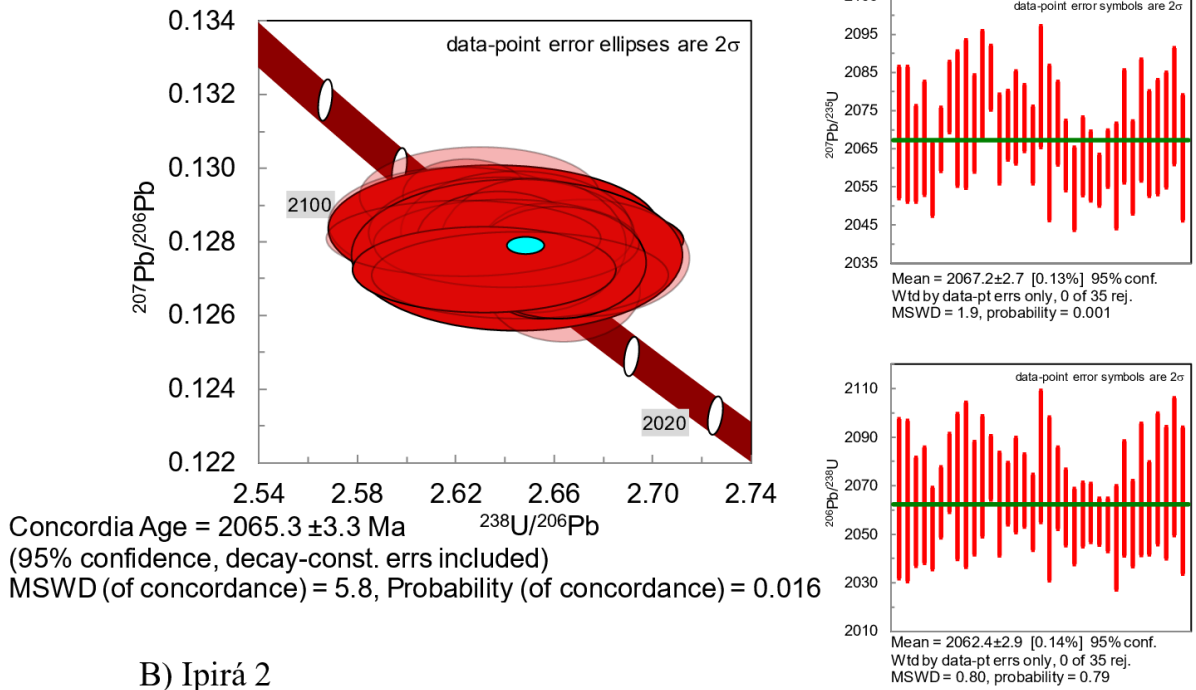
Nd isotopic composition of Ipirá-2 and Ipirá-3 performed $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios ranging from 0.511100 ± 0.00069 to 0.610658 ± 0.000110 with respectively mean ratio of 0.510900 ± 0.00092 (2σ , n = 18). The $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios of Ipirá-2 and Ipirá-3 ranged from 0.0912 ± 0.0003 to 0.1033 ± 0.0002 , with mean ratio of 0.0971 ± 0.0003 (2σ , n = 18) (Table 4.9). The corresponding ϵNd mean values for Ipirá apatite crystals were $-7.1 \pm (1.9; 2\sigma)$. T_{DM} ages ranged from 2.8 to 3.1 Ga. Ipirá apatite shows intercrystalline variations of Sm/Nd ratios on $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ diagram, but still consistent with the isochron reference (2,060 Ma) (Fig.4.13).

Table 4.8: Average results of U-Pb dating by LA-ICP-MS for Ipirá 2, Madagascar and Sumé 5 using Ipirá 3 as reference material.

LA-MC-ICP-MS (<i>Neptune</i>)																				
Primary Standard Ipirá 3 ²⁰⁷ Pb-corrected																				
Identifier	Atomic Ratios														Dates					
	²⁰⁷ Pb (cps)	U (ppm)	Pb (ppm)	Th/U	²⁰⁶ Pb/c (%)	²³⁸ U/ ²⁰⁶ Pb	±1s (%)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	±1s (%)	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	±1s (%)	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	±1s (%)	rho	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	±2s (Ma)	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	±2s (Ma)	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	±2s (Ma)
Ipirá 2	19208	54	94	26.25	0.7	2.65	0.5	0.12811	0.4	6.6678	0.7	0.37748	0.6	0.83	2072	13	2064	21	2068	13
SD	2575	8	14	3.72	0.4	0.01	0.2	0.00056	0.1	0.0542	0.2	0.00168	0.2	0.08	8	4	8	7	7	4
%RSD	13.4	13.9	14.8	14.2	60.1	0.4	36.4	0.4	26.9	0.8	28.0	0.4	33.8	10.2	0.4	26.9	0.4	34.0	0.3	28.2
Ref. ^a ID-TIMS								0.12684		6.6047		0.37763			2055	4.1	2065	3.6	2060	2.7
Madagascar	2198	28	17	42.43	6.4	12.79	0.4	0.06073	2.5	0.6546	2.6	0.07817	0.6	0.25	629	108	485	6	511	21
SD	271	1	1	0.38	1.1	0.08	0.1	0.00076	0.5	0.0101	0.5	0.00046	0.1	0.03	27	21	3	1	6	4
%RSD	12.3	4.4	3.6	0.9	17.1	0.6	20.6	1.3	19.9	1.5	19.8	0.6	22.2	11.61	4.2	19.8	0.6	22.2	1.2	20.1
Ref. ^b ID-TIMS								0.05780		0.6230		0.07821			531	23	485	2	493	21
Sumé5	7638	104	81	46.12	4.0	10.68	0.4	0.06168	1.7	0.7962	1.9	0.09363	0.7	0.35	577	7	595	17	663	74
SD	469	19	13	0.55	1.5	0.06	0.2	0.00092	0.4	0.0105	0.4	0.00055	0.2	0.07	3	3	6	4	32	15
%RSD	6.1	17.9	15.6	1.2	37.3	0.6	41.5	1.5	20.8	1.3	22.0	0.6	35.7	20.5	0.6	35.8	1.0	22.9	4.8	20.3
Ref. ^a ID-TIMS								0.06212		0.8050		0.09399			678		579		600	
Ipirá 3	20644	59	108	28.10	0.5	2.66	0.4	0.12774	0.3	6.6245	0.8	0.37613	0.7	0.88	2067	12	2058	25	2063	14
SD	1268	4	9	2.38	0.4	0.01	0.1	0.00037	0.1	0.0408	0.2	0.00142	0.2	0.07	5	3	7	7	5	3
%RSD	6.1	6.8	8.7	8.5	72.1	0.4	29.3	0.3	23.4	0.6	22.1	0.4	27.3	7.9	0.2	23.4	0.3	27.4	0.3	22.2
Ref. ^a ID-TIMS								0.12680		6.5737		0.37597			2054	4.1	2057	1.9	2056	2.2



A) Ipirá 3



B) Ipirá 2

Figure 4.11: Tera-Wasserburg Concordia plots and associated ^{207}Pb corrected weighted mean ages $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ plots obtained by LA-MC-ICP-MS. Ipirá 3 apatite were used as primary reference material. (A) Ipirá 3, (B) Ipirá-2.

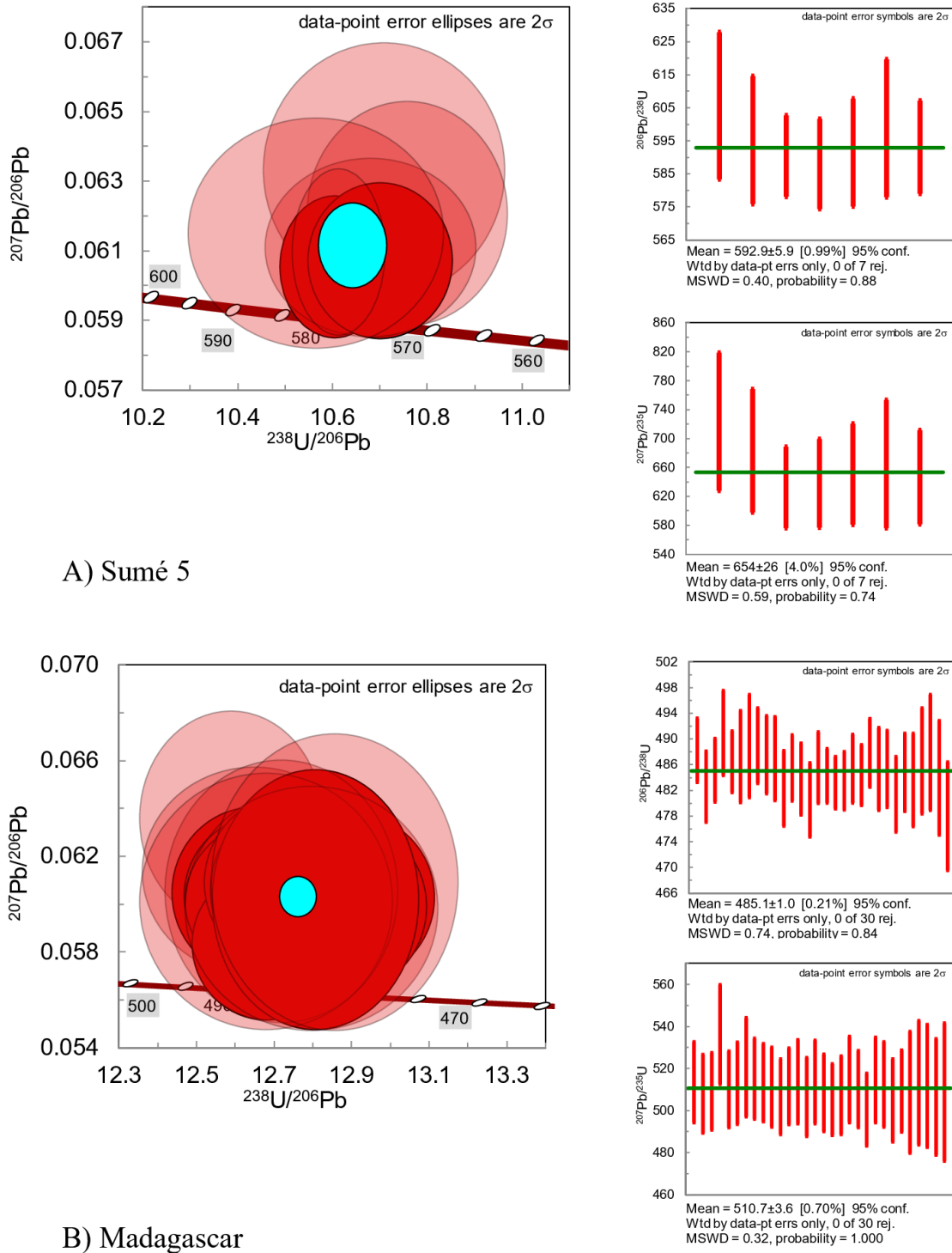


Figure 4.12: Tera-Wasserburg Concordia plots and associated ^{207}Pb corrected weighted mean ages $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ plots obtained by LA-MC-ICP-MS. Ipirá 3 apatite were used as primary reference material. (A) Sumé-5, (B) Madagascar.

Table 4.9: Nd isotopic composition and corresponding calculated epsilon Nd of Ipirá acquired by LA-MC-ICP-MS in this study.

Sample	Nd _{tot}	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	±2s	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	±2s	εNd _t	±2s	Age (Ma)	T _{CHUR}	T _{DM}
Ipirá 3	1.5	0.1033	0.0002	0.511077	0.000057	-5.7	1.2	2,060	2.53	2.88
Ipirá 3	1.4	0.1022	0.0002	0.510979	0.000053	-7.3	1.2	2,060	2.66	2.98
Ipirá 3	1.5	0.1032	0.0002	0.510874	0.000078	-9.6	1.6	2,060	2.85	3.15
Ipirá 3	1.3	0.1026	0.0002	0.510967	0.000077	-7.6	1.6	2,060	2.69	3.01
Ipirá 3	1.3	0.1023	0.0002	0.511031	0.000093	-6.3	1.9	2,060	2.58	2.91
Ipirá 3	1.4	0.1013	0.0002	0.511100	0.000069	-4.7	1.5	2,060	2.44	2.80
Ipirá 3	1.6	0.1020	0.0002	0.511047	0.000076	-5.9	1.5	2,060	2.55	2.89
Ipirá 3	1.6	0.1012	0.0002	0.510955	0.000064	-7.5	1.3	2,060	2.67	2.99
Ipirá 3	1.6	0.1021	0.0002	0.511055	0.000072	-5.8	1.5	2,060	2.54	2.88
Ipirá 2	0.7	0.0921	0.0003	0.510784	0.000106	-8.7	2.2	2,060	2.68	2.98
Ipirá 2	0.7	0.0919	0.0003	0.510759	0.000139	-9.1	2.9	2,060	2.71	3.00
Ipirá 2	0.7	0.0924	0.0003	0.510658	0.000110	-11.2	2.3	2,060	2.87	3.14
Ipirá 2	0.7	0.0921	0.0003	0.510788	0.000112	-8.6	2.4	2,060	2.68	2.97
Ipirá 2	0.7	0.0918	0.0003	0.510789	0.000134	-8.5	2.7	2,060	2.67	2.96
Ipirá 2	0.7	0.0913	0.0002	0.510837	0.000109	-7.4	2.2	2,060	2.59	2.89
Ipirá 2	0.8	0.0930	0.0003	0.510809	0.000100	-8.4	2.1	2,060	2.67	2.97
Ipirá 2	0.7	0.0912	0.0003	0.510802	0.000105	-8.1	2.1	2,060	2.64	2.97
Ipirá 2	0.7	0.0917	0.0003	0.510897	0.000110	-6.4	2.3	2,060	2.51	2.83
Average	1.1	0.0971	0.0003	0.510900	0.000092	-7.6	1.9	2,060	2.64	2.96
SD	0.4	0.0053	0.0000	0.000130	0.000025	1.6	0.5			
%RSD		5.51		0.03		21.45				

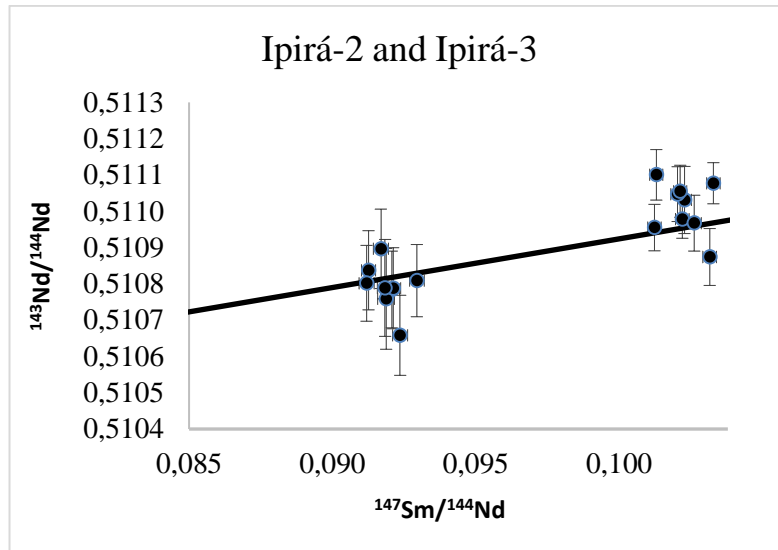


Figure 4.13: $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios plotted out reference isochron (2060 Ma). Error bars are at the 2 sigma level of uncertainty.

4.4.4 Sr isotopic composition

The NIST-610 analytical session yielded $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mean ratio of 0.70938 ± 0.00005 close the reference value of 0.709699 ± 0.00018 (2σ , $n = 5$) (Woodhead & Hergt 2001). The BHVO-1 analyses yielded $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mean ratios of 0.70342 ± 0.00027 (2σ , $n = 5$) within the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ reference ratios of 0.703436 (Raczek *et al.* 2003). At the same session, for MIR were achieved mean ratios of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70303 \pm 0.00006$ and $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} = 0.0026 \pm 0.0001$ (2σ , $n = 29$). In this session, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mean ratios of Durango apatite of 0.70610 ± 0.00010 (2σ , $n = 8$) and Madagascar of 0.71181 ± 0.00005 (2σ , $n = 35$) were similar to published values of 0.70634 ± 0.00014 (2σ) for Durango and 0.71180 ± 0.00011 (2σ) for Madagascar by Yang *et al.* (2014). These results can be consulted in the Appendix A.9.

LA-ICP-MS Sr isotopic composition analysis of Ipirá-1, Ipirá-2 and Ipirá-3 yielded respectively $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mean ratios of 0.71021 ± 0.00032 (2σ , $n = 16$), 0.71050 ± 0.00022 (2σ , $n = 8$) and 0.71097 ± 0.00027 (2σ , $n = 9$) (Table.4.10). The error bar graph showed great range of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios between Ipirá crystals (Fig.4.13) Ipirá apatite crystals showed two groups of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios, with a weighted mean ratio of 0.71070 ± 0.00015 (Ipirá-2 and Ipirá-3) and 0.71050 ± 0.00013 (Ipirá-1) (Fig.4.14).

Table 4.10: Sr isotopic composition of Ipirá acquired by LA-MC-ICP-MS in this study.

Sample	Spot Size (um)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2 \text{ SD}$	$^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2 \text{ SD}$	$^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$	$\pm 2 \text{ SD}$
Ipirá 1	85	0.71034	0.00065	0.0520	0.0004	0.00621	0.00005
Ipirá 1	85	0.71070	0.00087	0.0514	0.0003	0.00613	0.00003
Ipirá 1	85	0.71059	0.00050	0.0508	0.0002	0.00607	0.00002
Ipirá 1	85	0.71059	0.00053	0.0503	0.0002	0.00600	0.00003
Ipirá 1	85	0.71137	0.00045	0.0493	0.0003	0.00589	0.00004
Ipirá 1	130	0.70999	0.00025	0.0498	0.0005	0.00594	0.00006
Ipirá 1	130	0.70999	0.00020	0.0512	0.0004	0.00611	0.00004
Ipirá 1	130	0.70989	0.00024	0.0507	0.0003	0.00606	0.00004
Ipirá 1	130	0.70994	0.00016	0.0507	0.0002	0.00605	0.00002
Ipirá 1	130	0.71014	0.00024	0.0494	0.0002	0.00590	0.00002
Ipirá 1	130	0.71002	0.00021	0.0496	0.0002	0.00592	0.00003
Ipirá 1	130	0.70996	0.00022	0.0497	0.0004	0.00593	0.00005
Ipirá 1	130	0.70990	0.00016	0.0500	0.0003	0.00597	0.00003
Ipirá 1	130	0.70985	0.00014	0.0504	0.0002	0.00601	0.00002
Ipirá 1	130	0.71010	0.00014	0.0497	0.0001	0.00593	0.00002
Ipirá 1	130	0.70998	0.00018	0.0491	0.0001	0.00586	0.00002
Average Ipirá 1	n=16	0.71021	0.00032	0.0503	0.0003	0.00600	0.00003
%RSD		0.058		1.643		1.643	
Ipirá 2	85	0.71063	0.00023	0.0528	0.0002	0.00630	0.00002
Ipirá 2	85	0.71034	0.00025	0.0526	0.0002	0.00628	0.00003
Ipirá 2	85	0.71033	0.00019	0.0531	0.0003	0.00634	0.00004
Ipirá 2	85	0.71031	0.00022	0.0535	0.0004	0.00639	0.00004
Ipirá 2	85	0.71064	0.00022	0.0540	0.0003	0.00645	0.00004
Ipirá 2	85	0.71055	0.00020	0.0541	0.0002	0.00646	0.00002
Ipirá 2	85	0.71047	0.00023	0.0534	0.0002	0.00638	0.00002
Ipirá 2	85	0.71073	0.00022	0.0524	0.0002	0.00626	0.00002
Average Ipirá 2	n=8	0.71050	0.00022	0.0532	0.0002	0.00636	0.00003
%RSD		0.023		1.167		1.167	
Ipirá 3	85	0.71089	0.00025	0.0510	0.0004	0.00609	0.00004
Ipirá 3	85	0.71078	0.00027	0.0525	0.0004	0.00627	0.00005
Ipirá 3	85	0.71097	0.00024	0.0526	0.0003	0.00628	0.00004
Ipirá 3	85	0.71085	0.00026	0.0526	0.0002	0.00629	0.00002
Ipirá 3	85	0.71080	0.00028	0.0515	0.0002	0.00615	0.00002
Ipirá 3	85	0.71104	0.00027	0.0509	0.0002	0.00608	0.00003
Ipirá 3	85	0.71126	0.00028	0.0514	0.0002	0.00614	0.00003
Ipirá 3	85	0.71128	0.00024	0.0518	0.0004	0.00619	0.00004
Ipirá 3	85	0.71087	0.00033	0.0524	0.0004	0.00626	0.00005
Average Ipirá 3	n=9	0.71097	0.00027	0.0519	0.0003	0.00619	0.00004
%RSD		0.026		1.317		1.317	
Average Ipirá	n=33	0.71049	0.00028	0.0514	0.0003	0.00614	0.00003

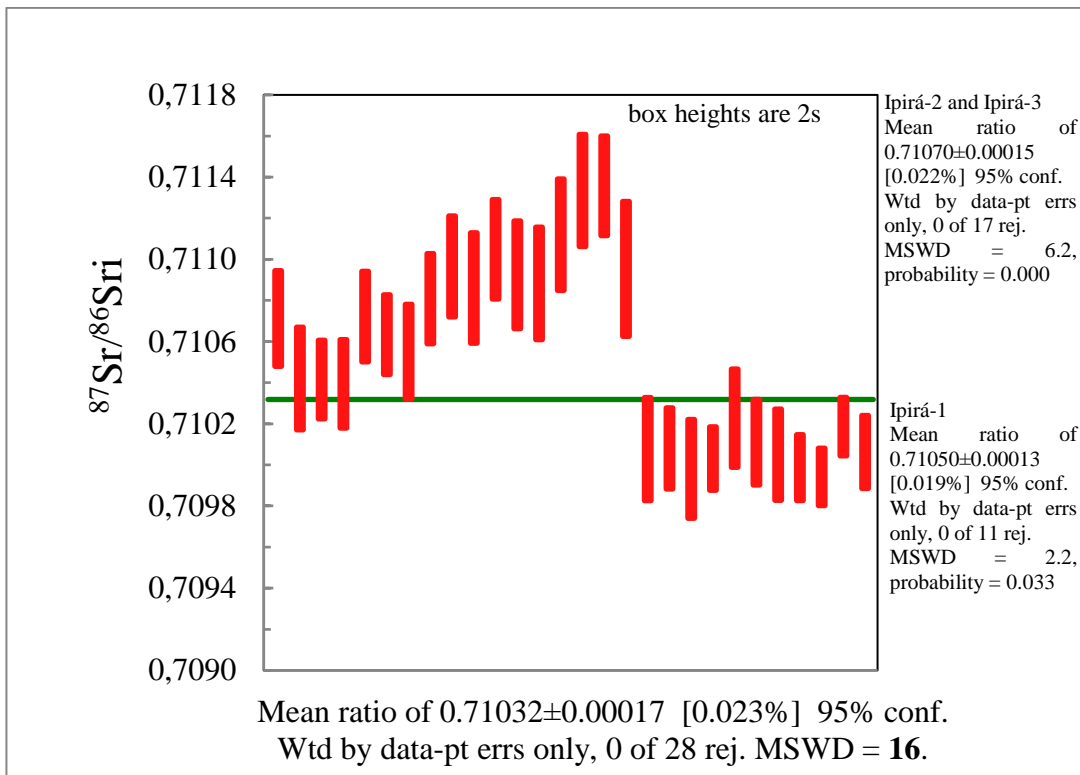


Figure 4.14: Error bars graph of measured isotopic ratios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ by LA-ICP-MS for Ipirá apatite. Ipirá 2 and 3 shows great shift to Ipirá 1 (only spot size of 130um), agreeing with this distinction in U-Pb ages. The mean ratios of each group are displayed on the error bars graphics side, and general mean ratio under. Error bars are at 2sigma level of uncertainty.

4.5- DISCUSSION

4.5.1 Ipirá U-Pb reference material evaluation by LA-MC-ICP-MS.

High U concentration of Ipirá apatites turned into a strong signal during U-Pb dating by LA-MC-ICP-MS. The three Ipirá apatite crystal showed precise ages of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, taking into account RSD <2% (less than McClure M. and Durango apatite in the same session). The U-Pb dating by LA-ICP-MS was accurate; taking into consideration, the age adopted for reference materials and Ipirá apatite ages extremely consistent with the ID-TIMS ages. Ipirá has two crystallization ages, ~2,092 Ma and ~2,065-2,057 Ma, the older shows to be heterogenous. The LA-MC-ICP-MS results of Ipirá-1 shows variable U-Pb ages, indicating the heterogeneity of this crystal. This can also be interpreted by the high MSWD of the $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ weighted average ages of Ipirá-1 and consistent with the high ID-TIMS ages uncertainties. ^{207}Pb -correction used Madagascar as reference material and Durango, McClure M. and, 401 apatites as secondary reference material and provided a concordant age for Ipirá-3. The Madagascar and Ipirá-2 ages were reproduced using Ipirá-3 apatite as the primary reference material, demonstration of its suitable use as reference material for this methodology.

The moderate Th/U ratios of Ipirá apatite makes the interference from the ^{230}Th (intermediate daughter nuclide of ^{238}U ; Shrerer 1984), unlikely. Thus, the Ipirá apatite reverse discordance on TW Concordia is probably caused by slight excess of Pb correction, hence the adopted Pb_0 is somewhat different. Although Ipirá apatite has two distinct age groups, the younger (Ipirá-2 and Ipirá-3) shows great homogeneity, given the low RSD % of isotopic ratios and ages. Theoretically, old ages of Ipirá apatite decrease the secular disequilibrium effects and turns into better concordance of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ages after Pb correction.

Until the present study, Mineville and Otter Lake apatites were the only Proterozoic apatites U-Pb dated by LA-ICP-MS as potential reference material. Otter Lake has ages available by ID-TIMS (Barfod *et al.* 2005, 913 ± 7 Ma, MSWD = 0.24) and Mineville is not yet available. Chew *et al.* (2011) studied U-Pb age homogeneity of both apatites and used NIST-610 as the primary standard for LA-ICP-MS U-Pb dating, obtained a weighted mean ages of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = 1,008 \pm 15$ Ma (MSWD=1.8) for Mineville and 932 ± 12 Ma (MSWD=1.0) for Otter Lake. The ages obtained by lower interception on TW diagram, formed by data regression or anchored in Pb_0 (Stacey & Kramers evolution model) and analytical session using RM with different matrix composition (NIST-610), make unlikely comparison between the both apatites and Ipirá. The best comparison for our study would be with Chew *et al.* (2014), who used the same apatite as primary RM (Madagascar apatite) and used ^{207}Pb correction. Ipirá-2 and Ipirá-3 shows smaller variation in ages (MWSW = 0.22) than Durango (32.20 ± 0.51 Ma; MSWD=1.04) and McClure (524.60 ± 3.29 ; MSWD = 2.50) dated by Chew *et al.* (2014), using similar methodology.

In addition, the crystal BRA-1 (U-Pb age of $\sim 2,061$ Ma) used as internal reference material for U-Pb dating in the Lunar and Planetary Institute (Houston-TX, USA), probably comes from Ipirá deposits (e-mail communication with prof. Dr. Norman). This crystal used as reference material in U-Pb dating of lunar samples (*e.g.* Norman & Nemchin 2014) is similar in age to the younger generation of Ipirá (this study) and corroborates with the application of Ipirá apatite as reference material.

4.5.2 Ipirá Sm-Nd and Sr/Sr reference material evaluation by LA-MC-ICP-MS

Ipirá apatite has low Sr content and wide range of $^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ ratios compared to with other RM apatites. The apatites used as RM usually have Sr concentration higher than 1000 ppm, especially to avoid Ca-P-O polyatomic interference in LA-ICP-MS analyses (*e.g.* Copeland *et al.* 2008; 2010; Horstwood *et al.* 2008). The Er/Sr and Yb/Sr ratios must be lower than <0.1 to minimize potential isobaric interference from ^{167}Er , $^{171}\text{Yb}^{+2}$ and $^{173}\text{Yb}^{+2}$ (Yang *et al.* 2014). Yang *et al.* (2014) demonstrated that Sr concentrations above 500 ppm and large spot (100-160 μm) yields an absolute precision of 0.0001 for $^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ measurements. The Ipirá-1 results confirmed the precision of analysis as a function of the spot size, with a substantial precision increase changing spot size from 85 to 130 μm (SD decrease from ~ 0.0006 to 0.0002). Ipirá is methodologically feasible in relation to the Er/Sr and Yb/Sr ratios, but the analysis precision of the Ipirá

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

crystals was lower (0.05%-0.02%) than other apatites used as reference material, effect of low Sr concentration. The intercrystalline variability of Ipirá $^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ ratios indicates heterogeneities; which requires individual characterization of each crystal for use as a reference material for the method.

The REE-poor Ipirá apatite has low concentrations of Nd, and therefore, low ^{144}Nd concentration. The precision of the ^{144}Nd measurements would be affected by isobaric interference of ^{144}Sm . The RSD % of $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$, $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$ isotopic ratios and calculated ϵNd for all analyses of the three Ipirá crystals was respectively 5.51 %, 0.3% and 21.45%, lower precision than Durango apatite (5.51%, 0.01 and 16.01%), considered heterogeneous by Foster & Vance (2006) and Yang *et al.* (2014). The homogeneity of crystals is too important, Madagascar has nearly the same Durango Sm and Nd concentrations, but Madagascar is significantly more homogeneous ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$, $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$ and ϵNd , RSD % of 1.37%, 0.01% and 2.5%, respectively). Although the analyses are consistent with the evolution curve of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ for U-Pb reference age of Ipirá, there is clearly a range of Nd ratios between the crystals.

We conclude from results that Ipirá apatite is not recommended as Sr and Nd reference material for LA-ICP-MS.

4.6 CONCLUSIONS

The results of the LA-MC ICP-MS were validated by several reference materials and demonstrated great precision and accuracy. Ipirá apatite ages Pb corrected (^{207}Pb) acquired by LA-MC-ICP-MS was consistent with ID-TIMS ages. The younger generation of Ipirá apatite was considered homogeneous for U-Pb dating and can be used as reference material to LA-ICP-MS U-Pb dating. The main qualities of Ipirá apatite application as reference material for LA-ICP-MS U-Pb dating can be summarized in:

- i) High U and Th concentration;
- ii) Great ages concordance ($^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$)
- iii) The oldest apatite evaluated by ID-TIMS and LA-ICP-MS (~2,065-2,057 Ma)
- iv) Great accuracy of LA-MC-ICP-MS ^{207}Pb -corrected ages compared to ID-TIMS ^{204}Pb corrected ages.
- v) Major, trace elements and isotopic composition (Nd, Sr and U-Th) available from the same crystals.
- vi) A large number of crystals for distribution.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

Os resultados das análises por LA-MC ICP-MS foram validados por vários materiais de referência e demonstraram grande precisão e exatidão. As idades da apatita de Ipirá corrigidas para Pb (^{207}Pb) adquiridas por LA-MC-ICP-MS foram consistentes com as idades obtidas por ID-TIMS corrigidas para Pb (^{204}Pb). A geração mais jovem da apatita de Ipirá foi considerada homogênea para datações U-Pb e pode ser utilizada como material de referência para a datação ^{207}Pb -corrigida por LA-ICP-MS. As principais qualidades na utilização da apatita de Ipirá como Material de Referência podem ser resumidas em:

- i). Alta concentração de U e Th.
- ii). Ótima concordância entre as idades $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ e $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ corrigidas para Pb.
- iii). A apatita mais antiga proposta como Material de Referência para geocronologia U-Pb por LA-ICP-MS
- iv). Grande precisão das idades corrigidas ^{207}Pb por LA-MC-ICP-MS.
- v). Composições químicas e isotópicas (Nd e Sr) disponíveis.
- vi). Um grande número de cristais para distribuição.

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

REFERÊNCIAS

- Aberg G. 1995. The use of natural strontium isotopes as tracers in environmental studies. *Water, Air Soil & Pollution*, **79**:309-322.
- Adams C.J., Campbell H.J., Griffin W.L. 2005. Isotopic microanalysis of seawater strontium in biogenic calcite to assess subsequent re-homogenisation during metamorphism. *Chemical Geology*, **220**:67–82.
- Aillon M.P. & Barbosa J.F.S. 1992. Rochas metamórficas de alto grau da região de Cachoeira, São Felix e Cruz das Almas. Bahia, I Simposio Regional de Geologia. Baha-Sergipe, 52-54.
- Alibert C., Barbosa, J.S.F., 1992. In: Ages U-Pb déterminés à la SHRIMP sur des zircons du complexe de Jequié, Craton de São Francisco, Bahia, Brésil. Im: Réunion des Sciences de la Terre. Société Géologique de France, Toulouse, p. 4
- Allègre C.J. & Ben Othman D. 1980. Nd-Sr isotopic relationship in granitoid rocks and continental crust development: a chemical approach to orogenesis. *Nature*, **286**:335-342.
- Almeida F.F.M. 1977. O Cráton do São Francisco. *Revista Brasileira de Geociências*, **7**:349-364. <http://www.ppegeo.igc.usp.br/index.php/rbg/article/viewFile/11179/10638>
- Amelin Y. & Zaitsev A.N. 2002. Precise geochronology of phosphates and carbonates: The critical role of U-series disequilibrium in age interpretations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**:2399–2419.
- Andersen T. 2002. Correction for common lead in U-Pb analyses that do not report ²⁰⁴Pb, *Chemical Geology*, **192**: 59-79.
- Armstrong R.L. 1968. A model for the evolution of strontium and lead isotopes in a dynamic Earth. *Reviews of Geophysics*, **6**:175–199.
- Balter V., Lecuyer C. 2004. Determination of Sr and Ba partitioning coefficients between apatite and water from 5 C to 60 C: a new thermometer for aquatic environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**:423-432.
- Barbosa J.S.F. 1990. The granulites of the Jequié complex and Atlantic mobile belt, southern Bahia, Brazil: an expression of archaic-proterozoic plate convergence. In: Vielzeuf, D., Vidal, P. (Eds.), *Granulites and crustal evolution*. Verlag, Springer, 195-221.
- Barbosa J. S. F., Sabate P., Marinho M.M. 2003. O cráton do São Francisco na Bahia: Uma síntese. *Revista Brasileira de Geociências*, **33**: 3-6.
- Barfod G.H., Krogstad E.J., Frei R., Albarede F. 2005. Lu–Hf and Pb geochronology of apatites from Proterozoic terranes: a first look at Lu–Hf isotopic closure in metamorphic apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**:1847–1859.
- Bastrakov, E., Jaireth S., Mernagh T. 2010. Solubility of Uranium in hydrothermal fluids at 25° to 300°C: *Geoscience Australia*, **29**:91 p.
- Bau M. & Dulski P. 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, **79**(1-2):37–55. doi:10.1016/0301-9268(95)00087-9
- Becker J.S. 2005. Recent developments in isotope analysis by advanced mass spectrometric techniques. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **17**:1172-1186.
- Bekker A., Holland H. D., Wang P.-L., Rumble D., Stein H. J., Hannah J. L., Beukes N. J. 2004. Dating the rise of atmospheric oxygen. *Nature*, **427**(6970), 117–120. doi:10.1038/nature02260
- Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S., Fisher N.I. 2002. Apatite as an indicator mineral for mineral exploration: trace-element compositions and their relationship to host rock type. *Journal Geochemistry of Exploration*, **76**:45–69. doi: 10.1016/S0375-6742(02)00204-2

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

- Bickford M.E., Chase R.B., Nelson B.K., Shuster R.D., Arruda E.C. 1981. U–Pb studies of zircon cores and overgrowths, and monazite: Implications for age and petrogenesis of the northeastern Idaho Batholith. *Journal of Geology*, **89**:433–457.
- Birch F. 1958. Differentiation of the mantle. *Geological Society of American Bulletin*, **69**: 483-486
- Bizzarro M., Simonetti A., Stevenson R.K., Kurszlaukis S. 2003. In situ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ investigation of igneous apatites and carbonates using laser-ablation MC-ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**:289–302.
- Bizzi L. A., Schobbenhaus C., Vidotti R. M., Gonçalves J. H. 2003. Geology of Brazil in the Context of the South American Platform. In: CPRM (ed.), Brasília, CPRM, 5-25.
- Black L.P. & Gulson B.L. 1978. The age of the Mud Tank carbonatite, Strangways Range, Northern Territory. Bureau of Mineral Resources. *Journal Australian Geology and Geophysics*, **3**:227–232.
- Black S.L., Kamo C.M., Allen D.W., Davis J.N., Aleinikoff J.W., Valley R., Mundil I.H., Campbell R.J., Korsch I.S., Williams C. 2004. Improved $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ microprobe geochronology by the monitoring of a trace-element-related matrix effect: SHRIMP, ID-TIMS, and LA-ICP-MS and oxygen isotope documentation for a series of zircon standards. *Chemical Geology*, **205**:115-140
- Boyett M. & Carlson R.W. 2005. ^{142}Nd evidence for early (>4.53 Ga) global differentiation of the silicate. *Earth Science*, **309**:576-581.
- Boyett, M., Carlson R.W., Horan M. 2010. Old Sm–Nd ages for cumulate eucrites and redetermination of the solar system initial $^{146}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}$ ratio. *Earth and Planetary Science Letters*, **291**:172–181.
- Bruand E., Fowler M., Storey C., Darling J. 2017. Apatite trace element and isotope applications to petrogenesis and provenance. *American Mineralogist*, **102**(1): 75-84
- Carlson R.W., Boyett M., Horan M. 2007. Chondritic barium, neodymium, and samarium isotopic heterogeneity and early earth differentiation. *Science*, **316**:1175–1178.
- Caro G., Bourdon B., Birck J.L., Moorbath, S. 2003. $^{146}\text{Sm}-^{142}\text{Nd}$ evidence from metamorphosed sediments for early differentiation of the Earth's mantle. *Nature*, **423**:428-432.
- Caro G., Bourdon B., Wood B. J., Corgne S. 2005. Trace element fractionation in Hadean mantle generated by melt segregation from a magma ocean. *Nature*, **436**:246-249.
- Caro G., Bourdon B., Halliday A.N., Quitte G. 2008. Super-chondritic Sm/Nd ratios in Mars, the Earth and the Moon. *Nature*, **452**:336–339.
- Caro G. & Bourdon B. 2010. Non-chondritic Sm/Nd ratio in the terrestrial planets: consequences for the geochemical evolution of the mantle crust system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**:3333–3349.
- Carter A. & Foster G.L. 2009. Improving constraints on apatite provenance: Nd measurement on fission-track-dated grains. *Geological Society London Special Publications*, **324**:57–72.
- Catanzaro E. J. & Hanson G. N. 1971. U-Pb ages for sphere from early Precambrian igneous rocks in northeastern Minnesota northwestern Ontario. *Canadian Journal of Earth Sciences* **8**(13):291-324
- Chamberlain K.R. & Bowring S.A. 2000. Apatite-feldspar U–Pb thermochronometer: A reliable mid-range (450 °C), diffusion controlled system. *Chemical Geology*, **172**:173–200.
- Chen W. & Simonetti A. 2013. In situ determination of major and trace elements in calcite and apatite, and U–Pb ages of apatite from the Oka carbonatite complex: Insights into a complex crystallization history. *Chemical Geology*, **353**:151-172.
- Cherniak D.J., Lanford W.A., Ryerson F.J. 1991. Lead diffusion in apatite and zircon using ion implantation and Rutherford Backscattering techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**:1663–1673.
- Chew D.M., Sylvester P.J., Tubrett M.N. 2011. U–Pb and Th–Pb dating of apatite by LA-ICPMS. *Chemical Geology*, **280**(1-2):200–216. doi:10.1016/j.chemgeo.2010.11.010
- Chew D.M. & Donelick R.A. 2012. Combined apatite fission track and U–Pb dating by LA-ICPMS and its application in apatite provenance analysis. *Mineralogical Association of Canada Short Course*, **42**:219–247.

- Chew D.M., Petrus J.A., Kamber B.S. 2014. U–Pb LA–ICPMS dating using accessory mineral standards with variable common Pb. *Chemical Geology*, **363**:185–199. doi:10.1016/j.chemgeo.2013.11.006
- Chew D.M. & Spikings R.A. 2015. Geochronology and Thermochemistry Using Apatite: Time and Temperature, Lower Crust to Surface. *Elements*, **11**: 189-194.
- Cocherie C., Fanning M., Jezequel P., Robert M. 2009. LA-MC-ICPMS and multi-ion counting system, and SHRIMP U–Pb dating of complex zircons from quaternary tephra from the French Massif Central: magma residence time and geochemical implications, *Geochimica Cosmochimica Acta* **73**(4):1095–1108.
- Cochrane R., Spikings R.A., Chew D., Wotzlaw J.F., Chiaradia M., Tyrrell, S. Schaltegger U., Van der Lelij R. 2014. High temperature (350 °C) thermochemistry and mechanisms of Pb loss in apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **127**:39–56.
- Condomines M., Gauthier P.J., Sigmarsson O. 2003. Timescales of magma chamber processes and dating of young volcanic rocks. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **52**:125–174.
- Conceição H. 1990. *Petrologie du massif syenitique, d’Itiuba, contributio a l’etude mineralogique des roches alcalines dans l’Etat de Bahia* (Bresil). Universite Paris-Sud, Centre d’Orsay, Franca. Tese de doutoramento, 395p.
- Conceição H. 1992. Petrologia dos Filões Graníticos e Sieníticos potássicos do Cinturão Móvel Salvador – Curaçá (Bahia). *Geochimica Brasiliensis*, **6**:37-54.
- Copeland S.R., Sponheimer M., le Roux P.J., Grimes V., Lee-Thorp J.A., de Ruiter D.J., Richards M.P. 2008. Strontium isotope ratios ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) of tooth enamel: a comparison of solution and laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry methods. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **22**:3187–3194.
- Copeland S.R., Sponheimer M., Lee-Thorp J.A., de Ruiter D.J., le Roux P. J., V., Codron D.R.P. 2010. Using strontium isotopes to study site accumulation processes. *Journal of Taphonomy*, **8**(2-3):157-127.
- Corfu F. & Ayres L.D. 1984. U–Pb age and genetic significance of heterogeneous zircon populations in rocks from the Favourable Lake Area, Northwestern Ontario. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **88**:86–101.
- Corfu F. 2000. Extraction of Pb with artificially too-old ages during stepwise dissolution experiments on Archean zircon. *Lithos*, **53**:279-291
- Corfu F. & Stone D. 1998. The significance of titanite and apatite U–Pb ages: Constraints for the post-magmatic thermal-hydrothermal evolution of a batholithic complex, Berens River area, northwestern Superior Province, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**:2979–2995.
- Corrie S.L. & Kohn M.J. 2007. Resolving the timing of orogenesis in the Western Blue Ridge, southern Appalachians, via in situ ID-TIMS monazite geochronology. *Geology*, **35**:627–630.
- Coulson I. M., Villeneuve M. E., Dipple G. M., Duncan R. A., Russell J. K. & Mortensen J. K. 2002. Time-scales of assembly and thermal history of a composite felsic pluton: constraints from the Emerald Lake area, northern Canadian Cordillera, Yukon. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **114**:331–356.
- Crowley J.L., Schoene B., Bowring S.A. 2007. U–Pb dating of zircon in the Bishop Tuff at the millennial scale. *Geology*, **35**:1123–1126.
- Curran J. M., Meighan I.G., Simpson D.D.A., Rogers G., Fallick A.E. 2001. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: a New Discriminant for Provenancing Neolithic Porcellanite Artifacts from Ireland. *Journal of Archaeological Science*, **28**(7):713–720 .doi:10.1006/jasc.2000.0582
- Cumberland S. A., Douglas G., Grice K., Moreau, J.W. 2016. Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of geological and geochemical processes. *Earth-Science Reviews*, **159**:160–185 .doi:10.1016/j.earscirev.2016.05.010
- Dalton S. J., Kosin M., Melo R.C., Santos R.A., Teixeira L.R., Sampaio A.R., Guimarães B.J.T., Vieira R., Borges V.P., Martins A.A.M., Arcanjo J.B., Loureiro H.S.C., Angelim L.A.A. 2003. *Mapa Geológico do Estado da Bahia- Escala 1:1.000.000*, Salvador CPRM, 2003. Versão 1.1. Programas Carta Geológica do Brasil

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

ao Milionésimo e Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil (PLGB). Convênio de Cooperação e Apoio Técnico-Científico CBPM-CPRM. <http://www.twiki.ufba.br/twiki/pub/IGeo/MapasCprm/bahia.pdf>

- Dedavid B.A., Gomes C.I., Machado G. 2007. *Microscopia Eletrônica de Varredura, aplicações e preparação de amostras*. Porto Alegre, Editora: Purcs. 60p.
- Delgado I. M. & Dalton de Souza J. 1975. Projeto Cobre-Curaçá: geologia econômica do Distrito Cuprífero do Rio Curaçá – Bahia – Brasil. Salvador, CPRM/DNPM, v.1.
- Dempster T.J., Jolivet M., Tubrett M.N., Braithwaite C.J.R. 2003. Magmatic zoning in apatite: a monitor of porosity and permeability change in granites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **145(5)**:568–577.
- DePaolo D.J. & Wasserburg G.J. 1976. Inferences about magma sources and mantle structure from variations of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. *Geophysic Research Letters*, **3**:743-746.
- DePaolo D. J. 1981. Neodymium isotopes in the Colorado Front Range and crust-mantle evolution in the Proterozoic. *Nature*, **291**:193-196.
- DePaolo D.J.; Linn A.M., Schubert G. 1991. The Continental Crust Age Distribution: Methods of Determining Mantle Separation Ages from Sm-Nd Isotopic Data and Application to the Southwestern United States. *Journal of Geophysic Research*, **96**:2071-2088.
- DeWitt E., Armstrong R.L., Sutter J.F., Zartman R.E (1984). U-Th-Pb, Rb-Sr, and Ar-Ar mineral and whole rock isotopic systematics in a metamorphosed granitic terrane, southeastern California. *Geological Society of America Bulletin*, **95**:723-739.
- Dubois J.C., Retali G., Cesario J. 1992. Isotopic analysis of rare earth elements by total vaporization of samples in thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **120(3)**:163–177 .doi:10.1016/0168-1176(92)85046-3
- Faure G. & Mensing T.M., 2005. *Isotopes – Principles and Applications*. Wiley (ed.) Hoboken, NJ 828p.
- Fisher Christopher M., McFarlane, Christopher R.M., Hanchar, John M., Schmitz, Mark D., Sylvester, Paul J., Lam, Rebecca, Longerich, Henry P. 2011. Sm–Nd isotope systematics by laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry: methods and potential natural and synthetic reference materials. *Chemical Geology*, **284**:1–20.
- Foster G.L. & Vance D. 2006. In situ Nd isotopic analysis of geological materials by laser ablation MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **21**:288–296
- Gallagher K., Brown R., Johnson C., 1998. Fission Track Analysis and its Applications to Geological Problems. *Annual Review Earth Planetary Science*, **26**:519-572.
- Gao S., Wedepohl K. H., 1995. The Negative Eu Anomaly in Archean Sedimentary Rocks: Implications for Decomposition, Age and Importance of Granitic Sources. *Earth Planetary Science Letter*, **133**:81-94
- Gehrels G. E., Valencia V. A., Ruiz, J. 2008. Enhanced precision, accuracy, efficiency, and spatial resolution of U-Pb ages by laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **9(3)**. doi:10.1029/2007gc001805
- Gerstenberger H. & Haase G. 1997. A highly effective emitter substance for mass spectrometric Pb isotope ratio determinations. *Chemical Geology*, **136(3-4)**:309–312. doi:10.1016/s0009-2541(96)00033-2
- Gibson, G. M. & Ireland T. R., 1996. Extension of Delamerian (Ross) orogeny into western New Zealand: Evidence from zircon ages and implications of crustal growth along the Pacific margin of Gondwana. *Geology*, **24**: 1087-1090.
- Gibson S. 2002. Igneous Rocks. A Classification and Glossary of Terms. Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks. LE MAITRE, R. W. (ed.). Cambridge, New York, Melbourne: Cambridge University, *Geological Magazine*, 367–367. doi:10.1017/s0016756803388028.

- Gonçalves G.O., Lana C., Scholz R., Buick I.S., Gerdes A., Kamo S.L., Corfu F., Rubatto D., Wiedenbeck M., Nalini Jr. H.A. and Oliveira L.C.A. 2018. The Diamantina monazite: a new low-Th reference material for microanalysis. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **42**:25-47. doi:10.1111/ggr.12192
- Green P.F., Crowhurst P.V., Duddy I.R., Japsen T., Holford S.P., 2006. Conflicting (U–Th)/He and fission track ages in apatite: enhanced He retention, not anomalous annealing behaviour. *Earth and Planetary Science Letters*, **250**(3–4):407–427.
- Haines P.W., Hand M., Sandiford M. 2001. Palaeozoic synorogenic sedimentation in central and northern Australia: a review of distribution and timing with implications for the evolution of intracontinental orogens. *Australian Journal of Earth Sciences*, **48**(6):911–928.
- Hanchar J.M. & Miller C.F. 1993. Zircon zonation patterns as revealed by cathodoluminescence and backscattered electron images. Implications for interpretation of complex crustal histories. *Chemical Geology*, **110**:1–13.
- Hanchar J.M. & Rudnick R. 1995. Revealing hidden structures. The application of cathodoluminescence and back-scattered electron imaging to dating zircons from lower crustal xenoliths. *Lithos*, **36**: 289–303.
- Harper C.L. & Jacobsen S.B. 1992. Evidence from coupled $^{147-146}\text{Sm}$ - $^{143-142}\text{Nd}$ systematics for very early (4.5 Gyr) differentiation of the Earth's mantle. *Nature*, **360**:728-732.
- Hasebe N., Barbarand J., Jarvis K., Carter A., Hurford A.J. 2004. Apatite fission-track chronometry using laser ablation ICP-MS. *Chemical Geology*, **207**(3–4):135–145.
- Hawkins D.P. & Bowring S.A. 1999. U–Pb monazite, xenotime and titanite geochronological constraints on the prograde to post-peak metamorphic thermal history of Paleoproterozoic migmatites from the Grand Canyon, Arizona. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **134**: 150–169.
- Henrichs I. A., O'Sullivan G., Chew D. M., Mark C., Babechuk M. G., McKenna C., Emo R. 2018. The trace element and U-Pb systematics of metamorphic apatite. *Chemical Geology*, **483**:218–238. doi:10.1016/j.chemgeo.2017.12.031
- Hodell, D.A., Quinn, R.L., Brenner, M., Kamenov, G. 2004. Spatial variation of strontium isotopes (Sr-87/Sr-86) in the Maya region: a tool for tracking ancient human migration. *Journal of Archaeological Science* **31**(5):585–601. doi:10.1016/j.jas. 2003.10.009.
- Hofmann, A.W., Jockum, K.P., Seufert M., White W.M. 1986. Nd and Pb in oceanic basalts: new constrains on mantle evolution. *Earth Planetary Science Letter*, **79**:33-45.
- Holmes A. 1911. The association of lead with uranium in rock-minerals and its application to the measurement of geological time. *Proceedings of the Royal Society of London*, **85**:248–256.
- Horstwood M. S. A., Foster G. L., Parrish R. R. Noble, S. R. and Nowell, G. M. (2003). Common-Pb corrected in situ U–Pb accessory mineral geochronology by LA-MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **18**(8): 837–846. doi:10.1039/b304365g.
- Horstwood M.S.A., Evans J.A., Montgomery J. 2008. Determination of Sr isotopes in calcium phosphates using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and their application to archaeological tooth enamel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**: 5659–5674.
- Hou K.J., Qin Y., Li Y.H., Fan C.F. 2013. In situ Sr, Nd isotopic measurement of apatite using laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (in Chinese with English abstract). *Rock and Mineral Analysis*, **32**(8): 547–554.
- Housh T. & Bowring S.A. 1991, Lead isotope heterogeneities within alkali feldspars: implications for the determination of initial lead isotopic compositions. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **55**:2309-2316.
- Houtermans F.G. 1946. Die isotopenhäufigkeiten im natürlichen blei und das alter des urans. *Naturwissenschaften*, **33**:185–186.

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

- Hughes J. M. & Rakovan J. 2002. The Crystal Structure of Apatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **48**(1):1-12. doi:10.2138/rmg.2002.48.1
- Isnard H.R., Brennetot C., Caussignac N., Chartier F. 2005. Investigations for determination of Gd and Sm isotopic compositions in spent nuclear fuels samples by MC ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry*, **246**: 66–73.
- Jackson S., Pearson N., Griffin W., Belousova E. 2004. The application of laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U–Pb zircon geochronology. *Chemical Geology*, **211**:47–69.
- Jacobsen S.B., Quick J. E., Wasserburg G.J. 1984. A Nd and Sr isotopic study of the Trinity peridotite; implications for mantle evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, **68**:361-378.
- Jacobsen S.B. & Wasserburg G.J. 1980. Sm/Nd isotopic evolution of chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, **50**:139-155.
- Janots E., Austrheim H., Spandler C., Hammerli J., Trepmann C.A., Berndt J., Magnin V., Kemp A.I.S. 2018. Rare earth elements and Sm-Nd isotope redistribution in apatite and accessory minerals in retrogressed lower crust material (Bergen Arcs, Norway). *Chemical Geology*, **484**:120-135.
- Jaffey, A. H., Flynn, K. F., Glendenin, L. E., Bentley, W. C., & Essling, A. M. (1971). Precision Measurement of Half-Lives and Specific Activities of U235 and U238. *Physical Review*, **4**(5):1889-1906. doi:10.1103/physrev.4.1889
- Joachimski M.M., von Bitter P.H., Buggisch W. 2006. Constraints on Pennsylvanian glacioeustatic sea-level changes using oxygen isotopes of conodont apatite. *Geology* **34**:277-280.
- Joachimski M.M., Breisig S., Buggisch W., Talent J.A., Mawson R., Gereke M., Morrow J.R., Day J., Weddige K. 2009. Devonian climate and reef evolution: Insights from oxygen isotopes in apatite. *Earth Planetary Sciences Letter*, **284**:599-609
- Kamber, B.S. & Webb, G.E. 2001. The geochemistry of late Archean microbial carbonate implications for ocean chemistry and continental erosion history. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(15): 2,509-2,525. Doi:10.1016/S0016-7037(01)00613-5
- Ketcham, R. A. 2015. Technical Note: Calculation of stoichiometry from EMP data for apatite and other phases with mixing on monovalent anion sites. *American Mineralogist*, **100**(7):1620–1623. doi:10.2138/am-2015-5171
- Kinoshita N., Paul M., Kashiv Y., Collon P., Deibel C.M., DiGiovine B., Greene J.P., Henderson D.J., Jiang C.L., Marley S.T., Nakanishi T., Pardo R.C., Rehm, K.E., Robertson D., Scott R., Schmitt C., Tang X.D., Vondrasek R., Yokoyama A. 2012. A shorter ^{146}Sm half-life measured and implications for ^{146}Sm - ^{142}Nd chronology in the Solar System. *Science*, **335**:1614-1617.
- Kosin M., Melo R. C., Souza J. D., Oliveira E. P., Carvalho M. J., Leite C. M. M. 2003. Geologia do segmento norte do Orógeno Itabuna-Salvador-Curaçá e guia de excursão. *Revista Brasileira de Geociências*, **33**:15-26.
- Kohn M.L., Rakovan J., Hughes J.M., 2002. *Phosphates- Geochemical, Geobiological and Materials Importance*. Ohio, Oxford. 642p.
- Kramers J. D., & Tolstikhin I. N., 1997. Two terrestrial lead isotope paradoxes, forward transport modelling, core formation and the history of the continental crust. *Chemical Geology*, **139**(1-4):75–110. doi:10.1016/s0009-2541(97)00027-2
- Kramm U. 1993. Mantle components of carbonatites from the Kola Alkaline Province, Russia and Finland:a Nd–Sr study. *European Journal of Mineralogy*, **5**:985 – 989.
- Krane K.S. 1987. *Introductory Nuclear Physics*. John Wiley & Sons, Oregon State University, USA, pp. 479–493.
- Kretz R., Campell J.L., Hoffman E.L., Hartree R., Teesdale W.J. 1999. Approaches to equilibrium in the distribution of trace elements among the principal minerals in a high-grade metamorphic terrane. *Journal of Metamorphic Geology*, **17**:41-59.
- Krogh T.E. & Davis G.L. 1975. Alteration in zircons and differential dissolution of altered a metamict zircon. *Carnegie Institution of Washington Yearbook*, **74**:619–623.

- Krom, M.D., Cliff, R.A., Eijsink, L.M., Herut, B., and Chester, R., 1999, The characterisation of Saharan dusts and Nile particulate matter in surface sediments from the Levantine Basin using Sr isotopes: *Marine Geology*, **155**:319–330.
- Ladeira, E.A. & Brockers Jr. H. 1969. *Geologia das Quadrículas de Poço de Fora, Esfomeado, Tanque Novo e Lajes*. Distrito Cuprífero do Rio Curaçá, Bahia, Brasil; Projeto Cobre. Geologia e Sondagem.
- Lana C., Farina F., Gerdes A., Alkmin A., Gonçalves G.O., Jardim A. C. 2017. Characterization of zircon reference materials via high precision U-Pb LA-MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **32**(10):2011-2023. <https://doi.org/10.1039/C7JA00167C>
- Li Q.L., Li X.H., Wu F.Y., Yin Q.Z., Ye H.M., Liu Y., Tang G.Q., Zhang C.L. 2012. In-situ SIMS U– Pb dating of Phanerozoic apatite with low U and high common Pb. *Gondwana Research*, **21**:745–756.
- Liu Z.C., Wu F.Y., Yang Y.H., Yang J.H., Wilde S.A. 2012. Neodymium isotopic compositions of the standard monazites used in U–Th–Pb geochronology. *Chemical Geology*, **334**:221–239.
- Loureiro H.S.C. 1991. Programa de Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil- Mundo Novo; Folha SC>24-Y-D-IV.,1/100.000, Estado da Bahia. DNPM/CPRM, 196 p, 2 mapas.
- Ludwig K.R. 1980. Calculation of uncertainties of U–Pb isotope data. *Earth and Planetary Science Letters* **46**:212–220.
- Ludwig K.R. 1998. On the treatment of concordant uranium–lead ages. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**:665–676.
- Ludwig K.R. 2012. *Isoplot Version 3.75-4.15: a Geochronological Toolkit for Microsoft Excel*. Berkeley Geochronology Center, Berkeley, CA.
- Lugmair G. W. 1974. Sm-Nd ages: a new dating method. *Meteoritics*, **9**:369
- Lugmair G. W., Scheinin N.B., Marti K. 1975. Sm-Nd age and history of Apollo 17 basalt 75075: evidence of early differentiation of the lunar exterior. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **6**:1419-1429
- Lugmair G.W., Shimamura T., Lewis R.S., Anders E. 1983. Samarium-146 in the early solar system: evidence from Neodimium in the Allende Meteorite. *Science*, **222**:1015-1018
- Mao M., Rukhlov A.S., Rowins S.M., Spence J., Coogan L.A. 2016. Apatite trace element compositions: A robust new tool for mineral exploration. *Economic Geology*, **111**:1187–1222.
- Marinho M. M. 1991. *La Séquence Volcano-Sédimentaire de Contendas–Mirante et la Bordure Occidentale du Bloc Jequié (Cráton du São Francisco-Brésil): Un exemple de Transition Archéean-Protérozoïque*. Blaise Pascal University, Clermont Ferrand, França. Ph.D. Thesis. 388p.
- Marks M.A.W., Wenzel T., Whitehouse M.J., Loose M., Zack T., Barth M., Worgard L., Krasz V., Eby G.N., Stosnach H., Markl G. 2012. The volatile inventory (F, Cl, Br, S, C) of magmatic apatite: an integrated analytical approach. *Chemical Geology*, **291**:241–255.
- Mattinson J.M. 1973. Anomalous isotopic composition of lead in young zircons. *Carnegie Institution of Washington Yearbook*, **72**:613–616.
- McDonough, W.F. & Sun, S.S. 1995. Composition of the Earth. *Chemical Geology* **120**: 223-253. DOI: 10.1016/009-2541(94)00140-4.
- McDowell F.W., McIntosh W.C., Farley K.A. 2005. A precise ⁴⁰Ar–³⁹Ar reference age for the Durango apatite (U–Th)/He and fission-track dating standard. *Chemical Geology*, **214**:249–263.
- McFarlane C.R.M. & McCulloch M.T. 2008. *Sm–Nd and Sr isotope systematics in LREE-rich accessory minerals using LA-MC-ICP-MS*. In: Sylvester, P. (Ed.), *Laser-Ablation ICPMS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Mineralogical Association of Canada Short Course, 40:117–133.
- McLean N.M., Bowring J.F., Bowring S.A. 2011. An algorithm for U–Pb isotope dilution data reduction and uncertainty propagation. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **12**: Q0AA18.

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

- Melo R.C. 1991. Texto Explicativo da Folha Pintadas. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. CPRM e DNPM
- Melo R.C., Loureiro H.S.C., Pereira L.H.M. 1995. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Serrinha. Folha SC-24Y-D. Escala 1: 250.000. MME/CPRM/SUREG-SA.80 p.
- Nakamura N., Tatsumoto M., Nunes P.D., Unruh D.M., Schwab A.P., Wildeman T.R. 1976. 4.4 b.y. old clast in boulder 7, Apollo 17: A comprehensive chronological study by U-Pb, Rb-Sr and Sm-Nd methods. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **6**:2309-2333
- Noce C.M., Machado N.; Teixeira W. 1998. U-Pb geochronology of gneisses and granitoids in the Quadrilátero Ferrífero (Southern São Francisco Craton): age constraints for Archean and Paleoproterozoic magmatism and metamorphism. *Revista Brasileira de Geociências*, **28**(1): 95-102.
- Norman M.D., & Nemchin A.A., 2014, A 4.2 billion year old impact basin on the Moon: U–Pb dating of zirconolite and apatite in lunar melt rock 67955: *Earth and Planetary Science Letters*, **388**:387–398, doi:10.1016/j.epsl.2013.11.040.
- Oliveira M. A. J. & Sighinolfi G.P. 1983. Geochemistry of Precambrian phosphate-carbonate intrusives from Bahia (Brazil). *Geochemical Journal*, **17**:277-287. https://www.jstage.jst.go.jp/article/geochemj1966/17/6/17_6_277/pdf
- Oliveira E.P. & Lafon J.M. 1995. Age of ore-rich Caraíba and Medrado. Bahia, Brazil. In: Sociedade Brasileira de Geologia, Congresso Brasileiro de Geoquímica, 5, CD-ROM
- Oliveira, E.P. 1998. The Cu-rich Caraíba and Cr-rich Medrado mafic–ultramafic complexes, Bahia, Brazil: U–Pb and Nd isotope constraints for Archaean lithospheric mantle remobilisation during the Paleoproterozoic, Belo Horizonte. In: Proceedings of the XL Congresso Brasileiro de Geologia, Sociedade Brasileira de Geologia, 48p.
- Oliveira E.P, Mello E.F., Mcnaughton N. 2002. Reconnaissance U–Pb geochronology of early Precambrian quartzites from Caldeirão belt and their basement, NE São Francisco Craton, Bahia, Brazil: implications for early evolution of the Palaeoproterozoic Salvador-Curaçá Orogen. *Journal of South American Earth Sciences*, **15**(3):284– 298.
- O’Nions, R. K.; Hamilton, P. J.; Hooker, P.J. 1983. A Nd isotope investigation of sediment related to crustal development in the British Isles. *Earth and Planetary Science Letters*, **63**:229-240.
- Oosthuyzen E.J. & Burger A.J. 1973. The suitability of apatite as an age indicator by the uranium–lead isotope method. *Earth and Planetary Science Letters*, **18**:29–36.
- Papanastassiou D.A., DePaolo D.J., Wasserburg G.J. 1977. Rb-Sr and Sm-Nd chronology and genealogy of basalts from Sea of Tranquility. *Proceedings in Lunar Science Conference 8th*, **2**:1639-1672
- Parrish R.R. & Noble S.R. 2003. Zircon U–Th–Pb geochronology by isotope dilution – Thermal ionization mass spectrometry (ID-TIMS). In: Hanchar JM and Hoskin PWO (eds.) Zircon. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **53**:183–213.
- Pasero M., Kampf A.R., Ferraris C., Pekov I. V., Rakovan J., White T. J. 2010. Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *European Journal of Mineralogy*, **22**(2):163–179. doi:10.1127/0935-1221/2010/0022-2022
- Paton C., Woodhead J.D., Hellstrom J.C., Hergt J.M., Greig A., Maas R., 2010. Improved laser ablation U–Pb zircon geochronology through robust downhole fractionation correction. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **11**. doi:10.1029/2009GC002618
- Pidgeon R.T., O’Neil J.R., Silver L.T., 1966. Uranium and lead isotopic stability in a metamict zircon under experimental hydrothermal conditions. *Science*, **154**:1538–1540.
- Pollack G.D., Krogstad, E.J., Bekker, A. 2009. U–Th–Pb–REE systematics of organic-rich shales from the ca. 2.15 Ga Sengoma Argillite Formation, Botswana: Evidence for oxidative continental weathering during the Great Oxidation Event. *Chemical Geology*, **260**(3-4):172–185. doi:10.1016/j.chemgeo.2008.10.038
- Prowatke S., & Klemme, S. 2006. Trace element partitioning between apatite and silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**(17): 4513–4527. doi:10.1016/j.gca.2006.06.162

- Raczek I., Jochum K.P., Hofmann A.W. 2003. Neodymium and strontium isotope data for USGS reference materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, GSP-1, GSP-2 and eight MPI-DING reference glasses. *Geostandard Newslettler*, **27**(2): 173–179.
- Rakovan J., McDaniel D.K., Reeder R. 1997. Use of surface-controlled REE sectoral zoning in apatite from Llallagua, Bolivia, to determine a single-crystal Sm–Nd age. *Earth and Planetary Science Letters*, **146**:329–336.
- Ramos F.C., Wolff J.A., Tollstrup D.L. 2004. Measuring $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variation in minerals and groundmass from basalts using LA-MC-ICPMS. *Chemical Geology*, **211**:135–158.
- Renne P.R., Karner D.B., Ludwig K.R. 1998. Absolute ages aren't exactly. *Science*, **282**:1840–1841.
- Reznitskii L.Z., Fefelov N.N., Vasilev E.P., Zarudneva N.V., Nekrasova E.A. 1998. Isotopic composition of lead from metaphosphorites and problem of the Slyudyanka Group age, the southern Baikal, Western Khamar Daban region. *Lithology and Mineral Resources*, **33**:432–441.
- Reznitskii L.Z., Sandimirova G.P., Pakhol'chenko Y.A., Kuznetsova S.V. 1999. The Rb–Sr age of the phlogopite deposits in Slyudyanka, southern Baikal region. *Doklady Earth Sciences*, **367**: 711–713.
- Ribeiro T.S. 2016. *Caracterização Geológica das Rochas Calcissilicáticas e Metacarbonáticas do Complexo Tanque Novo- Ipirá na Folha Pintadas-Ba: Potencial Metalogenético para Fosfato*, Salvador. Instituto de Geociências, Universidade Federal de Bahia. Tese de Mestrado, 181 p.
- Richard, A., C. Rozsypal, J. Mercadier, D. A. Banks, M. Cuney, M.-C. Boiron, M. Cathelineau 2012, Giant uranium deposits formed from exceptionally uranium-rich acidic brines. *Nature Geoscience*, **5**:142-146.
- Ringwood A. E. 1975. *Composition and Petrology of the Earth's Mantle*. McGraw-Hill, New York. 618p.
- Russell R.D. & Ahrens L.H. 1957. Additional regularities among discordant lead–uranium ages. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **11**:213–218.
- Russell W.A., Papanastassiou D.A., Tombrello T.A. 1978. Ca Isotope Fractionation on the Earth and other Solar System Materials. *Geochimica and Cosmochimica et Acta*. **42**:1075- 1090.
- Sabaté P., Cuney M., Vidal P. H. 1990. Expressão estrutural e plutônica de uma colisão transamazônica N–S no Cráton do São Francisco (Bahia–Brasil) Natal, Brazil. 36º Congresso Brasileiro de Geologia Boletim Resumos. SBG, 323p.
- Samson S.D. & Alexander J.E.C. 1987. Calibration of the interlaboratory ^{40}Ar – ^{39}Ar dating standard, MMhb–1. *Chemical Geology*, **66**:27– 34.
- Sano, Y. & K. Terada. 1999. Direct ion microprobe U–Pb dating of fossil teeth of Permian shark. *Earth Planetary Science Letter*. **174**:75-80,
- Sano Y., Oyama T., Terada K., Hidaka H. 1999. Ion microprobe U–Pb dating of apatite. *Chemical Geology*, **153**:249–258.
- Satish-Kumar, M.2015. Chemostratigraphy as a Tool for Determining Depositional Ages of Metamorphosed Carbonate Rocks Prior to Supercontinent Formation. *Journal of the Indian Institute of Science*. **95**(2).
- Scharer U. 1984. The effect of initial ^{230}Th disequilibrium on young U–Pb ages: The Makalu case, Himalaya. *Earth and Planetary Science Letters*, **67**:191–204.
- Schenk V. 1980. U–Pb and Rb–Sr radiometric dates and their correlation with metamorphic events in the granulite-facies basement of the serre, Southern Calabria (Italy). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **73**:23–38.
- Schmitz M.D. & Schoene B. 2007. Derivation of isotope ratios, errors, and error correlations for U–Pb geochronology using ^{205}Pb – ^{235}U –(^{233}U)-spiked isotope dilution thermal ionization mass spectrometric data. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **8**: Q08006.
- Schneider S., Hammerschmidt K., Rosenberg C., Gerdes A. 2015. U–Pb ages of apatite in the western Tauern Window (Eastern Alps): Tracing the onset of collision-related exhumation in the European plate. *Earth and Planetary Science Letters*, **418**:53-56. Doi:[10.1016/j.epsl.2015.02.020](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.02.020)

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

- Schidlowski M., Eichmann, R. and Junge, C.E. 1975. Precambrian sedimentary carbonates. Carbon and oxygen isotope geochemistry and implications for the terrestrial oxygen budget. *Precambrian Research*, **2**:61-69,
- Schoene B. & Bowring S.A. 2006. U–Pb systematics of the McClure Mountain syenite: thermochronological constraints on the age of the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ standard McClure. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **151**:615–630.
- Schoene B. & Bowring S. A. 2007. Determining accurate temperature–time paths in U–Pb thermochronology: an example from the SE Kaapvaal craton, southern Africa. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **71**:165–185.
- Schoene B. & Bowring S.A. 2010, Rates and mechanisms of Mesoarchean magmatic arc construction, eastern Kaapvaal craton, Swaziland. *Geological Society of America Bulletin*, **122**:408-429. doi: 10.1130/B26501.1.
- Schoene B., Schaltegger U., Brack P., Laskoczy C., Stracke A., Günther D. 2012. Rates of magma differentiation and emplacement in a ballooning pluton recorded by U–Pb TIMS-TEA, Adamello batholith, Italy. *Earth and Planetary Science Letters*, **355-356**:162-173. Doi:[10.1016/j.epsl.2012.08.019](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.08.019)
- Silva, L.C., Mcnaughton, N.P., Melo, R.C., Fletcher, I. R. 1997. U-Pb SHRIMP ages in the Itabuna-Caraíba TTG high-grade complex: the first window beyond the paleoproterozoic overprint of the eastern Jequié cráton, NE Brazil, Salvador. In: International symposium on granites and associated mineralization (ISGAM), 282-283.
- Silva, L.C., Armstrong, R., Delgado, I.M., Pimentel, M., Arcanjo, J.B., Melo, R.C., Teixeira, L.R., Jost, H., Cardoso Filho, J.M., Pereira, L.H.M. 2002. Reavaliação da evolução geológica em terrenos Pré-cambrianos brasileiros com base em novos dados U-Pb SHRIMP, parte I: Limite centro-oriental do Cráton do São Francisco. *Revista Brasileira de Geociências* **32**(4):501-502.
- Silva M.G., Martin H., Abram M.B. 1996. *Datação do Corpo Máfico-Ultramáfico da Fazenda Mirabela (Ipira-Bahia) pelo Método Sm-Nd: Implicações Petrogenéticas e Geotectônicas*. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 39. Salvador, 1982. Anais, Salvador, SBG. **2**: 217-220.
- Spell T.L. & McDougall I. 2003. Characterization and calibration of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating standards. *Chemical Geology*, **198**:189–211.
- Stacey J.C. & Kramers J.D. 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters*, **26**:207–221. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(75\)90088-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(75)90088-6)
- Števkó M., Uher P., Ondrejka M., Ozdín D., Bačík P. 2014. Quartz-apatite-REE phosphates-uraninite vein mineralization near Čučma (eastern Slovakia): a product of early Alpine hydrothermal activity in the Gemeric Superunit, Western Carpathians. *Journal of Geosciences*, **59**:209–222.
- Sun Y., Wiedenbeck M., Joachimski M.M., Beier C., Kemner F., Weinzierl C. 2016. Chemical and oxygen isotope composition of gem-quality apatites: Implications for oxygen isotope reference materials for secondary ion mass spectrometry (SIMS). *Chemical Geology*, **440**:164–178. doi:10.1016/j.chemgeo.2016.07.013
- Teiber H., Marks M. A. W., Arzamastsev A. A., Wenzel T., & Markl G. 2015. Compositional variation in apatite from various host rocks: clues with regards to source composition and crystallization conditions. *Journal of Mineralogy and Geochemistry*, **192**(2):151–167. Doi:10.1127/njma/2015/0277.
- Teixeira W. & Mello F. C. H. 1991. An outline of Early Proterozoic crustal evolution in the São Francisco Craton, Brazil: a review. *Precambrian Research*, **53**:1-22.
- Teixeira L. R. 1997. *O Complexo Caraíba e a Suíte São José do Jacuípe no Cinturão Salvador–Curaçá (Bahia, Brasil): petrologia, geoquímica e potencial metalogenético*. Salvador, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia.. Tese de Doutorado 243 p.
- Teixeira W., Sabaté P., Barbosa, J., Noce C.M., Carneiro M.A. 2000. Archean and Paleoproterozoic tectonic evolution of the São Francisco Craton. In: Cordani, U.G., Milani, E.J., ThomasFilho, Campos, D.A. (Eds.), *Tectonic Evolution of South America*. 31st International Geological Congress, Rio de Janeiro, 101-137p.
- Tera F. & Wasserburg G.J. 1972. U–Th–Pb systematics in three Apollo 14 basalts and the problem of initial Pb in lunar rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, **14**: 281–304.

- Thompson J., Meffre S., Maas R., Kamenetsky V. Kamenestky M., Goemann K., Ehrig K., Danyushevky. 2016. Matrix effects in Pb/U measurements during LA-ICP-MS analysis of the mineral apatite. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **31**(6):1206-1215. DOI: 10.1039/c6ja00048g
- Thomson S.N., Gehrels G.E., Ruiz J., Buchwaldt R., 2012. Routine low-damage apatite U–Pb dating using laser ablation-multicollector-ICPMS. *Geochemistry, Geophysics and Geosystems*. **13**(2):Q0AA21. <http://dx.doi.org/10.1029/2011GC003928>.
- Thomson, S.N., Gehrels, G.E., Cecil, R., Ruiz, J. 2009. Exploring routine laser ablation multicollector ICP-MS U–Pb dating of apatite. American Geophysical Union, Fall Meeting.
- Tilton G.R. 1960. Volume diffusion as a mechanism for discordant lead ages. *Journal of Geophysical Research*, **65**:2933–2945.
- Veiga P. & Couto P. A. 1971. Projeto Apatita, relatório final. (Salvador): CPRM, Convênio CPRM/DNPM. Relatório interno.
- Vergara M.D, Torquato J.R., Kawashita K., 1998. Geocronologia Nuclear. Capítulo IX: Método Samário-Neodímio. *Revista de Geologia*, **11**:53-85.
- Verma S.P., Torres-Alvarado I.S., Satir M., Dobson P. 2005. Hydrothermal alteration effects in geochemistry and Sr, Nd, Pb, and O isotopes of magmas from Los Azufres geothermal field, Mexico: A statistical approach: *Geochemical Journal*, **39**:141-163.
- Vlach S. R. F. & Del Lama E. A. 2002. Idades Th-U-Pb-Th de monazita e geotermobarometria de rochas metapelíticas de alto grau do sistema orogênico Itabuna-Salvador-Curaçá, BA, Brasil: um estudo em microsonda eletrônica. *Geologia USP. Série Científica*, **2**(1):09–22. doi:10.5327/s1519-874x2002000100004
- Wall F. & Zaitsev, A.N. 2004. *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province*. Mineralogical Society Series, 10. Mineralogical Society, London, 498 pp.
- Wasserburg G.J., Jacobsen S.B., DePaolo D.J., McCulloch M.T., Wen T. 1981. Precise determination of Sm/Nd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**:2311–2323.
- Watson E.B., Harrison T.M., Ryerson F.J., 1985. Diffusion of Sm, Sr, and Pb in fluorapatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**:1813–1823.
- Wendt I. & Carl C. 1991. The statistical distribution of the mean squared weighted deviation. *Chemical Geology*, **86**:275–285.
- Wendt I. 1984. A three-dimensional U/Pb discordia plane to evaluate samples with common lead of unknown isotopic composition. *Chemical Geology*, **46**:1–12.
- Wetherill G.W. 1956. Discordant uranium–lead ages. *Transactions of the American Geophysical Union*, **37**:320–326.
- Williams I.S. 1998. U–Th–Pb geochronology by ion microprobe. In: McKibben MA, Shanks WC III, and Ridley WI (eds.) Applications of Microanalytical Techniques to Understanding Mineralizing Processes. *Reviews in Economic Geology*, **7**:1–35.
- Willigers B.J.A., Baker J.A., Krogstad E.J., Peate D.W. 2002. Precise and accurate *in situ* Pb–Pb dating of apatite, monazite, and sphene by laser ablation multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**:1051–1066.
- Woodhead J. D. & Hergt, J. M. 2001. Strontium, Neodymium and Lead Isotope Analyses of NIST Glass Certified Reference Materials: SRM 610, 612, 614. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **25**(2-3):261–266. doi:10.1111/j.1751-908x.2001.tb00601.x
- Woodhead J., Swearer S., Hergt J., Maas R. 2005. In situ Sr-isotope analysis of carbonates by LA-MC-ICP-MS: interference corrections, high spatial resolution and an example from otolith studies. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **20**:22–27.
- Yang Y.H., Sun J.F., Xie L.W., Fan H.R., Wu, F.Y. 2008. In situ Nd isotopic measurement of natural geological materials by LA-MC-ICPMS. *Chinese Science Bulletin*, **53**:1062–1070.

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

Yang Y.H., Wu F.Y., Xie L.W., Yang J.H., Zhang Y.B. 2011. High-precision direct determination of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio of bottled Sr-rich natural mineral drinking water using multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica. Acta part B: Atomic Spectroscopy*, **66**:656–660.

Yang Y.H., Wu F.Y., Yang J.H., Chew D.M., Xie L.W., Chu Z.Y., Zhang Y.B., Huang C. 2014. Sr and Nd isotopic compositions of apatite reference materials used in U-Th-Pb geochronology. *Chemical Geology*, **385**:35–55.

York D. 1968. Least-squares fitting of a straight line with correlated errors. *Earth and Planetary Science Letters*, **5**:320–324.

Zack T., Stockli, D. F., Luvizotto, G. L., Barth, M. G., Belousova, E., Wolfe, M. R., Hinton, R. W. 2011. In situ U-Pb rutile dating by LA-ICP-MS: ^{208}Pb correction and prospects for geological applications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **162**(3):515–530. doi:10.1007/s00410-011-0609-4

Zack T. & Kooijman, E. 2017. Petrology and Geochronology of Rutile. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **83**(1):443–467. doi:10.2138/rmg.2017.83.14

Zhang J. & Nozaki, Y. 1996. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**(23):631–644. doi:10.1016/s0016-7037(96)00276-1

Zheng Y.F. 1992. The three-dimensional U/Pb method: Generalized models and implications for U-Pb two-stage systematics. *Chemical Geology*, **100**: 3–18.

Zhou H.Y., Geng J.Z., Cui Y.R., Li H.K., Li H.M. 2012. In situ U-Pb dating of apatite using LA-MC-ICP-MS. *Acta Geoscientia Sinica*, **33**:857–864.

Apêndices

Silva, C.B.S., 2019. Desenvolvimento de Material de Referência para Geocronologia U-Pb em apatita por LA-ICP-MS.

Appendix A.1. X-Ray Diffraction

To determine the lattice parameters of apatite we have applied the Rietveld method to X-ray diffraction using an Empyrean diffractometer Panalytical type. The analyses conditions applied Cu K α ($\lambda = 1.5418$ Å) radiation at 45 kV and 40 mA, receiving slit of 0.2 mm, 0.02° 2 θ steps, 40 seconds per step, range of 2 to 70° 2 θ .

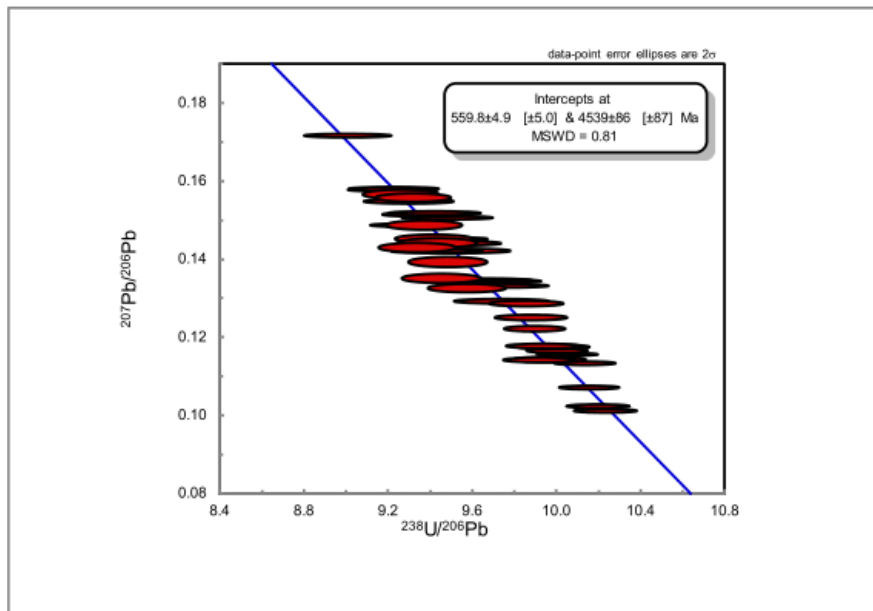
Unit cell parameters (calc.)	Ipirá	Sumé	Durango
a(Å)	94.131	94.005	92.899
b(Å)	94.131	94.005	92.899
c(Å)	68.851	68.925	68.828
V(10 ⁶ pm ³)	528.33	527.47	525.56

Appendix A.2. Summary of Ipirá U-Pb ages by different methodologies

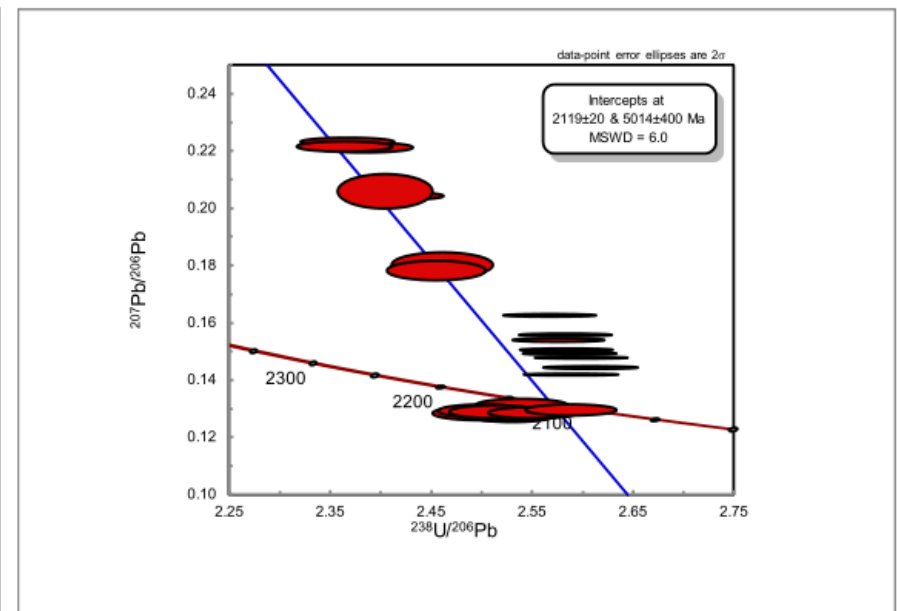
Method	ID-TIMS	LA-MC-ICP-MS																	
RM	-	RM: NIST-610 uncorrected						RM: NIST-610 ²⁰⁴ Pb-corrected				RM: NIST-610 ²⁰⁷ Pb-corrected			RM: Madagascar ²⁰⁷ Pb-corrected				
Sample/ Age Approach	Mean ²³⁸ U/ ²⁰⁶ Pb	Intercept age	MSWD	Intercept age anchored	MSWD	Mean ²³⁸ U/ ²⁰⁶ Pb	2s	Intercept age anchored	MSWD	Mean ²³⁸ U/ ²⁰⁶ Pb	2s	Conc	Age	MSWD	Mean ²³⁸ U/ ²⁰⁶ Pb	Conc. age	MSWD	Weighted mean ²³⁸ U/ ²⁰⁶ Pb	MSWD
Ipirá 1	2100.0±4.3	-	-	2156±8	1.60	2147	31	2200±11	3.60	2184	43	-	-	2061	-	-	2098±13	32	
Ipirá 2	2065.2±3.6	2130±51	0.13	2013±13	0.30	2241	37	2127±16	0.13	2135	45	2015±4	0.00	2015	-	-	2062±5	0.52	
Ipirá 3	2057.4±1.9	2084±36	0.18	2067±10	0.27	2107	31	2118±15	1.50	2107	31	-	-	1988	2050±4	0.8	2051±4	1.17	
Sume 1	570.1±2.4	574±40	0.10	579±4	0.10	637	12	574±8	0.06	608	13	-	-	574	-	-	581±2.4	4	
Sume 2	568.1±1.8	582±64	0.43	584±5	0.33	646	12	579±10	0.03	615	12	578±4	0.52	580	-	-	584±1.4	1.2	
Sume 3	575.1±0.7	568±17	0.43	573±3	0.40	609	7	567±6	5.20	567	7	566±2	0.01	571	578±4	25	578.6±2.8	1.03	

Age (Ma)

Anchored in the ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb initial ratio of 0.86 (Stacey & Kramers 1975)



A) Sumé apatites (Crystals Sumé 1, 2, 3, 4 and 5)



B) Ipirá apatites (Crystals Ipirá 1, 2 and 3)

T-W diagram of U-Pb uncorrected Pb ages of Sumé (A) (*internal standard*) and Ipirá apatites (B). The three Ipirá crystals does not show alignment (MSWD= 6.0) compared to the almost perfect alignment of Sumé apatite crystals in this session (MSWD=0.81). Therefore, Pb correction is required to date Ipirá apatite.

Appendix A.3. Stoichiometric composition

Table. Atom per formula unit (a.p.f.u) calculated from EMPA results, based on the suggesting of Ketcham (2015).

Sample/ Element	Ipirá 1 (n=31)	Ipirá 2 (n=22)	Ipirá 3 (n=15)	Madagascar (n=40)	Durango (n=17)	Sumé (n=48)	401 (n=13)	McClure M. (n=14)
(a.p.f.u)								
Na	0.036	0.018	0.024	0.028	0.074	0.015	0.134	0.002
F	1.067	1.168	1.202	1.459	1.327	1.294	1.262	1.147
Si	0.173	0.121	0.125	0.161	0.067	0.271	0.041	0.049
Al	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001
Ba	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000
Fe	0.003	0.002	0.003	0.003	0.006	0.003	0.015	0.003
Cl	0.003	0.051	0.059	0.027	0.058	0.040	0.105	0.003
S	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000
P	5.702	5.778	5.774	5.701	5.867	5.586	5.907	5.878
Ti	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.001	0.001	0.002
Ca	10.353	10.283	10.278	10.365	10.130	10.456	10.045	10.145
Cr	0.002	0.001	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002
Sr	0.005	0.006	0.005	0.026	0.006	0.011	0.006	0.044
Cu	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.004
K	0.003	0.004	0.004	0.003	0.002	0.002	0.003	0.001
Mn	0.004	0.003	0.002	0.005	0.003	0.003	0.004	0.003
OH (calc.)	0.930	0.781	0.740	0.514	0.615	0.667	0.633	0.850
Total% (calc.)	100.43	101.72	101.58	100.12	100.46	99.95	98.84	100.78

Appendix A.4. Apatite sites occupation

Element/ apfu sites (calc.)	Ipirá	Sumé	Madagascar	Durango	401	McClure M.
Na ^M	0.0259	0.0146	0.0283	0.0744	0.1338	0.0020
F ^X	1.1454	1.2937	1.4590	1.3271	1.2617	1.1468
Si ^Z	0.1393	0.2706	0.1610	0.0674	0.0413	0.0485
Al ^M	0.0020	0.0020	0.0012	0.0016	0.0019	0.0012
Mg ^M	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0005	0.0000
Ba ^M	0.0005	0.0005	0.0004	0.0004	0.0006	0.0003
Fe ^M	0.0026	0.0026	0.0027	0.0059	0.0155	0.0028
Cl ^X	0.0377	0.0397	0.0273	0.0583	0.1052	0.0035
S ^Z	0.0009	0.0016	0.0010	0.0004	0.0002	0.0000
P ^Z	5.7512	5.5855	5.7010	5.8673	5.9073	5.8775
Ti ^M	0.0008	0.0012	0.0012	0.0026	0.0010	0.0015
Ca ^M	10.3047	10.4557	10.3650	10.1295	10.0446	10.1455
Cr ^Z	0.0020	0.0010	0.0016	0.0013	0.0012	0.0024
Sr ^M	0.0051	0.0110	0.0257	0.0062	0.0064	0.0436
Cu ^M	0.0022	0.0021	0.0021	0.0024	0.0020	0.0037
K ^M	0.0034	0.0023	0.0025	0.0025	0.0035	0.0007
Mn ^M	0.0033	0.0032	0.0047	0.0034	0.0039	0.0034
OH ^X _{calc.}	0.8169	0.6666	0.5137	0.6146	0.6331	0.8498
M	10.3504	10.4952	10.4339	10.2289	10.2136	10.2047
Z	5.8934	5.8587	5.8646	5.9364	5.9499	5.9285
X	2.0000	2.0000	2.0000	2.0000	2.0000	2.0000

Appendix A.5. Trace elements determined by LA-Q-ICP-MS (REE next Table)

Sample	n	⁴⁷ Ti	⁵³ Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁸⁵ Rb	⁸⁶ Sr	⁸⁹ Y	⁹⁰ Zr	⁹³ Nb	¹³³ Cs	¹³⁸ Ba	¹⁸¹ Ta	²⁰⁸ Pb	²³² Th	²³⁸ U	Th/U
Ipirá 1		<47.73	<12.83	169.47	<3.50	<8.33	1.61	207.07	179.42	33.18	0.57	<0.45	4.23	<0.230	185.80	1039.38	65.88	15.78
Ipirá 1		<50.47	<18.43	177.22	<3.49	<8.04	<1.77	233.68	187.04	33.31	0.86	<0.39	4.42	<0.34	210.57	1096.09	68.34	16.04
Ipirá 1		<44.87	<15.60	161.45	<3.03	<7.51	<1.59	199.24	170.1	30.91	0.95	<0.45	3.7	<0.32	168.03	875.68	56.63	15.46
Ipirá 1		<39.36	<16.94	196.37	<2.76	<9.07	<1.70	193.94	174.8	33.25	1.13	<0.42	4.77	<0.21	191.49	1008.11	77.64	12.98
Ipirá 1		<38.28	<15.44	203.77	<2.79	<8.77	<1.87	192.56	167.31	33.35	0.98	<0.47	3.87	<0.35	182.92	974.50	72.60	13.42
Ipirá 1		<39.60	<16.06	188.93	<2.91	<7.98	<1.60	201.40	173.36	37.75	0.56	<0.38	4.98	<0.250	187.94	1020.31	76.78	13.29
Ipirá 1	6	-	-	182.87	-	-	1.61	204.6	175.3	33.63	0.84	-	4.33	-	187.79	1002.3	69.65	14.50
SD		-	-	16.29	-	-	-	15.16	7.07	2.23	0.23	-	0.50	-	13.79	73.94	7.86	1.40
RSD%		-	-	8.9	-	-	-	7.4	4.0	6.60	27.5	-	11.5	-	7.3	7.4	11.3	9.7
Ipirá 2		<38.33	<15.04	158.54	<2.95	<8.55	<1.39	295.27	75.89	8.67	0.35	<0.30	2.43	<0.215	121.43	680.83	45.55	14.95
Ipirá 2		<33.87	<12.56	155.57	<2.53	<7.22	<1.36	291.04	74.18	9.96	0.45	<0.45	2.27	<0.177	120.89	677.57	48.83	13.88
Ipirá 2		43.72	<12.05	152.4	<2.58	<9.62	<1.68	259.98	71.77	9.15	0.47	<0.31	3.11	<0.194	121.94	670.97	47.81	14.03
Ipirá 2	3	-	-	155.50	-	-	-	282.1	73.9	9.26	0.42	-	2.60	-	121.42	676.5	47.40	14.29
SD		-	-	3.07	-	-	-	19.27	2.07	0.65	0.06	-	0.45	-	0.53	5.02	1.68	0.58
RSD%		-	-	2.0	-	-	-	6.8	2.8	7.0	15.2	-	17.1	-	0.4	0.7	3.5	4.0
Ipirá 3		<38.92	<16.15	134.45	<2.90	<10.05	<1.87	242.54	88.56	12.53	0.73	<0.40	3.27	<0.34	158.75	918.99	66.56	13.81
Ipirá 3		<38.93	<18.17	129.53	<2.78	<9.65	<1.75	260.39	88.51	10.64	1.50	<0.52	3.38	<0.262	147.39	869.84	60.76	14.32
Ipirá 3		<40.24	<16.42	130.15	<2.85	<9.44	<1.73	259.49	86.86	11.76	0.75	<0.40	4.18	<0.242	160.49	919.29	67.30	13.66
Ipirá 3	3	-	-	131.38	-	-	-	254.1	88.0	11.64	0.99	-	3.61	-	155.54	902.7	64.87	13.93
SD		-	-	2.68	-	-	-	10.06	0.97	0.95	0.44	-	0.50	-	7.11	28.46	3.58	0.34
RSD%		-	-	2.0	-	-	-	4.0	1.1	8.2	44.2	-	13.8	-	4.6	3.2	5.5	2.5
Ipirá all	18	-	-	184.96	-	-	-	256.3	139.7	22.46	0.73	-	5.96	-	163.57	875.3	60.00	14.67
SD		-	-	37.67	-	-	-	46.08	55.78	9.95	0.32	-	3.91	-	25.28	128.08	10.01	1.18
RSD%		-	-	20.4	-	-	-	18.0	39.9	44.3	43.9	-	65.6	-	15.5	14.6	16.7	8.1

Continuação...

Sample	n	⁴⁷ Ti	⁵³ Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁸⁵ Rb	⁸⁶ Sr	⁸⁹ Y	⁹⁰ Zr	⁹³ Nb	¹³³ Cs	¹³⁸ Ba	¹⁸¹ Ta	²⁰⁸ Pb	²³² Th	²³⁸ U	Th/U
Sume 1		<49.39	<14.77	103.55	<3.39	<8.15	<1.51	720.94	235.61	15.91	2.97	<0.48	13.9	<0.224	113.66	2310.59	77.11	29.96
Sume 1		<47.33	<12.08	109.46	<3.29	<7.74	<1.85	696.39	237.5	13.12	3.37	<0.39	13.55	0.32	121.59	2332.23	76.85	30.35
Sume 1	2	-	-	106.51	-	-	-	708.7	236.6	14.515	3.17	-	13.725	-	117.625	2321.4	76.98	30.16
SD		-	-	4.18	-	-	-	17.36	1.34	1.97	0.28	-	0.25	-	5.61	15.30	0.18	0.27
RSD%		-	-	3.9	-	-	-	2.4	0.6	13.6	8.9	-	1.8	-	4.8	0.7	0.2	0.9
Sume 2		<32.16	<15.82	97.38	<1.80	<7.75	<1.36	874.41	268.14	15.77	1.11	<0.49	13.61	<0.32	139.39	2590.65	87.29	29.68
Sume 2		<32.27	<15.06	82.56	<1.90	7.83	<1.16	797.03	271.51	12.75	1.54	<0.44	14.25	<0.175	137.65	2596.67	87.68	29.62
Sume 2		<29.92	<14.52	96.88	<1.88	<8.87	<1.34	798.54	274.50	15.95	1.68	<0.37	13.87	<0.266	149.51	2689.13	93.09	28.89
Sume 2	3	-	-	92.27	-	-	-	823.3	271.4	14.82	1.44	-	13.91	-	142.18	2625.5	89.35	29.39
SD		-	-	8.42	-	-	-	44.25	3.18	1.80	0.30	-	0.32	-	6.40	55.20	3.24	0.44
RSD%		-	-	9.1	-	-	-	5.4	1.2	12.1	20.6	-	2.3	-	4.5	2.1	3.6	1.5
Sume 3		32.09	<15.86	93.76	<1.85	<7.89	<1.41	736.04	258.35	20.06	3.81	<0.36	14.09	0.16	144.92	2663.29	86.60	30.75
Sume 3		<30.48	<14.51	99.44	<1.80	<8.02	<1.38	762.85	268.45	18.86	3.78	<0.34	13.84	0.24	149.34	2802.51	87.40	32.07
Sumé 3		<27.60	<15.73	93.94	<1.88	<7.05	<1.03	750.66	265.35	17.81	4.04	<0.27	12.84	0.22	148.73	2786.89	91.18	30.56
Sumé 3	3	-	-	95.71	-	-	-	749.9	264.1	18.91	3.88	-	13.59	-	147.66	2750.9	88.39	31.13
SD		-	-	3.23	-	-	-	13.42	5.17	1.13	0.14	-	0.66	-	2.40	76.27	2.45	0.82
RSD%		-	-	3.4	-	-	-	1.8	2.0	6.0	3.7	-	4.9	-	1.6	2.8	2.8	2.6
Sumé all	8	-	-	97.12	-	-	-	767.1	259.9	16.28	2.79	-	13.74	0.23	138.10	2596.5	85.90	21.75
SD		-	-	7.86	-	-	-	55.78	15.18	2.57	1.17	-	0.43	0.07	13.56	186.45	5.94	0.95
RSD%		-	-	8.1	-	-	-	7.3	5.8	15.8	41.9	-	3.1	28.5	9.8	7.2	6.9	4.4
Durango 1		<35.72	<11.55	94.86	<2.60	<7.48	<1.49	389.55	848.4	1.62	<0.29	<0.55	26.7	<0.190	0.95	385.69	20.94	18.42
Durango 1		<35.07	<16.44	91.31	<2.30	<7.45	<1.32	407.26	848.48	1.09	<0.28	0.3	24.74	<0.157	1.30	395.51	18.77	21.07
Durango 1		<37.38	<14.46	103.6	<2.60	<7.61	<1.39	368.02	866.88	1.34	<0.31	<0.43	26.05	<0.205	0.85	397.73	20.04	19.85
Durango 1		<38.26	<12.94	90.48	<2.59	<7.65	<1.28	360.74	914.07	1.22	<0.32	<0.38	23.58	<0.37	1.46	348.86	20.14	17.32
Durango 1		<34.20	<12.17	91.22	<2.58	<6.24	<1.34	332.76	898.43	1.58	<0.32	<0.36	23.53	<0.29	1.47	374.70	21.12	17.74
Durango 1		<36.06	<12.97	98.97	<2.77	<8.54	1.21	391.34	966.49	0.98	<0.35	<0.32	23.03	<0.230	1.61	390.43	20.87	18.71
Durango 1	6	-	-	95.07	-	-	-	374.95	890.46	1.305	-	-	24.61	-	1.27	382.15	20.31	18.85
SD		-	-	5.25	-	-	-	26.67	45.80	0.26	-	-	1.50	-	0.31	18.25	0.88	1.39
RSD%		-	-	5.53	-	-	-	7.11	5.14	19.84	-	-	6.08	-	24.11	4.78	4.31	7.39
Durango 2		<39.79	<16.55	112.81	<1.94	<9.02	<1.57	491.25	831.85	1.44	<0.46	<0.33	24.74	<0.231	1.22	322.65	16.03	20.13
Durango 2		<33.56	<18.43	102.22	<1.72	<7.91	<1.65	487.26	834.61	1.22	<0.27	<0.50	27.19	<0.219	0.96	325.25	16.36	19.88
Durango 2		<38.90	<17.45	99.06	<2.30	<8.37	<1.84	510.92	836.74	0.78	<0.39	<0.47	22.96	<0.172	1.71	321.10	15.84	20.27

Continuação...

Sample	n	⁴⁷ Ti	⁵³ Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁸⁵ Rb	⁸⁶ Sr	⁸⁹ Y	⁹⁰ Zr	⁹³ Nb	¹³³ Cs	¹³⁸ Ba	¹⁸¹ Ta	²⁰⁸ Pb	²³² Th	²³⁸ U	Th/U
Durango 2	3	-	-	104.70	-	-	-	496.48	834.4	1.15	-	-	24.96	-	1.30	323.00	16.08	20.09
SD		-	-	7.20	-	-	-	12.67	2.45	0.34	-	-	2.12	-	0.38	2.10	0.26	0.20
RSD%		-	-	6.88	-	-	-	2.55	0.29	29.31	-	-	8.51	-	29.37	0.65	1.64	0.98
Durango 3		<38.90	<18.37	103.91	<2.53	<10.46	<1.72	484.02	528.39	0.64	<0.40	<0.42	22.46	<0.30	3.22	213.47	12.51	17.06
Durango 3		<31.63	<14.24	85.66	<1.82	<7.57	<1.62	507.95	562.46	<0.53	<0.36	<0.30	22.47	<0.204	1.08	230.08	11.86	19.40
Durango 3		<28.16	<12.47	80.77	<1.87	<7.68	<1.38	454.00	545.68	0.48	<0.224	<0.37	21.84	<0.113	0.81	224.73	10.57	21.26
Durango 3	3	-	-	90.11	-	-	-	481.99	545.51	0.56	-	-	22.26	-	1.70	222.76	11.65	19.24
SD		-	-	12.20	-	-	-	27.03	17.04	0.11	-	-	0.36	-	1.32	8.48	0.99	2.10
RSD%		-	-	13.53	-	-	-	5.61	3.12	20.20	-	-	1.62	-	77.52	3.81	8.48	10.93
Madagascar 1		45.08	<15.21	261.92	<3.00	<8.54	<1.55	2185.83	301.25	18.7	<0.54	<0.73	15.76	<0.150	27.35	662.71	20.59	32.19
Madagascar 1		<41.48	<13.41	260.05	<2.94	<9.63	<1.58	2249.37	304.29	18.67	<0.32	<0.39	14.92	<0.253	28.53	681.33	21.08	32.32
Madagascar 1		<42.36	<13.27	249.35	<2.91	<7.68	<1.70	1967.27	278.93	15.91	<0.47	<0.31	15.48	<0.191	28.17	600.99	19.00	31.63
Madagascar 1		<26.69	<8.50	254.29	<1.88	<5.20	<1.04	2092.48	323.24	27.52	<0.180	<0.244	17.07	<0.124	27.51	700.09	21.80	32.11
Madagascar 1		<43.75	<13.77	255.55	<2.86	<7.32	<1.64	2162.73	310.15	20.67	<0.26	<0.32	14.02	<0.220	26.88	665.18	20.09	33.11
Madagascar 1		<46.44	<15.62	263.64	<3.26	<7.65	<1.40	2110.42	293.17	20.32	0.39	<0.41	17.25	0.198	30.35	664.47	20.46	32.48
Madagascar 1	6	-	-	257.47	-	-	-	2128.02	301.84	20.30	0.39	-	15.75	-	28.13	662.46	20.50	32.31
SD		-	-	5.37	-	-	-	96.63	15.06	3.92	-	-	1.24	-	1.24	33.35	0.94	0.49
RSD%		-	-	2.09	-	-	-	4.54	4.99	19.30	-	-	7.90	-	4.40	5.03	4.60	1.51
Madagascar 2		<44.08	<12.94	213.23	3.67	<6.87	<1.41	1608.68	277.63	16.26	<0.37	<0.31	17.4	<0.31	25.35	639.21	21.40	29.87
Madagascar 2		<47.49	<14.14	213.58	<3.08	<7.21	<1.50	1598.51	278.41	15.47	0.37	<0.53	16.55	<0.249	26.69	644.06	24.22	26.59
Madagascar 2		<48.68	<15.52	229.59	<3.39	<8.33	<1.39	1665.13	292.66	14.32	<0.51	<0.45	17.73	<0.232	26.22	668.04	24.54	27.22
Madagascar 2	3	-	-	218.80	-	-	-	1624.11	282.9	15.35	0.37	-	17.23	-	26.09	650.44	23.39	27.89
SD		-	-	9.35	-	-	-	35.89	8.46	0.98	-	-	0.61	-	0.68	15.44	1.73	1.74
RSD%		-	-	4.27	-	-	-	2.21	2.99	6.36	-	-	3.53	-	2.61	2.37	7.39	6.23
Madagascar 3		<36.59	<15.18	189.79	<1.94	<8.87	<1.59	1820.06	290.33	14.03	<0.26	<0.45	18.02	0.143	26.49	652.62	23.35	27.95
Madagascar 3		<39.20	<19.93	195.54	<1.92	<7.54	<1.51	2008.33	292.63	14.32	<0.30	0.29	17.36	0.065	28.22	648.16	22.49	28.82
Madagascar 3		<29.97	<12.41	306.4	<1.84	<8.13	<1.28	2144.62	335.42	15.9	<0.27	<0.34	21.31	<0.237	27.50	704.04	28.42	24.77
Madagascar 3		<33.82	<17.56	300.27	2	<9.39	<1.80	2287.25	320.04	16.21	<0.51	<0.46	20.02	<0.238	29.06	688.08	27.68	24.86
Madagascar 3		<33.50	<17.66	293.95	<2.11	<7.76	<1.65	2334.69	320.57	17.4	0.34	<0.35	20.88	<0.207	29.50	691.19	29.46	23.46
Madagascar 3		<29.62	<14.80	272.66	<1.66	<6.42	<1.33	2188.45	287.95	17.65	0.259	<0.35	16.8	<0.148	27.61	629.69	23.60	26.68
Madagascar 3		<32.15	<17.03	278.17	<1.92	<6.77	<1.39	2170.64	295.4	15.47	<0.27	<0.43	17.3	<0.285	27.97	641.48	24.19	26.52

Continuação

Sample	n	⁴⁷ Ti	⁵³ Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁸⁵ Rb	⁸⁶ Sr	⁸⁹ Y	⁹⁰ Zr	⁹³ Nb	¹³³ Cs	¹³⁸ Ba	¹⁸¹ Ta	²⁰⁸ Pb	²³² Th	²³⁸ U	Th/U	
Madagascar 3		<36.96	<14.07	276.63	1.9	<9.12	<1.48	2165.44	297.2	17.55	<0.25	<0.29	19.68	<0.180	26.90	636.60	24.58	25.90	
Madagascar 3	8	-	-	264.18	-	-	-	2139.94	304.9425	16.06625	-	-	18.92	-	27.91	661.48	25.47	26.12	
SD		-	-	45.73	-	-	-	161.79	17.75	1.42	-	-	1.76	-	1.02	28.50	2.64	1.76	
RSD%		-	-	17.31	-	-	-	7.56	5.82	8.83	-	-	9.31	-	3.65	4.31	10.37	6.73	
Standards																			
HBVO1		13219.98	341.17	1292.86	41.36	128.04	10.35	301.40	24.86	168.57	18.02	<0.36	124.78	1.08	2.62	1.34	0.56		
HBVO1		11668.02	305.60	1167.02	39.67	125.05	8.85	290.79	20.26	145.12	16.21	<0.38	111.87	1.2	2.36	1.14	0.56		
HBVO1		13231.38	355.89	1286.71	38.67	137.76	10.65	312.84	22.21	163.32	18.09	<0.45	126.13	1.07	1.62	1.05	0.32		
HBVO1		14652.54	308.73	1273.22	41.43	106.51	8.52	300.77	21.87	155.39	16.90	<0.46	118.33	1.46	2.03	0.91	0.58		
HBVO1		14845.22	301.73	1281.36	44.85	105.37	7.36	324.29	25.18	159.83	17.11	<0.39	121.43	1.16	1.53	1.19	<0.33		
HBVO1		12943.81	322.81	1506.92	45.79	122.69	9.30	432.84	23.72	161.71	16.09	<0.30	126.98	1.14	2.01	1.2	0.41		
HBVO1		12990.43	323.53	1466.90	47.38	123.29	8.53	396.19	25.26	149.04	17.16	<0.33	123.51	1.21	2.33	1.25	0.48		
HBVO1		13067.21	339.19	1477.47	47.37	124.12	8.89	409.99	25.63	159.07	17.62	<0.26	123.23	1.66	2.02	1.27	0.552		
HBVO1		13233.71	347.62	1316.94	43.00	122.04	9.29	359.14	23.52	157.25	17.58	0.44	125.13	1.27	1.75	1.3	<0.27		
HBVO1		13094.72	375.61	1353.89	46.80	146.89	9.79	403.38	24.00	158.49	16.55	<0.37	128.18	1.23	1.69	1.2	0.55		
HBVO1		13138.23	331.02	1318.17	44.08	120.34	8.65	374.60	23.44	161.51	16.93	<0.31	124.65	1.38	1.74	0.95	0.39		
HBVO1	11	13280.48	332.08	1340.13	43.67	123.83	9.11	355.1	23.6	158.12	17.11	-	123.11	1.26	1.97	1.2	0.49		
SD		850.70	22.72	103.42	3.08	11.84	0.92	51.17	1.65	6.51	0.67	-	4.60	0.18	0.35	0.14	0.09		
RSD%		6.41	6.84	7.7	7.1	9.6	10.1	14.4	7.0	4.1	3.9	-	3.7	14.1	17.6	12.0	19.2		
Ref.Value					45.00		11.00	403.00	28.0	179.00	19.00	0.13	139.00	1.20	2.60	1.1			
Accuracy		-	-		2.95	-	17.21	11.88	15.60	11.67	9.92	-	11.43	5.00	24.13	5.79			
BCR2		10730.05	<21.63	1426.13	30.83	17.49	46.13	234.10	31.89	179.77	12.13	1.27	608.22	0.75	9.07	6.74	1.99		
BCR2		10673.61	<18.31	1444.90	32.44	13.20	43.67	235.06	31.23	178.87	12.94	1.12	608.55	0.82	7.42	5.72	2.31		
BCR2		10938.99	<16.07	1474.31	37.07	<10.64	46.44	265.46	33.95	171.53	11.45	1.28	633.12	0.75	9.29	5.73	2.42		
BCR2		11975.53	<20.68	1424.51	38.83	11.57	44.86	267.16	32.00	170.92	12.40	1.20	611.00	0.72	8.62	4.73	2.12		
BCR2		12771.39	<21.90	1519.36	37.42	15.69	46.23	276.23	34.75	182.36	12.31	1.50	649.35	1.42	7.18	5.69	2.27		
BCR2		11682.27	23.55	1402.57	33.21	9.75	43.18	280.76	31.26	159.17	11.61	1.05	576.14	0.89	7.30	5.26	1.60		
BCR2		10740.44	<19.34	1695.98	36.52	11.40	46.59	358.39	33.86	173.81	12.77	1.05	662.02	0.72	10.28	5.89	1.92		
BCR2		10927.09	<13.35	1677.41	36.04	16.94	48.40	363.99	33.96	172.44	12.37	0.90	639.23	0.75	10.30	5.85	1.96		

Continuação

Sample	n	⁴⁷ Ti	⁵³ Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁸⁵ Rb	⁸⁶ Sr	⁸⁹ Y	⁹⁰ Zr	⁹³ Nb	¹³³ Cs	¹³⁸ Ba	¹⁸¹ Ta	²⁰⁸ Pb	²³² Th	²³⁸ U
BCR2		11019.59	21.73	1700.82	39.19	11.14	47.33	355.67	35.47	175.62	11.60	1.06	639.89	0.84	8.78	5.16	1.46
BCR2		10928.11	12.45	1506.68	35.70	12.36	45.07	329.15	35.40	174.61	10.91	1.31	655.04	1.32	9.36	5.69	1.87
BCR2		10897.20	20.73	1533.92	38.90	14.78	47.72	394.62	34.06	181.46	12.62	0.97	667.97	0.71	9.18	6.31	1.58
BCR2		10888.64	28.24	1504.91	34.91	12.56	46.20	354.68	33.10	172.62	12.44	1.16	646.61	0.56	9.49	6.03	1.89
BCR2		11390.54	25.49	1394.23	35.89	16.29	52.18	345.66	33.64	182.34	12.58	1.62	683.65	0.84	9.53	6.00	1.93
BCR2		11229.95	23.06	1383.58	35.43	<11.64	47.84	338.15	36.50	176.35	12.19	1.46	659.27	0.42	8.83	6.02	2.23
BCR2		11038.56	24.75	1370.74	39.46	11.24	48.10	301.67	33.19	176.28	12.52	1.63	673.67	0.96	9.16	6.02	1.71
BCR2	15	11188.80	22.50	1497.34	36.12	13.42	46.66	313.4	33.6	175.21	12.19	1.24	640.92	0.83	8.92	5.8	1.95
SD		567.67	4.68	112.60	2.54	2.53	2.17	50.72	1.56	5.88	0.56	0.23	29.26	0.25	0.96	0.48	0.28
RSD%		5.07	20.78	7.5	7.0	18.9	4.7	16.2	4.6	3.4	4.6	18.5	4.6	30.6	10.8	8.3	14.6
Ref. Value		-	18.00	1520.00	37.00	-	48.00	346.00	37.0	188.00	-	1.10	683.00	-	11.00	6.2	1.69
Accuracy		-	25.00	1.49	2.37	-	2.79	9.43	9.14	6.80	-	12.61	6.16	-	18.92	6.62	15.42
NIST-612		<83.37	<28.45	33.40	36.39	34.78	30.33	94.90	39.26	37.32	38.67	40.97	39.58	40.93	39.84	38.24	40.50
NIST-612		<97.23	43.90	38.16	33.58	42.68	32.38	<86.39	36.06	34.12	40.10	43.85	37.57	36.92	35.79	37.58	37.16
NIST-612		<74.65	<36.53	52.66	34.07	34.67	34.00	87.01	39.07	40.35	41.40	48.08	39.79	44.97	41.00	40.68	44.04
NIST-612		<63.67	<35.09	32.44	35.14	37.73	32.88	82.04	40.01	33.49	37.43	40.64	39.09	40.61	39.73	38.64	39.88
NIST-612		<217.40	<107.46	<47.00	35.07	48.03	26.20	<198.82	32.19	29.32	36.19	33.53	30.80	11.20	23.49	15.90	<11.70
NIST-612		76.24	56.18	34.59	33.91	36.34	25.82	<73.85	35.13	36.70	36.12	41.67	38.24	39.72	36.40	37.52	36.59
NIST-612		<83.82	41.41	29.77	39.72	53.02	32.44	113.98	41.56	36.52	39.98	43.69	38.97	44.00	43.30	41.90	43.53
NIST-612		<70.60	44.57	45.79	35.28	32.61	34.41	77.90	38.09	37.59	36.28	38.50	35.27	40.45	39.69	37.04	32.53
NIST-612		<89.32	43.70	45.17	34.61	37.05	33.67	87.29	40.09	35.59	36.96	41.57	37.09	40.07	41.15	34.79	35.92
NIST-612		104.49	63.66	40.09	37.11	40.68	37.42	<79.10	36.65	35.84	39.87	38.59	34.82	40.90	41.58	37.91	42.63
NIST-612		<60.73	<32.41	39.57	33.89	40.17	31.48	<82.55	37.46	35.02	38.15	41.15	38.83	41.00	38.16	37.70	36.02
NIST-612		<59.68	47.85	41.80	34.28	29.66	32.93	96.14	39.47	35.99	37.04	40.66	36.27	40.06	39.36	38.00	36.08
NIST-612		<62.23	33.19	34.92	38.51	34.51	33.89	<86.67	38.28	38.79	37.06	40.00	42.97	37.90	40.35	35.48	36.23
NIST-612		<66.50	37.61	36.58	31.71	39.34	25.29	110.14	39.05	37.39	39.58	43.80	36.01	41.08	38.27	38.05	37.07
NIST-612		<61.00	<35.16	43.36	36.59	46.50	32.17	124.79	38.72	33.20	37.79	43.23	37.84	38.69	37.17	36.42	36.69
NIST-612		<57.81	30.85	55.07	34.57	33.44	33.35	113.52	38.68	37.60	41.57	41.78	40.36	42.77	37.93	35.98	36.04
NIST-612		<60.22	40.52	40.19	33.43	54.51	33.13	120.97	39.56	37.42	38.21	40.20	38.60	37.36	42.51	37.86	39.26

Continuação...

Sample	n	⁴⁷ Ti	⁵³ Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁸⁵ Rb	⁸⁶ Sr	⁸⁹ Y	⁹⁰ Zr	⁹³ Nb	¹³³ Cs	¹³⁸ Ba	¹⁸¹ Ta	²⁰⁸ Pb	²³² Th	²³⁸ U
NIST-612		<56.59	39.91	32.48	39.68	33.62	29.75	<83.65	38.42	34.46	35.98	40.32	37.18	38.47	35.52	35.45	35.82
NIST-612		50.53	46.71	36.02	34.28	31.57	30.42	69.54	37.85	32.91	35.17	42.79	38.30	40.10	36.70	39.55	35.63
NIST-612		50.46	40.45	26.10	31.16	28.63	27.60	87.12	35.21	32.63	37.07	44.53	33.75	37.98	42.19	35.95	36.29
NIST-612		<39.40	33.38	43.25	38.81	47.33	31.32	<54.74	38.87	41.63	39.55	45.99	38.03	41.23	39.81	39.20	38.95
NIST-612	21	70.43	42.93	39.07	35.32	38.90	31.47	97.3	38.1	35.90	38.10	41.69	37.59	38.88	38.57	36.7	37.84
SD		25.75	8.58	7.24	2.37	7.35	3.10	17.60	2.09	2.80	1.83	3.00	2.57	6.66	4.11	5.06	2.97
RSD%		36.56	20.00	18.5	6.7	18.9	9.8	18.1	5.5	7.8	4.8	7.2	6.8	17.1	10.6	13.8	7.9
Ref.Value		48.11	39.88	38.43	33.00	34.50	32.20	79.30	41.2	42.10	42.30	42.20	38.80	40.50	38.96	39.5	39.10
Accuracy		46.39	7.64	1.67	7.04	12.75	2.27	22.74	7.57	14.73	9.92	1.20	3.12	4.01	1.00	7.19	3.21
NIST-610		382.54	448.30	520.66	406.09	379.97	382.12	542.46	476.05	427.73	455.51	350.58	445.21	512.64	458.65	468.14	444.74
NIST-610		378.08	410.49	516.55	390.82	376.93	387.43	530.81	470.32	421.75	457.48	349.78	420.78	491.42	453.97	455.72	428.39
NIST-610		370.65	424.06	516.46	389.66	381.91	391.52	478.08	461.80	414.11	452.48	349.22	416.31	486.80	440.56	443.03	422.54
NIST-610		325.23	397.70	519.42	407.70	417.40	385.20	550.44	464.07	432.95	454.98	354.88	432.61	494.63	451.37	455.78	441.86
NIST-610		364.05	442.20	506.62	396.15	393.17	402.85	561.83	469.42	423.28	465.13	361.33	441.94	497.17	455.00	459.00	437.53
NIST-610		374.02	476.46	501.34	392.64	383.26	394.73	549.45	464.31	416.17	463.16	358.17	428.32	493.54	455.26	464.96	439.28
NIST-610	6	365.76	433.20	513.51	397.18	388.77	390.64	535.5	467.7	422.67	458.12	353.99	430.86	496.03	452.47	457.8	435.72
SD		20.84	28.43	7.74	7.86	15.06	7.47	29.93	5.27	7.04	4.97	4.98	11.42	8.85	6.29	8.79	8.51
RSD%		5.70	6.56	1.5	2.0	3.9	1.9	5.6	1.1	1.7	1.1	1.4	2.6	1.8	1.4	1.9	2.0
Ref.Value				485.00	-	-	-	515.5	449.90	439.90	419.40	-	424.10	376.60	426.00	457.1	461.50
Accuracy		-	-	5.88	-	-	-	3.88	3.95	3.92	9.23	-	1.59	31.71	6.21	0.15	5.59

Appendix A.6. REE determined by LA-Q-ICP-MS

Sample	n	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵³ Eu	¹⁵⁹ Tb	¹⁶⁰ Gd	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu
Ipirá 1		336.00	813.25	95.99	387.55	67.83	9.55	6.05	49.29	38.87	7.47	19.07	2	12.02	1.49
Ipirá 1		352.14	856.73	98.84	406.38	65.97	10.58	6.68	53.76	39.44	6.63	18.22	2.33	13.4	1.73
Ipirá 1		313.34	767.28	87.79	373.4	58.97	9.3	5.33	43.23	34.74	6.29	15.38	2.09	12.41	1.46
Ipirá 1		319.89	838.2	94.03	343.54	62.38	9.89	6.25	47.4	42.05	6.85	18.2	2.21	13.47	1.62
Ipirá 1		303.34	759.45	89.99	334.98	58.42	9.88	6.25	46.38	39.52	6.91	16.54	2.09	12.13	1.76
Ipirá 1		308.27	786.73	89.53	355.46	57.06	9.19	5.99	45.51	37.31	6.87	17.34	2.29	12.21	1.92
Ipirá 1	6	322	804	92.7	367	61.8	9.73	6.09	47.6	38.7	6.84	17.46	2.17	12.61	1.66
SD		18.55	39.16	4.28	27.29	4.38	0.51	0.44	3.63	2.45	0.39	1.33	0.13	0.65	0.17
RSD%		5.8	4.9	4.6	7.4	7.1	5.2	7.3	7.6	6.3	5.7	7.6	6.0	5.2	10.5
Ipirá 2		214.59	476.47	50.38	178.04	30.38	5.22	2.68	21.61	15.87	2.51	6.93	1.11	6.09	0.60
Ipirá 2		218.64	476.21	50.56	189.17	30.96	4.93	2.81	20.59	13.70	2.77	6.61	0.85	4.76	0.93
Ipirá 2		229.09	475.59	48.26	175.45	26.72	5.75	2.56	22.71	14.99	2.51	6.79	0.61	7.23	0.74
Ipirá 2	3	221	476	49.7	181	29.4	5.30	2.68	21.6	14.9	2.60	6.78	0.86	6.03	0.76
SD		7.48	0.45	1.28	7.29	2.30	0.42	0.13	1.06	1.09	0.15	0.16	0.25	1.24	0.17
RSD%		3.4	0.1	2.6	4.0	7.8	7.8	4.7	4.9	7.3	5.8	2.4	29.2	20.5	21.9
Ipirá 3		331.88	645.64	64.51	207.48	32.32	6.02	3.02	24.09	16.26	3.28	8.16	1.07	6.52	0.68
Ipirá 3		331.35	629.16	61.41	211.81	31.06	6.98	3.18	23.87	15.77	2.92	8.11	1.06	6.84	0.93
Ipirá 3		332.72	649.89	63.44	216.19	30.43	6.43	3.36	25.39	18.83	3.36	7.46	1.13	4.35	1.06
Ipirá 3	3	332	642	63.1	212	31.3	6.48	3.19	24.5	17.0	3.19	7.91	1.09	5.90	0.89
SD		0.69	10.95	1.57	4.36	0.96	0.48	0.17	0.82	1.64	0.23	0.39	0.04	1.35	0.19
RSD%		0.2	1.7	2.5	2.1	3.1	7.4	5.3	3.4	9.7	7.4	4.9	3.5	22.9	21.7
Ipirá ALL	18	304	700	78.5	289	48.7	7.90	4.84	36.9	28.7	5.17	13.01	1.70	9.69	1.35
SD		75.10	191.48	25.82	101.61	18.54	2.27	1.88	13.77	12.71	2.17	5.22	0.76	3.43	0.55
RSD%		24.7	27.4	32.9	35.1	38.0	28.8	38.8	37.4	44.3	42.0	40.1	44.9	35.4	40.9
Sume 1		1090.96	2661.75	303.92	1162.31	141	19.32	9.37	90.83	49.3	8	20.99	2.79	13.28	2.11
Sume 1		1121.39	2712.48	306.32	1200.5	147.96	21.82	9.99	87.75	48.83	7.32	20.67	2.37	15.98	1.98
Sume 1	2	1106	2687	305.1	1181	144.5	20.57	9.68	89.3	49.1	7.66	20.83	2.58	14.63	2.045
SD		21.52	35.87	1.70	27.00	4.92	1.77	0.44	2.18	0.33	0.48	0.23	0.30	1.91	0.09
RSD%		1.9	1.3	0.6	2.3	3.4	8.6	4.5	2.4	0.7	6.3	1.1	11.5	13.0	4.5

Continuação...

Sample	n	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵³ Eu	¹⁵⁹ Tb	¹⁶⁰ Gd	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu
Average	3	1316	3131	355.7	1195	164.3	20.56	11.2	94.8	54.9	9.58	24.10	3.07	16.86	2.49
SD		37.42	94.97	9.30	41.47	5.69	0.71	0.57	1.69	1.63	0.23	1.97	0.21	2.20	0.14
RSD%		2.8	3.0	2.6	3.5	3.5	3.4	5.1	1.8	3.0	2.4	8.2	6.9	13.1	5.7
Sume 3		1241.23	2971.70	338.49	1156.23	165.00	19.99	10.40	96.86	51.36	9.36	24.69	3.11	15.50	2.09
Sume 3		1241.06	3023.61	340.11	1190.11	170.21	19.96	11.17	95.01	53.50	9.16	22.94	3.41	17.88	2.61
Sume 3		1274.93	3060.63	338.99	1188.00	164.23	21.58	11.04	96.74	51.64	9.58	22.85	3.00	17.85	2.44
Sume 3	3	1252	3019	339.2	1178	166.5	20.51	10.87	96.2	52.2	9.37	23.49	3.17	17.08	2.38
SD		19.51	44.67	0.83	18.98	3.25	0.93	0.41	1.04	1.16	0.21	1.04	0.21	1.37	0.27
RSD%		1.6	1.5	0.2	1.6	2.0	4.5	3.8	1.1	2.2	2.2	4.4	6.7	8.0	11.1
Sume All	8	1240	2978	336.9	1185	160.2	20.55	10.69	93.9	52.4	9.02	23.06	2.99	16.38	2.34
SD		90.76	195.56	21.64	27.66	10.51	0.91	0.76	3.24	2.65	0.88	1.84	0.32	1.90	0.25
RSD%		7.3	6.6	6.4	2.3	6.6	4.4	7.1	3.4	5.1	9.7	8.0	10.8	11.6	10.7
Durango 1		3623.22	5297.44	443.59	1534.24	208.11	16.91	25.11	191.37	152.09	27.98	77.34	9.89	55.92	5.91
Durango 1		3659.93	5190.78	439.45	1556.65	210.45	18.66	26.58	194.09	158.33	29.81	78.4	9.54	49.94	5.99
Durango 1		3665.04	5303.49	455.37	1564.97	213.54	18.15	25.45	194.32	157.69	31.09	79.54	9.48	55.89	6.39
Durango 1		3522.46	5085.65	435.17	1481.45	224.02	18.96	26.98	201.19	158.66	31.69	83.96	10.94	57.38	7.15
Durango 1		3467.5	4899.15	422.12	1486.57	211.83	19.61	25.8	193.73	172.02	31.19	79.11	****	57.66	6.78
Durango 1		3731.94	5343.78	455.16	1624.18	220.22	21.17	26.83	210.52	171.39	34.86	89.25	10.69	56.58	7.33
Durango 1	6	3611.68	5186.72	441.81	1541.34	214.70	18.91	26.13	197.54	161.70	31.10	81.27	10.11	55.56	6.59
SD		98.51	169.40	12.67	53.46	6.14	1.43	0.78	7.16	8.12	2.28	4.52	0.67	2.85	0.59
RSD%		2.73	3.27	2.87	3.47	2.86	7.57	2.98	3.63	5.02	7.32	5.56	6.63	5.13	9.00
Durango 2		3665.55	5057.28	471.96	1479.69	222.86	18.22	23.96	182.51	141.76	25.74	75.83	9.27	48.67	5.87
Durango 2		3767.96	5333.52	467.77	1504.27	228.35	17.97	25.19	189.43	149.2	26.67	76.29	8.78	49.54	5.78
Durango 2		3653.48	5147.53	461.59	1465.99	208.62	16.95	22.79	183.43	138.83	25.76	70.28	9.28	47.43	5.35
Durango 2	3	3695.66	5179.44	467.11	1483.32	219.94	17.71	23.98	185.12	143.26	26.06	74.13	9.11	48.55	5.67
SD		62.90	140.86	5.22	19.40	10.18	0.67	1.20	3.76	5.35	0.53	3.35	0.29	1.06	0.28
RSD%		1.70	2.72	1.12	1.31	4.63	3.80	5.00	2.03	3.73	2.04	4.51	3.14	2.18	4.90
Durango 3		3497.52	3942.44	266.79	907.3	125.99	9.13	16.51	138.6	85.89	20.43	39.42	4.96	18.54	3.54
Durango 3		3566.2	4262.29	315.27	952.17	147.39	13.2	16.83	128.84	89.76	18.55	50.61	6.54	32.79	4.28
Durango 3		3520.07	4197.29	319.38	948.83	130.32	13.5	16.39	121.29	88.64	17.61	46.61	5.99	34.43	4.19
Durango 3	4	3527.93	4134.01	300.48	936.10	134.57	11.94	16.58	129.58	88.10	18.86	45.55	5.83	28.59	4.00
SD		35.01	169.05	29.25	25.00	11.31	2.44	0.23	8.68	1.99	1.44	5.67	0.80	8.74	0.40

Continuação...

Sample	n	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵³ Eu	¹⁵⁹ Tb	¹⁶⁰ Gd	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu
RSD%		0.99	4.09	9.73	2.67	8.41	20.44	1.37	6.70	2.26	7.61	12.45	13.76	30.57	10.09
Madagascar 1		1550.61	3502.55	386.83	1504.93	198.51	28.57	12.98	114.08	67.11	10.57	26.3	3.03	17.61	2.41
Madagascar 1		1562.8	3641.23	397.3	1504.93	203.85	29.04	13.17	130.49	70.66	10.89	25.67	2.85	17.61	2.66
Madagascar 1		1444.13	3307.41	362.89	1402.25	193.14	29.26	13.54	107.28	64.39	10.39	27.12	2.69	16.77	2.33
Madagascar 1		1501.87	3432.05	376.85	1503.18	203.37	27.83	12.88	135.13	71.32	10.83	28.72	3.1	18.52	2.01
Madagascar 1		1521.21	3440.26	381.78	1522.8	204.7	28.17	13.45	126.9	70.73	10.73	26.94	3.21	16.88	2.13
Madagascar 1		1478.65	3353.12	378.14	1466.48	185.1	30.14	13.01	120.53	69.19	11.32	27.2	2.85	15.44	2.36
Madagascar 1	6	1509.88	3446.10	380.63	1484.10	198.11	28.84	13.17	122.40	68.90	10.79	26.99	2.96	17.14	2.32
SD		44.61	117.79	11.43	44.13	7.72	0.83	0.27	10.48	2.68	0.32	1.03	0.19	1.04	0.23
RSD%		2.95	3.42	3.00	2.97	3.90	2.88	2.04	8.56	3.89	2.94	3.81	6.49	6.09	9.80
Madagascar 2		1957.71	3924.88	403.04	1522.8	182.25	26.28	11.93	115.85	54.28	10.4	21.69	2.93	17.5	2.19
Madagascar 2		1941.77	3970.56	415.05	1512.37	188.44	27.35	12.39	116.59	62.12	9.19	24.71	2.79	17.82	2.24
Madagascar 2		2053.97	4154.84	432.28	1612.79	200.56	30.13	12.12	119.11	66.33	10.31	22.08	2.56	17.79	2.55
Madagascar 2	3	1984.48	4016.76	416.79	1549.32	190.42	27.92	12.15	117.18	60.91	9.97	22.83	2.76	17.70	2.33
SD		60.70	121.74	14.70	55.21	9.31	1.99	0.23	1.71	6.12	0.67	1.64	0.19	0.18	0.20
RSD%		3.06	3.03	3.53	3.56	4.89	7.12	1.90	1.46	10.04	6.76	7.20	6.77	1.00	8.38
Madagascar 3		2014.62	4058.67	435.91	1425.83	197.35	25.83	12.31	109.99	64.34	10.49	23.8	2.79	17.54	2.46
Madagascar 3		2058.67	4041.74	438.15	1421.52	191.15	25.52	13.95	104.66	62.74	9.74	23.21	3.04	13.88	2.11
Madagascar 3		2351.44	4761.26	500.84	1615.14	217.96	29.53	14.58	127.77	69.77	11.21	26.15	3.16	20.68	3.12
Madagascar 3		2328.66	4608.08	479.85	1607.62	208.21	30.02	14.53	123.52	63.62	11.19	27.16	3.05	19.27	2.3
Madagascar 3		2374.82	4595.58	493.87	1597.85	217.6	30.15	14.66	122.03	69.94	10.98	27.49	3.48	17.82	2.61
Madagascar 3		2133.16	4054.16	442.27	1461.89	187.37	27.21	12.52	112	63.25	9.74	25.3	2.66	16.21	2.4
Madagascar 3		2131.42	4119.74	438.19	1472.58	194.85	26.8	13.22	110.7	60.62	9.9	26.59	3.56	18.36	2.8
Madagascar 3		2148.69	4171.12	440.26	1530.84	197.86	28.23	13.04	112.57	57.12	10.58	25.51	3.2	14.63	2.67
Madagascar 3	8	2192.69	4301.29	458.67	1516.66	201.54	27.91	13.60	115.41	63.93	10.48	25.65	3.12	17.30	2.56
SD		139.27	299.88	27.86	81.95	11.69	1.85	0.95	8.01	4.30	0.62	1.53	0.31	2.29	0.31
RSD%		6.35	6.97	6.07	5.40	5.80	6.63	7.01	6.94	6.73	5.96	5.95	9.87	13.25	12.28
Standards															
HBVO1		14.24	38.58	5.34	25.46	6.03	2.39	0.90	5.22	5.81	1.29	2.91	0.25	2.3	<0.38
HBVO1		13.69	33.82	4.70	22.44	4.69	2.05	0.60	4.66	5.16	0.99	2.44	<0.27	2.04	0.32
HBVO1		14.49	37.51	4.78	22.18	5.20	2.29	1.15	6.73	6.06	1.24	3.45	<0.37	2.93	<0.36
HBVO1		14.75	37.78	4.54	24.19	6.83	1.97	0.80	7.09	6.12	1.35	2.39	0.27	1.63	<0.27
HBVO1		14.53	35.17	5.51	23.74	6.14	2.63	0.89	6.25	5.43	<0.46	2.59	0.34	1.58	<0.35

Continuação...															
Sample	n	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵³ Eu	¹⁵⁹ Tb	¹⁶⁰ Gd	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu
HBVO1		15.21	37.27	5.50	22.81	5.09	2.19	1.19	7.86	6.10	0.97	2.39	0.29	1.7	0.233
HBVO1		14.47	35.93	4.93	25.27	7.07	1.78	1.02	6.51	6.90	0.78	2.57	0.22	2.24	<0.278
HBVO1		15.23	35.80	5.39	23.37	6.37	2.35	1.00	5.36	6.60	1.09	1.91	0.34	1.74	0.355
HBVO1		14.98	36.83	4.82	21.78	7.33	2.42	1.03	5.29	5.48	0.85	2.52	0.60	2	0.39
HBVO1		15.13	38.48	5.21	22.25	7.05	1.69	0.95	5.85	4.79	0.79	2.39	0.30	2.42	0.24
HBVO1		15.73	36.00	4.80	26.07	5.08	1.91	0.73	5.64	4.49	1.11	2.16	0.35	<1.29	0.38
HBVO1	11	15	37	5.0	24	6.1	2.15	0.93	6.0	5.7	1.05	2.52	0.33	2.06	-
SD		0.56	1.46	0.35	1.48	0.94	0.30	0.18	0.95	0.74	0.21	0.40	0.11	0.43	-
RSD%		3.8	4.0	6.9	6.3	15.4	13.7	18.8	15.7	12.9	19.6	15.8	34.0	20.7	-
Ref.Value		16.00	39	18.0	25	6.2	2.06	0.96	6.4	5.2	0.99	2.42	0.33	2.00	0.29
Accuracy		7.70	6.02	71.96	5.61	1.94	4.46	2.84	5.60	10.03	5.66	4.13	0.74	2.90	-
BCR2		23.72	52.37	6.45	29.08	7.11	1.49	1.28	6.05	6.61	0.92	2.41	0.61	3.86	<0.38
BCR2		23.03	51.53	6.40	27.13	6.86	2.20	0.76	7.67	7.17	1.03	3.99	0.66	4.77	0.88
BCR2		25.30	54.13	6.51	26.47	5.36	1.49	1.20	5.79	7.09	1.54	3.96	0.38	2.97	0.64
BCR2		21.85	49.95	6.47	27.54	8.83	1.98	0.91	6.50	5.77	1.39	3.35	0.40	5.04	0.43
BCR2		26.88	54.54	6.06	29.90	5.14	1.85	1.08	7.35	6.74	1.13	4.27	0.52	4.38	0.64
BCR2		23.02	47.26	5.30	29.04	4.35	2.11	0.84	6.12	7.59	1.53	3.69	0.37	3.04	0.67
BCR2		24.84	51.52	6.81	27.02	7.42	2.16	0.88	8.94	6.26	1.49	3.82	0.73	3.71	0.61
BCR2		25.01	51.38	6.42	23.70	6.57	1.81	0.90	7.40	5.07	1.44	3.06	0.53	3.48	0.43
BCR2		24.83	52.68	6.41	28.94	7.88	1.65	0.78	6.79	8.06	1.32	4.15	0.43	3.83	0.61
BCR2		24.51	52.37	6.25	21.75	4.82	1.68	1.14	8.33	5.48	1.36	5.14	0.23	4.39	0.31
BCR2		25.53	54.81	6.90	29.46	7.63	1.58	1.44	7.03	7.38	1.43	2.94	0.54	4.10	0.37
BCR2		23.19	52.18	6.41	25.93	5.25	1.46	0.73	5.75	6.53	1.67	2.78	0.41	2.88	0.65
BCR2		24.57	53.89	6.51	29.25	6.34	2.17	1.14	7.57	4.82	1.15	3.86	0.64	3.71	<0.45
BCR2		24.35	53.20	6.09	25.88	8.01	1.99	1.19	5.48	6.27	1.46	4.13	0.40	3.04	0.78
BCR2		25.65	51.81	7.19	22.04	8.08	1.75	1.34	7.53	5.91	1.21	3.64	0.49	3.66	0.71
BCR2e	15	24	52	6.4	27	6.6	1.82	1.04	7.0	6.5	1.34	3.68	0.49	3.79	0.59
SD		1.28	1.91	0.42	2.64	1.38	0.26	0.23	1.01	0.93	0.21	0.69	0.13	0.66	0.17
RSD%		5.2	3.7	6.6	9.8	20.8	14.5	21.8	14.5	14.4	15.6	18.7	27.2	17.4	27.8
Ref.Value		25.00	53	6.8	28	6.7	2.00	1.07	6.8	-	-	-	0.54	3.50	0.51
Accuracy		2.33	1.43	5.71	4.02	0.85	8.77	2.74	2.25	-	-	-	9.38	8.30	16.59
NIST-612		37.48	39.12	41.30	34.65	42.14	35.08	34.95	35.82	38.40	37.21	37.60	37.95	42.84	38.22

Continuação...

Sample	n	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵³ Eu	¹⁵⁹ Tb	¹⁶⁰ Gd	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu
NIST-612		33.65	36.99	36.33	35.44	35.98	32.14	35.27	35.05	37.89	38.81	33.36	38.58	39.80	38.10
NIST-612		37.05	40.33	38.90	41.22	41.08	36.12	38.64	35.86	38.59	41.49	36.93	40.91	43.64	41.94
NIST-612		36.01	41.35	39.19	38.44	36.61	35.91	35.77	40.47	36.05	38.29	38.40	37.86	40.63	39.34
NIST-612		32.26	25.75	29.67	28.88	37.82	22.15	31.23	25.67	24.44	22.93	17.55	21.61	26.88	15.26
NIST-612		34.39	36.18	34.97	31.80	34.27	34.13	35.81	41.51	37.12	36.08	42.42	40.64	39.76	37.99
NIST-612		36.48	41.15	39.49	31.01	38.71	33.36	38.08	36.60	36.77	42.58	41.93	40.03	41.65	40.20
NIST-612		36.35	37.62	36.36	32.92	31.18	35.58	33.50	33.51	33.88	39.07	36.70	37.28	36.19	37.04
NIST-612		36.55	39.54	35.38	41.60	36.38	36.51	38.58	41.35	32.86	36.49	38.96	34.81	39.04	36.42
NIST-612		35.05	39.96	36.83	38.20	37.32	33.45	37.51	36.59	39.77	37.63	34.18	36.79	42.72	39.41
NIST-612		35.41	34.88	37.14	38.70	36.62	34.81	35.19	35.96	36.46	37.71	37.84	38.14	38.19	36.08
NIST-612		36.63	37.68	37.43	33.62	34.41	33.35	34.30	36.27	34.43	35.96	39.02	38.91	39.29	36.06
NIST-612		36.15	38.08	37.35	34.88	33.42	37.88	36.25	38.29	34.07	38.80	35.82	35.82	42.11	41.08
NIST-612		35.90	37.61	36.00	36.96	40.19	34.68	36.65	38.40	34.81	39.40	35.98	40.09	37.37	38.85
NIST-612		35.47	41.01	38.13	30.97	38.05	32.33	35.50	36.25	37.75	37.06	42.40	36.38	40.22	35.69
NIST-612		36.47	36.39	36.26	36.09	37.95	36.35	37.47	35.28	39.98	39.59	37.11	38.74	42.56	38.67
NIST-612		35.05	39.37	39.07	34.24	36.15	35.07	36.12	39.00	33.98	36.96	40.17	39.62	40.53	39.20
NIST-612		36.55	38.26	35.55	35.64	35.42	32.55	33.71	39.13	34.06	36.97	37.41	35.02	37.16	37.87
NIST-612		33.81	39.15	41.93	29.83	39.21	32.39	36.34	37.37	35.31	37.97	36.61	35.75	35.51	34.95
NIST-612		34.50	40.12	35.30	38.54	36.24	32.54	37.39	31.80	32.44	38.64	36.24	35.82	43.12	36.78
NIST-612		38.48	39.92	35.40	36.94	36.51	38.69	35.49	38.41	40.17	38.65	36.36	39.59	42.38	38.14
NIST-612	21	36	38	37.0	35	36.9	34.05	35.89	36.6	35.7	37.54	36.81	37.16	39.60	37.01
SD		1.43	3.33	2.59	3.55	2.55	3.30	1.80	3.48	3.49	3.73	5.03	4.02	3.75	5.29
RSD%		4.0	8.7	7.0	10.1	6.9	9.7	5.0	9.5	9.8	9.9	13.7	10.8	9.5	14.3
Ref.Value		35.80	39	39.0	36	38.0	35.90	35.92	37.4	36.7	40.10	38.80	37.55	40.50	38.70
Accuracy		0.28	2.76	5.01	2.85	2.80	5.15	0.08	2.14	2.79	6.39	5.13	1.04	2.22	4.36
NIST-610		450.85	453.27	465.24	448.36	436.63	420.97	440.04	441.31	496.42	462.50	460.90	467.98	467.55	473.13
NIST-610		445.74	450.11	470.31	442.59	438.72	416.73	433.87	451.13	479.67	452.01	445.57	454.15	469.10	476.47
NIST-610		443.34	440.41	457.60	430.01	458.59	401.33	414.75	414.74	466.98	438.28	429.47	442.49	465.86	455.18
NIST-610		440.35	438.54	457.32	428.97	455.97	418.59	430.04	427.22	490.57	453.63	450.38	448.42	471.80	464.61
NIST-610		463.96	447.09	459.43	432.05	465.97	411.82	434.25	441.90	494.48	457.74	464.18	457.48	464.18	469.94
NIST-610		441.26	434.42	449.63	432.64	467.28	415.61	426.66	441.19	466.42	447.94	447.41	459.19	470.27	469.39

Continuação...

Sample	n	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵³ Eu	¹⁵⁹ Tb	¹⁶⁰ Gd	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu
NIST-610	6	448	444	459.9	436	453.9	414.18	429.94	436.2	482.4	452.02	449.65	454.95	468.13	468.12
SD		8.86	7.31	7.13	7.85	13.26	7.00	8.69	13.02	13.49	8.37	12.39	8.86	2.83	7.48
RSD%		2.0	1.6	1.6	1.8	2.9	1.7	2.0	3.0	2.8	1.9	2.8	1.9	0.6	1.6
Ref. Value		457.40	448	429.8	431	450.5	461.10	442.80	419.9	426.5	449.40	426.00	420.10	461.50	434.70
Accuracy		2.15	0.85	7.01	1.15	0.75	10.18	2.91	3.89	13.11	0.58	5.55	8.30	1.44	7.69

Appendix A.7. U-Pb isotopic composition and ^{207}Pb corrected ages acquired by LA-ICP-MS

Primary RM.	Data for Tera-Wasserburg plot ^b									Data for Wetherill plot ^c					Dates ^c				%concd		
	^{207}Pb (cps)	U (ppm)	Pbb	Th/ U	^{206}Pb Pbc	$^{238}\text{U}/$ ^{206}Pb	1σ (%)	$^{207}\text{Pb}/$ ^{206}Pb	1σ (%)	$^{207}\text{Pb}/$ ^{235}U	1σ (%)	^{206}Pb $/^{238}\text{U}$	1σ (%)	rho	$^{207}\text{Pb}/$ ^{206}U	2σ abs	$^{206}\text{Pb}/$ ^{238}U	2σ abs		$^{207}\text{Pb}/$ ^{235}U	2σ abs
Madagascar	2267	24	14	28	5.3	12.82	0.5	0.05875	1.82	0.6318	1.9	0.07800	0.5	0.25	558	78	484	4	497	15	72.4
Madagascar	2061	24	14	28	4.5	12.77	0.4	0.05837	1.69	0.6304	1.7	0.07833	0.4	0.24	544	73	486	4	496	14	74.2
Madagascar	2194	24	14	27	4.9	12.89	0.5	0.05846	1.74	0.6255	1.8	0.07760	0.5	0.30	547	75	482	5	493	15	73.2
Madagascar	2003	24	14	28	4.6	12.76	0.7	0.05826	1.76	0.6297	1.9	0.07840	0.7	0.38	540	76	487	7	496	16	74.7
Madagascar	1905	23	14	29	4.1	12.80	0.5	0.05805	1.62	0.6252	1.7	0.07811	0.5	0.32	532	69	485	5	493	14	75.4
Madagascar	1834	22	13	30	3.7	12.84	0.6	0.05787	1.52	0.6212	1.6	0.07785	0.6	0.35	525	65	483	5	491	13	75.9
Madagascar	1914	21	13	31	4.8	12.75	0.7	0.05854	1.74	0.6331	1.9	0.07843	0.7	0.35	550	75	487	6	498	15	73.6
Madagascar	2054	23	14	28	5.0	12.87	0.5	0.05837	1.81	0.6252	1.9	0.07769	0.5	0.26	544	78	482	5	493	15	73.6
Madagascar	2096	23	14	28	4.6	12.77	0.5	0.05840	1.68	0.6306	1.8	0.07831	0.5	0.30	545	72	486	5	496	14	74.1
Madagascar	2144	24	15	28	4.6	12.88	0.5	0.05822	1.69	0.6231	1.8	0.07762	0.5	0.26	538	73	482	4	492	14	74.2
Madagascar	1924	21	13	31	5.0	12.81	0.5	0.05858	1.81	0.6307	1.9	0.07808	0.5	0.27	552	77	485	5	497	15	73.1
Madagascar	2013	23	14	29	4.4	12.96	0.5	0.05807	1.66	0.6181	1.7	0.07719	0.5	0.28	533	72	479	4	489	14	74.4
Madagascar	1926	21	13	32	4.9	12.76	0.5	0.05864	1.75	0.6339	1.8	0.07839	0.5	0.27	554	75	487	5	499	15	73.2
Madagascar	2150	26	15	26	4.4	12.75	0.6	0.05826	1.67	0.6301	1.8	0.07844	0.6	0.33	540	72	487	5	496	14	74.8
Madagascar	2244	25	15	26	4.9	12.92	0.7	0.05842	1.78	0.6233	1.9	0.07738	0.7	0.38	545	76	480	7	492	16	73.2
Madagascar	2676	25	15	26	6.7	12.90	0.8	0.05928	2.38	0.6338	2.5	0.07754	0.8	0.33	577	101	481	8	498	21	70.0
Madagascar	2242	25	15	26	5.0	12.95	0.6	0.05843	1.77	0.6221	1.9	0.07722	0.6	0.31	546	76	480	5	491	15	73.0
Madagascar	2220	25	15	26	4.8	12.84	0.6	0.05846	1.76	0.6276	1.9	0.07785	0.6	0.34	547	75	483	6	495	15	73.4
Madagascar	2147	24	33	27	4.6	12.81	0.7	0.05829	1.72	0.6273	1.8	0.07804	0.7	0.35	541	74	484	6	494	15	74.3
Madagascar	2173	25	33	27	4.4	12.83	0.6	0.05830	1.63	0.6266	1.7	0.07795	0.6	0.32	541	70	484	5	494	14	74.2
Madagascar	2271	25	34	26	4.7	12.87	0.5	0.05850	1.67	0.6269	1.7	0.07772	0.5	0.28	549	72	482	5	494	14	73.1
Madagascar	2479	25	34	26	5.8	12.80	0.5	0.05913	1.90	0.6370	2.0	0.07813	0.5	0.26	572	81	485	5	500	16	71.0
Madagascar	2331	25	35	26	4.9	12.93	0.6	0.05845	1.74	0.6231	1.8	0.07731	0.6	0.32	547	74	480	5	492	15	73.0
Madagascar	2331	25	34	27	5.4	12.84	0.5	0.05876	1.98	0.6311	2.0	0.07790	0.5	0.25	558	85	484	5	497	17	72.3
Madagascar	2169	25	33	27	4.6	12.91	0.4	0.05822	1.86	0.6220	1.9	0.07748	0.4	0.21	538	80	481	4	491	15	74.1

Continuação

Primary RM.	²⁰⁷ Pb (cps)	U (ppm)	Pbb	Th/ U	²⁰⁶ Pbc	²³⁸ U / ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ (%)	²⁰⁶ Pb / ²³⁸ U	1σ (%)	rho	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ U	2σ abs	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	2σ abs	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	2σ abs	disc (%)
Madagascar	1964	24	32	27	3.8	12.91	0.4	0.05788	1.69	0.6181	1.7	0.07745	0.4	0.22	525	73	481	3	489	14	75.5
Madagascar	2132	24	33	28	4.4	12.81	0.5	0.05821	1.81	0.6266	1.9	0.07807	0.5	0.26	538	78	485	5	494	15	74.7
Madagascar	2112	24	32	27	4.8	12.83	0.5	0.05844	1.90	0.6279	2.0	0.07792	0.5	0.24	546	82	484	4	495	16	73.5
Madagascar	2314	23	31	29	5.8	12.79	0.5	0.05905	2.06	0.6367	2.1	0.07819	0.5	0.25	569	88	485	5	500	17	71.4
Madagascar	2270	23	32	29	5.5	12.82	0.7	0.05899	2.84	0.6346	2.9	0.07802	0.7	0.23	567	122	484	6	499	24	71.5
Madagascar	2148	23	31	29	5.5	12.82	0.7	0.05865	2.95	0.6307	3.0	0.07799	0.7	0.23	554	126	484	6	497	25	72.8
Madagascar	2113	22	31	29	5.2	12.93	0.6	0.05862	2.78	0.6249	2.8	0.07732	0.6	0.22	553	119	480	6	493	23	72.3
Madagascar	1967	23	31	28	4.7	12.81	0.6	0.05820	2.72	0.6262	2.8	0.07804	0.6	0.22	537	117	484	6	494	23	74.7
Madagascar	2027	23	31	29	4.8	12.79	0.6	0.05837	2.70	0.6294	2.8	0.07821	0.6	0.22	544	116	485	6	496	23	74.1
Madagascar	2229	25	34	27	4.8	12.75	0.7	0.05845	2.70	0.6321	2.8	0.07842	0.7	0.27	547	116	487	7	497	23	74.0
Madagascar	2259	24	33	27	5.1	12.78	0.9	0.05869	2.75	0.6332	2.9	0.07825	0.9	0.30	556	118	486	8	498	24	72.9
Madagascar	2020	25	33	27	4.1	12.68	0.8	0.05816	2.48	0.6321	2.6	0.07883	0.8	0.32	536	107	489	8	497	21	75.6
Madagascar	2441	24	33	29	6.5	13.01	0.9	0.05870	3.38	0.6220	3.5	0.07686	0.9	0.27	556	145	477	9	491	29	71.6
Madagascar	2557	25	33	27	6.5	12.75	0.8	0.05789	3.16	0.6259	3.3	0.07842	0.8	0.25	525	136	487	8	514	27	76.4
Madagascar	1955	24	32	29	4.1	12.86	0.8	0.05801	2.52	0.6218	2.7	0.07774	0.8	0.32	530	109	483	8	511	22	75.2
Madagascar	2248	25	33	27	5.1	12.77	0.8	0.05871	2.77	0.6338	2.9	0.07830	0.8	0.28	556	119	486	8	519	24	72.8
Madagascar	2116	25	33	27	4.5	12.90	0.8	0.05809	2.68	0.6210	2.8	0.07754	0.8	0.30	533	115	481	8	511	23	74.7
Madagascar	2199	24	14	27	4.1	12.83	0.4	0.05749	1.53	0.6176	1.6	0.07792	0.4	0.24	510	66	484	3	502	13	82.4
Madagascar	2312	24	15	27	4.6	12.80	0.4	0.05753	1.72	0.6197	1.8	0.07813	0.4	0.23	512	74	485	4	503	14	82.4
Madagascar	2352	24	15	27	5.0	12.85	0.3	0.05760	1.78	0.6180	1.8	0.07782	0.3	0.19	515	77	483	3	502	14	81.7
Madagascar	2172	24	15	27	4.0	12.75	0.4	0.05757	1.58	0.6228	1.6	0.07845	0.4	0.22	514	69	487	3	503	13	84.5
Madagascar	2343	24	15	27	4.7	12.78	0.4	0.05819	1.68	0.6276	1.7	0.07823	0.4	0.21	537	73	486	3	506	14	81.0
Madagascar	2032	23	14	29	4.2	12.91	0.5	0.05752	1.61	0.6141	1.7	0.07744	0.5	0.27	511	70	481	4	497	13	83.7
Madagascar	2169	24	14	28	4.6	12.88	0.4	0.05785	1.69	0.6194	1.7	0.07765	0.4	0.23	524	73	482	4	501	14	82.2
Madagascar	2206	24	15	27	4.5	12.86	0.4	0.05725	1.69	0.6140	1.7	0.07779	0.4	0.21	501	74	483	3	500	14	83.6
Madagascar	2222	25	15	26	4.4	12.73	0.4	0.05759	1.68	0.6236	1.7	0.07853	0.4	0.23	514	73	487	4	506	14	82.5
Madagascar	2156	24	14	27	4.3	12.76	0.4	0.05770	1.69	0.6236	1.7	0.07839	0.4	0.25	518	73	486	4	506	14	81.8
Madagascar	2192	23	14	29	5.0	12.81	0.5	0.05791	1.83	0.6231	1.9	0.07804	0.5	0.25	526	79	484	4	506	15	80.4
Madagascar	2199	24	14	27	4.5	12.91	0.4	0.05763	1.63	0.6156	1.7	0.07746	0.4	0.22	516	71	481	3	501	13	81.2
Madagascar	2262	22	13	29	5.5	12.83	0.4	0.05829	1.84	0.6264	1.9	0.07794	0.4	0.24	541	79	484	4	508	15	78.4
Madagascar	2238	22	13	29	5.7	12.89	0.4	0.05810	1.93	0.6217	2.0	0.07760	0.4	0.21	534	83	482	4	505	16	79.0
Madagascar	2100	23	13	29	4.7	12.73	0.4	0.05778	1.73	0.6259	1.8	0.07856	0.4	0.23	521	75	488	4	507	14	81.6

Primary RM.	Continuação...																			disc (%)	
	²⁰⁷ Pb (cps)	U (ppm)	Pbb	Th/U	²⁰⁶ Pbc	²³⁸ U / ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb / ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb / ²³⁵ U	1σ (%)	²⁰⁶ Pb / ²³⁸ U	1σ (%)	rho	²⁰⁷ Pb / ²⁰⁶ U	2σ abs	²⁰⁶ Pb / ²³⁸ U	2σ abs	²⁰⁷ Pb / ²³⁵ U		2σ abs
Madagascar	2193	23	14	28	4.3	12.81	0.5	0.05784	1.57	0.6226	1.6	0.07806	0.5	0.28	524	68	485	4	505	13	80.7
Madagascar	2142	22	13	30	5.6	13.04	0.5	0.05783	1.93	0.6113	2.0	0.07666	0.5	0.24	523	84	476	4	498	16	79.4
Madagascar	2231	23	14	29	4.8	12.78	0.4	0.05799	1.70	0.6255	1.7	0.07823	0.4	0.23	529	74	486	4	507	14	80.2
Madagascar	2031	24	14	28	4.2	12.82	0.4	0.05738	1.63	0.6171	1.7	0.07800	0.4	0.24	506	71	484	4	502	13	83.1
Madagascar	1862	20	12	33	4.6	12.86	0.4	0.05754	1.76	0.6170	1.8	0.07777	0.4	0.24	512	76	483	4	502	14	82.0
Madagascar	2090	22	13	29	4.5	12.74	0.5	0.05801	1.58	0.6281	1.6	0.07852	0.5	0.28	530	68	487	4	509	13	80.4
Madagascar	2456	24	14	28	5.4	12.84	0.5	0.05730	1.90	0.6153	2.0	0.07788	0.5	0.23	503	83	483	4	501	16	83.4
Madagascar	2303	23	14	29	4.5	12.88	0.5	0.05691	1.67	0.6091	1.7	0.07762	0.5	0.28	488	73	482	4	497	14	85.3
Madagascar	2443	24	14	28	5.1	12.83	0.5	0.05741	1.77	0.6168	1.8	0.07792	0.5	0.25	507	77	484	4	502	15	82.8
Madagascar	2550	24	14	27	5.1	12.91	0.4	0.05771	1.72	0.6162	1.8	0.07744	0.4	0.25	519	75	481	4	501	14	80.8
Madagascar	2398	24	14	28	5.0	12.88	0.4	0.05721	1.78	0.6127	1.8	0.07766	0.4	0.20	500	78	482	3	499	14	83.7
Madagascar	2397	23	13	29	5.1	12.78	0.4	0.05750	1.78	0.6204	1.8	0.07826	0.4	0.24	511	77	486	4	504	15	82.7
Madagascar	2346	23	14	29	4.8	12.78	0.4	0.05725	1.72	0.6175	1.8	0.07823	0.4	0.22	501	75	486	4	502	14	84.0
Madagascar	2234	23	14	29	4.4	12.95	0.4	0.05683	1.66	0.6053	1.7	0.07725	0.4	0.22	485	72	480	3	494	13	85.4
Madagascar	2314	23	14	29	4.8	12.82	0.4	0.05722	1.74	0.6155	1.8	0.07801	0.4	0.23	500	76	484	4	501	14	84.0
Madagascar	2308	23	14	29	4.8	12.93	0.4	0.05710	1.73	0.6089	1.8	0.07734	0.4	0.20	495	75	480	3	496	14	83.9
Madagascar	2198	23	14	29	4.3	12.78	0.4	0.05677	1.62	0.6125	1.7	0.07826	0.4	0.24	483	71	486	4	499	13	86.8
Madagascar	2304	23	14	29	4.4	12.78	0.4	0.05722	1.63	0.6175	1.7	0.07827	0.4	0.23	500	71	486	4	502	13	84.3
Madagascar	2256	23	14	29	4.4	12.91	0.4	0.05695	1.62	0.6082	1.7	0.07744	0.4	0.24	490	70	481	4	496	13	84.9
Madagascar	2405	23	14	29	4.9	12.78	0.5	0.05740	1.70	0.6192	1.8	0.07823	0.5	0.30	507	74	486	5	503	14	83.2
Madagascar	2358	22	13	31	5.4	12.73	0.4	0.05802	1.87	0.6283	1.9	0.07854	0.4	0.23	530	81	487	4	506	15	82.2
Madagascar	2150	22	13	30	4.3	12.79	0.4	0.05724	1.65	0.6171	1.7	0.07819	0.4	0.26	501	72	485	4	499	14	86.1
Madagascar	2303	23	13	29	5.0	12.75	0.5	0.05780	1.78	0.6250	1.8	0.07842	0.5	0.25	522	77	487	4	504	15	83.2
Madagascar	2226	23	14	29	4.5	12.78	0.4	0.05740	1.66	0.6193	1.7	0.07825	0.4	0.25	507	72	486	4	501	14	85.3
Madagascar	2235	24	14	29	4.3	12.93	0.4	0.05719	1.65	0.6098	1.7	0.07733	0.4	0.23	499	72	480	4	495	13	85.5
Madagascar	2212	24	14	29	4.5	12.89	0.4	0.05711	1.74	0.6107	1.8	0.07756	0.4	0.21	496	76	482	3	495	14	86.2
Madagascar	2361	23	14	29	5.5	12.84	0.5	0.05763	1.94	0.6187	2.0	0.07786	0.5	0.26	516	84	483	5	500	16	83.6
Madagascar	2210	23	13	29	4.1	12.82	0.4	0.05734	1.58	0.6167	1.6	0.07800	0.4	0.25	505	69	484	4	499	13	85.3
Madagascar	2325	23	14	29	4.7	12.90	0.5	0.05750	1.67	0.6145	1.7	0.07750	0.5	0.29	511	73	481	5	498	14	83.9
Madagascar	2396	23	14	29	5.2	12.90	0.4	0.05776	1.81	0.6173	1.9	0.07751	0.4	0.23	521	79	481	4	499	15	82.5
Madagascar	2457	24	14	28	5.1	12.75	0.5	0.05779	1.76	0.6248	1.8	0.07841	0.5	0.27	522	77	487	5	504	15	83.3
Madagascar	2267	22	13	30	4.7	12.91	0.4	0.05751	1.67	0.6144	1.7	0.07748	0.4	0.23	511	73	481	4	498	14	83.8

Primary RM.	Continuação.....																				
	²⁰⁷ Pb (cps)	U (ppm)	Pbb	Th/ U	²⁰⁶ Pbc	²³⁸ U / ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ (%)	²⁰⁶ Pb / ²³⁸ U	1σ (%)	rho	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ U	2σ abs	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	2σ abs	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	2σ abs	disc (%)
Madagascar	2342	23	14	29	5.2	12.88	0.4	0.05764	1.83	0.6168	1.9	0.07761	0.4	0.24	516	79	482	4	499	15	83.3
Madagascar	712	22	12	28	0.9	12.82	0.5	0.05790	1.34	0.6227	1.4	0.07800	0.5	0.36	526	58	484	5	503	11	82.3
Madagascar	951	25	14	24	2.1	12.97	0.6	0.05883	1.06	0.6255	1.2	0.07711	0.6	0.50	561	46	479	6	505	10	76.9
Madagascar	1125	25	14	25	4.3	12.75	0.7	0.05853	1.66	0.6331	1.8	0.07844	0.7	0.37	550	71	487	6	519	15	73.7
Madagascar	1051	26	15	25	3.1	12.77	0.6	0.05812	1.27	0.6276	1.4	0.07833	0.6	0.43	534	55	486	6	515	11	75.3
Madagascar	828	21	12	28	2.7	12.81	0.6	0.05758	1.40	0.6199	1.5	0.07807	0.6	0.41	514	61	485	6	510	12	77.4
Madagascar	919	22	13	28	3.8	12.67	0.7	0.05762	1.93	0.6269	2.1	0.07891	0.7	0.34	515	83	490	7	515	17	78.1
Madagascar	839	21	12	28	3.0	12.80	0.6	0.05762	1.39	0.6208	1.5	0.07815	0.6	0.41	515	60	485	6	511	12	77.4
Madagascar	919	26	14	23	1.9	12.78	0.5	0.05799	1.40	0.6258	1.5	0.07826	0.5	0.35	529	61	486	5	507	12	80.2
Madagascar	765	24	13	24	0.8	12.85	0.5	0.05770	1.12	0.6192	1.2	0.07783	0.5	0.38	519	49	483	4	503	10	81.2
Madagascar	870	24	13	24	2.2	12.83	0.6	0.05803	1.28	0.6235	1.4	0.07793	0.6	0.41	531	55	484	5	506	11	79.7
Avarage	2081	24	18	28	4.6	12.83	0.5	0.05795	1.84	0.6227	1.9	0.07793	0.5	0.27	528	80	484	5	500	15	78.6
SD	426	1	8	2	0.9	0.07	0.1	0.00055	0.42	0.0070	0.4	0.00043	0.1	0.06	21	18	3	1	6	4	4.8
%RSD	20.5	4.9	44.4	5.8	20.6	0.5		1.0		1.1		0.5		21.7	3.9		0.5		1.3		6.1
Ipirá 1	36310	64	102	12.48	0.9	2.60	0.7	0.12970	0.33	6.8810	0.4	0.38479	0.3	0.68	2094	11	2099	11	2096	8	100.2
Ipirá 1	37490	67	108	13.28	0.4	2.61	0.7	0.12993	0.24	6.8586	0.4	0.38285	0.3	0.72	2097	9	2090	9	2093	6	99.6
Ipirá 1	36154	66	103	12.61	0.8	2.57	0.8	0.13186	0.29	7.0635	0.4	0.38851	0.3	0.74	2123	10	2116	12	2119	8	99.7
Ipirá 1	36007	64	103	12.72	0.0	2.55	0.7	0.13279	0.21	7.1830	0.4	0.39232	0.3	0.83	2135	7	2134	11	2134	7	99.9
Ipirá 1	35427	64	100	12.29	0.3	2.57	0.8	0.13214	0.22	7.0845	0.4	0.38885	0.3	0.82	2127	8	2117	12	2122	7	99.6
Ipirá 1	36021	64	100	12.17	1.0	2.66	0.7	0.12790	0.34	6.6375	0.4	0.37638	0.2	0.50	2069	12	2059	7	2064	7	99.5
Ipirá 1	33399	59	94	11.42	0.1	2.51	0.7	0.13412	0.22	7.3820	0.4	0.39918	0.3	0.81	2153	8	2165	11	2159	7	100.6
Ipirá 1	37806	67	106	13.09	0.8	2.68	0.7	0.12829	0.29	6.5936	0.3	0.37276	0.2	0.54	2075	10	2042	7	2058	6	98.4
Ipirá 1	35858	65	103	12.65	0.8	2.67	0.7	0.12785	0.30	6.6143	0.4	0.37522	0.3	0.71	2069	11	2054	11	2061	8	99.3
Ipirá 1	37269	72	119	15.07	0.0	2.57	0.7	0.13029	0.23	6.9859	0.4	0.38887	0.3	0.78	2102	8	2118	10	2110	7	100.7
Ipirá 1	38518	73	118	14.83	0.2	2.69	0.9	0.12661	0.23	6.4884	0.6	0.37168	0.6	0.94	2051	8	2037	21	2044	11	99.3
Ipirá 1	36823	69	114	14.50	0.4	2.69	0.7	0.12586	0.25	6.4449	0.4	0.37140	0.3	0.77	2041	9	2036	11	2038	7	99.8
Ipirá 1	36393	73	120	14.28	0.0	2.55	0.7	0.13048	0.22	7.0532	0.3	0.39204	0.3	0.76	2104	8	2132	9	2118	6	101.3
Ipirá 1	38390	77	132	16.00	0.0	2.53	0.7	0.13240	0.22	7.2212	0.3	0.39555	0.3	0.76	2130	8	2149	9	2139	6	100.9
Ipirá 1	35972	70	115	13.65	0.0	2.55	0.7	0.13322	0.21	7.2149	0.3	0.39279	0.3	0.77	2141	7	2136	9	2138	6	99.8
Ipirá 1	42782	71	112	13.60	0.4	2.58	0.7	0.13100	0.24	6.9922	0.3	0.38710	0.2	0.70	2111	8	2109	8	2110	6	99.9
Ipirá 1	36859	66	105	13.03	0.0	2.59	1.1	0.13009	0.23	6.9245	0.9	0.38604	0.8	0.97	2099	8	2104	30	2102	16	100.3

Samples	^{207}Pb (cps)	U (ppm)	Pbb	Th/ U	^{206}Pb Pbc	$^{238}\text{U} /$ ^{206}Pb	1σ (%)	Continuação...													
								$^{207}\text{Pb}/$ ^{206}Pb	1σ (%)	$^{207}\text{Pb}/$ ^{235}U	1σ (%)	^{206}Pb $/^{238}\text{U}$	1σ (%)	rho	$^{207}\text{Pb}/$ ^{206}U	2σ abs	$^{206}\text{Pb}/$ ^{238}U	2σ abs	$^{207}\text{Pb}/$ ^{235}U	2σ abs	disc (%)
Ipirá 1	38225	67	108	13.62	0.1	2.60	1.2	0.12995	0.22	6.8831	1.0	0.38416	0.9	0.97	2097	8	2096	33	2096	17	99.9
Ipirá 1	34117	60	98	12.28	0.0	2.60	0.9	0.13010	0.22	6.9125	0.6	0.38534	0.6	0.93	2099	8	2101	20	2100	11	100.1
Ipirá 1	33074	57	95	11.70	0.0	2.54	1.1	0.13246	0.22	7.1881	0.8	0.39358	0.8	0.97	2131	8	2139	30	2135	15	100.4
Ipirá 1	33604	59	95	12.02	0.1	2.71	1.4	0.12658	0.21	6.4451	1.2	0.36929	1.2	0.99	2051	8	2026	43	2038	22	98.8
Ipirá 1	40315	70	111	13.81	0.3	2.62	1.0	0.12887	0.23	6.7870	0.8	0.38195	0.8	0.96	2083	8	2085	29	2084	15	100.1
Ipirá 1	39053	68	108	13.31	0.0	2.58	1.1	0.13070	0.22	6.9888	0.9	0.38781	0.9	0.97	2107	8	2113	31	2110	16	100.2
Ipirá 1	39411	70	110	13.56	0.0	2.57	1.4	0.13096	0.22	7.0180	1.3	0.38867	1.2	0.98	2111	8	2117	45	2114	23	100.3
Ipirá 1	38450	68	112	13.82	0.0	2.53	0.8	0.13274	0.28	7.2319	0.5	0.39513	0.4	0.79	2135	10	2147	13	2140	8	100.6
Ipirá 1	38668	67	113	13.69	0.0	2.51	1.0	0.13394	0.21	7.3604	0.8	0.39856	0.7	0.96	2150	7	2162	27	2156	14	100.6
Ipirá 1	42866	69	113	14.59	0.0	2.58	1.2	0.12822	0.21	6.8493	1.0	0.38744	1.0	0.98	2074	8	2111	37	2092	19	101.8
Ipirá 1	40574	66	110	13.78	0.3	2.56	1.6	0.12758	0.22	6.8672	1.4	0.39039	1.4	0.99	2065	8	2125	52	2094	26	102.9
Ipirá 1	38639	68	110	14.33	0.0	2.61	1.1	0.12716	0.21	6.7262	0.9	0.38364	0.9	0.97	2059	7	2093	32	2076	17	101.7
Ipirá 1	39456	62	92	11.03	0.2	2.57	1.0	0.12942	0.22	6.9346	0.7	0.38861	0.7	0.95	2090	8	2116	26	2103	13	101.3
Ipirá 1	40743	63	95	11.61	1.1	2.63	1.0	0.12696	0.38	6.6587	0.8	0.38038	0.7	0.88	2056	13	2078	25	2067	14	101.1
Ipirá 1	40891	66	102	12.70	0.1	2.62	1.2	0.12782	0.22	6.7324	1.0	0.38199	1.0	0.98	2068	8	2086	36	2077	18	100.8
Ipirá 1	40826	66	103	12.92	0.0	2.61	1.3	0.12826	0.22	6.7700	1.1	0.38281	1.1	0.98	2074	8	2089	39	2082	20	100.7
Ipirá 1	40556	65	102	12.73	0.1	2.62	1.1	0.12651	0.22	6.6523	0.9	0.38135	0.9	0.97	2050	8	2083	32	2066	17	101.6
Ipirá 1	42047	67	105	12.96	0.1	2.58	1.1	0.12927	0.22	6.9032	0.9	0.38731	0.8	0.97	2088	8	2110	30	2099	15	101.1
Ipirá 1	39814	65	102	12.66	0.0	2.59	1.0	0.12910	0.21	6.8707	0.8	0.38600	0.8	0.97	2086	7	2104	28	2095	14	100.9
Ipirá 1	40313	65	103	12.84	0.0	2.61	0.9	0.12868	0.22	6.8028	0.6	0.38342	0.6	0.94	2080	8	2092	21	2086	11	100.6
Ipirá 1	40413	65	99	12.39	0.3	2.63	0.9	0.12783	0.22	6.7075	0.7	0.38057	0.6	0.94	2068	8	2079	23	2074	12	100.5
Ipirá 1	40365	65	97	12.00	0.2	2.63	0.9	0.12786	0.22	6.7083	0.6	0.38053	0.6	0.93	2069	8	2079	21	2074	11	100.5
Ipirá 1	38539	63	92	11.28	0.3	2.64	1.0	0.12719	0.23	6.6356	0.8	0.37836	0.7	0.95	2060	8	2069	26	2064	14	100.4
Ipirá 2	22077	54	81	10.94	0.0	2.64	0.0	0.12775	0.22	6.6667	1.0	0.37847	0.9	0.97	2067	8	2069	33	2068	17	100.1
Ipirá 2	21917	53	78	10.61	0.0	2.66	0.0	0.12730	0.24	6.5969	0.7	0.37584	0.7	0.94	2061	8	2057	23	2059	13	99.8
Ipirá 2	20379	51	76	10.96	0.0	2.66	0.0	0.12695	0.22	6.5810	0.5	0.37596	0.5	0.91	2056	8	2057	17	2057	9	100.1
Ipirá 2	21687	54	80	10.66	0.0	2.63	0.0	0.12808	0.23	6.7218	0.5	0.38063	0.5	0.90	2072	8	2079	16	2075	9	100.4
Ipirá 2	20236	50	72	10.40	0.0	2.64	0.0	0.12765	0.23	6.6624	0.7	0.37853	0.7	0.95	2066	8	2069	23	2068	12	100.2
Ipirá 2	19339	46	67	10.62	0.0	2.64	0.0	0.12850	0.26	6.7108	0.8	0.37876	0.8	0.95	2078	9	2070	28	2074	15	99.7
Ipirá 2	18840	47	84	14.29	0.0	2.66	0.0	0.12715	0.24	6.5917	0.4	0.37598	0.3	0.81	2059	9	2057	12	2058	7	99.9
Ipirá 2	17317	43	78	14.51	0.0	2.66	0.0	0.12702	0.23	6.5770	0.6	0.37553	0.5	0.92	2057	8	2055	19	2056	10	99.9

Samples	²⁰⁷ Pb (cps)	U (ppm)	Pbb	Th/ U	²⁰⁶ Pbc	²³⁸ U / ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	Continuação...													
								²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ (%)	²⁰⁶ Pb / ²³⁸ U	1σ (%)	rho	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ U	2σ abs	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	2σ abs	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	2σ abs	disc (%)
Ipirá 2	16715	42	76	14.51	0.0	2.65	0.0	0.12747	0.24	6.6311	0.5	0.37729	0.4	0.88	2063	9	2064	15	2063	9	100.0
Ipirá 2	17749	43	175	14.18	b.d.	2.66	0.0	0.12685	0.33	6.5753	0.7	0.37596	0.6	0.89	2055	12	2057	23	2056	13	100.1
Ipirá 2	16675	40	167	14.62	b.d.	2.65	0.0	0.12757	0.34	6.6476	0.6	0.37793	0.5	0.84	2065	12	2067	19	2066	11	100.1
Ipirá 2	22141	43	240	15.35	b.d.	2.66	0.0	0.12662	0.31	6.5648	0.6	0.37604	0.6	0.88	2052	11	2058	20	2055	11	100.3
Ipirá 2	22248	43	233	14.91	b.d.	2.66	0.0	0.12580	0.31	6.5163	0.9	0.37567	0.8	0.93	2040	11	2056	28	2048	15	100.8
Ipirá 2	23297	45	245	14.82	b.d.	2.66	0.0	0.12596	0.30	6.5252	0.8	0.37571	0.7	0.92	2042	10	2056	25	2049	14	100.7
Ipirá 2	23740	45	248	15.25	b.d.	2.66	0.1	0.12690	0.29	6.5852	1.1	0.37636	1.0	0.96	2055	10	2059	36	2057	19	100.2
Ipirá 2	22394	43	248	15.90	b.d.	2.64	0.0	0.12694	0.31	6.6326	0.8	0.37894	0.7	0.92	2056	11	2071	26	2064	14	100.7
Ipirá 2	25760	50	265	14.74	b.d.	2.66	0.0	0.12669	0.30	6.5769	0.8	0.37651	0.8	0.93	2053	11	2060	27	2056	14	100.4
Ipirá 2	23271	45	245	15.08	b.d.	2.64	0.0	0.12693	0.31	6.6335	0.9	0.37903	0.8	0.94	2056	11	2072	29	2064	16	100.8
Ipirá 2	22273	43	226	14.39	b.d.	2.66	0.0	0.12613	0.35	6.5493	0.9	0.37661	0.9	0.93	2045	12	2060	30	2053	16	100.8
Ipirá 2	23214	44	186	10.30	b.d.	2.67	0.0	0.12618	0.32	6.5179	0.7	0.37463	0.6	0.89	2045	11	2051	22	2048	12	100.3
Ipirá 2	24019	45	195	10.79	b.d.	2.64	0.0	0.12696	0.30	6.6221	0.7	0.37830	0.6	0.90	2056	11	2068	22	2062	12	100.6
Ipirá 3	21484	65	88	14.13	0.0	2.65	0.0	0.12747	0.24	6.6410	2.0	0.37785	0.6	0.93	2063	8	2066	21	2065	11	100.1
Ipirá 3	21255	64	88	14.30	0.0	2.68	0.0	0.12632	0.21	6.5091	2.2	0.37373	0.8	0.96	2047	8	2047	27	2047	14	100.0
Ipirá 3	21551	64	90	14.88	0.0	2.68	0.1	0.12620	0.22	6.5047	2.5	0.37382	0.9	0.97	2046	8	2047	33	2047	17	100.1
Ipirá 3	21764	65	92	14.87	0.0	2.66	0.1	0.12672	0.23	6.5640	2.6	0.37568	1.0	0.97	2053	8	2056	35	2055	18	100.2
Ipirá 3	20163	60	79	13.59	0.0	2.67	0.0	0.12565	0.23	6.4981	2.4	0.37509	0.9	0.97	2038	8	2053	31	2046	16	100.8
Ipirá 3	19283	57	77	13.91	0.0	2.67	0.0	0.12626	0.23	6.5123	2.3	0.37409	0.8	0.96	2046	8	2049	28	2048	15	100.1
Ipirá 3	21038	64	83	13.32	0.0	2.68	0.0	0.12627	0.31	6.5006	2.2	0.37337	0.7	0.92	2047	11	2045	26	2046	14	99.9
Ipirá 3	22858	69	100	15.82	0.0	2.68	0.0	0.12588	0.22	6.4713	2.0	0.37285	0.6	0.94	2041	8	2043	22	2042	12	100.1
Ipirá 3	20551	64	94	16.13	0.0	2.68	0.0	0.12584	0.22	6.4714	2.3	0.37298	0.8	0.97	2041	8	2043	29	2042	15	100.1
Ipirá 3	20748	61	95	17.20	0.0	2.68	0.0	0.12595	0.24	6.4696	2.1	0.37254	0.6	0.93	2042	9	2041	22	2042	12	100.0
Ipirá 3	20645	62	214	16.62	0.0	2.69	0.0	0.12563	0.23	6.4409	2.1	0.37184	0.7	0.95	2038	8	2038	23	2038	12	100.0
Ipirá 3	20685	63	217	16.48	0.0	2.66	0.0	0.12666	0.23	6.5665	2.0	0.37599	0.5	0.92	2052	8	2058	19	2055	11	100.3
Ipirá 3	19899	58	207	17.25	0.0	2.66	0.1	0.12695	0.36	6.5771	2.7	0.37576	1.0	0.94	2056	13	2056	37	2056	19	100.0
Ipirá 3	20854	61	212	16.67	0.0	2.67	0.0	0.12646	0.38	6.5370	2.0	0.37491	0.5	0.81	2049	13	2052	18	2051	11	100.2
Ipirá 3	20577	61	217	17.28	0.0	2.65	0.0	0.12718	0.34	6.6179	2.5	0.37739	0.9	0.94	2059	12	2064	33	2062	18	100.2
Ipirá 3	21043	62	224	17.48	0.0	2.67	0.0	0.12688	0.34	6.5591	2.0	0.37493	0.6	0.86	2055	12	2053	20	2054	12	99.9
Ipirá 3	19929	59	211	17.32	0.0	2.65	0.1	0.12757	0.35	6.6481	2.6	0.37797	1.0	0.94	2065	12	2067	36	2066	19	100.1
Ipirá 3	18740	55	199	17.34	0.0	2.67	0.0	0.12645	0.36	6.5338	2.1	0.37476	0.6	0.85	2049	13	2052	21	2050	12	100.1
Ipirá 3	18952	57	204	17.08	0.0	2.67	0.0	0.12641	0.36	6.5385	1.9	0.37514	0.5	0.78	2049	13	2054	16	2051	10	100.2

Samples	Continuação...																				
	²⁰⁷ Pb (cps)	U (ppm)	Pbb	Th/ U	²⁰⁶ Pbc	²³⁸ U / ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ (%)	²⁰⁶ Pb / ²³⁸ U	1σ (%)	rho	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ U	2σ abs	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	2σ abs	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	2σ abs	disc (%)
Ipirá 3	20089	60	202	16.17	b.d.	2.65	0.0	0.12674	0.31	6.5989	2.4	0.37764	0.9	0.94	2053	11	2065	30	2059	16	100.6
Ipirá 3	18988	57	189	15.74	b.d.	2.65	0.0	0.12741	0.32	6.6325	2.4	0.37756	0.9	0.94	2063	11	2065	31	2064	16	100.1
Ipirá 3	20115	60	195	15.45	b.d.	2.67	0.0	0.12606	0.31	6.5023	2.2	0.37410	0.7	0.92	2044	11	2049	26	2046	14	100.2
Ipirá 3	20587	62	192	14.52	b.d.	2.67	0.0	0.12631	0.32	6.5347	2.1	0.37523	0.7	0.90	2047	11	2054	23	2051	13	100.3
Ipirá 3	20820	64	193	14.18	b.d.	2.67	0.0	0.12657	0.31	6.5297	2.5	0.37418	0.9	0.95	2051	11	2049	32	2050	17	99.9
Ipirá 3	19483	59	188	15.17	b.d.	2.69	0.1	0.12557	0.31	6.4468	2.7	0.37235	1.1	0.96	2037	11	2040	38	2039	20	100.2
Ipirá 3	19153	57	185	15.12	b.d.	2.66	0.0	0.12677	0.32	6.5798	2.3	0.37645	0.8	0.93	2054	11	2060	29	2057	15	100.3
Ipirá 3	19259	59	179	14.23	b.d.	2.67	0.0	0.12657	0.34	6.5460	2.1	0.37510	0.7	0.89	2051	12	2053	23	2052	13	100.1
Ipirá 3	20958	63	184	13.31	b.d.	2.67	0.0	0.12576	0.31	6.4899	2.2	0.37428	0.7	0.91	2040	11	2049	24	2045	13	100.5
Ipirá 3	21618	64	186	13.48	b.d.	2.68	0.0	0.12571	0.34	6.4702	2.2	0.37330	0.7	0.90	2039	12	2045	25	2042	14	100.3
Ipirá 3	22337	67	192	13.04	b.d.	2.68	0.0	0.12594	0.32	6.4893	2.0	0.37370	0.5	0.87	2042	11	2047	19	2044	11	100.2
Ipirá 3	20359	61	186	13.94	b.d.	2.67	0.0	0.12633	0.32	6.5241	2.4	0.37455	0.8	0.93	2048	11	2051	29	2049	16	100.2
Ipirá 3	20687	63	182	13.21	b.d.	2.69	0.0	0.12560	0.32	6.4387	2.1	0.37180	0.6	0.89	2037	11	2038	22	2038	13	100.0
Ipirá all	28282	60	138	13.87	0	2.63	0.4	0.12789	0.27	6.69771	1.2	0.37971	0.7	0.90	2069	9	2075	24	2072	13	100
SD	8929	9	56	1.81	0.3	0.05	0.5	0.00212	0.05	0.22922	0.8	0.00682	0.3	0.09	29	2	32	9	30	4	1
%RSD	31.6	14.5	40.3	13.0	195.9	1.8		1.7		3.4		1.8		10.4	1.4		1.5		1.4		0.6
Durango	139	14	0	19.23	11.4	213.93	1.6	0.05131	3.27	0.0331	4.5	0.00467	1.6	0.49	255	130	30	1	33	2	11.8
Durango	148	14	0	19.28	12.2	213.25	2.1	0.05160	3.79	0.0334	5.1	0.00469	2.1	0.52	268	154	30	1	33	3	11.3
Durango	132	13	0	19.16	10.7	206.58	1.7	0.05132	3.73	0.0343	4.9	0.00484	1.7	0.44	255	151	31	1	34	2	12.2
Durango	142	14	0	19.15	11.3	206.09	1.4	0.05125	3.77	0.0343	4.8	0.00485	1.4	0.39	252	153	31	1	34	2	12.4
Durango	132	14	0	18.90	10.4	202.18	1.3	0.05085	3.54	0.0347	4.6	0.00495	1.3	0.39	234	143	32	1	35	2	13.6
Durango	144	14	0	18.83	10.5	204.01	2.1	0.05138	3.04	0.0347	4.5	0.00490	2.1	0.62	258	119	32	1	35	2	12.2
Durango	136	13	0	18.88	10.8	204.69	2.8	0.05162	3.36	0.0348	5.2	0.00489	2.8	0.68	268	134	31	2	35	3	11.7
Durango	130	14	0	19.19	11.2	203.23	1.2	0.05138	3.49	0.0349	4.5	0.00492	1.2	0.36	258	140	32	1	35	2	12.3
Durango	126	14	0	19.22	10.0	200.86	1.7	0.05093	3.10	0.0350	4.4	0.00498	1.7	0.54	238	122	32	1	35	2	13.5
Durango	138	14	0	19.18	10.6	201.61	2.7	0.05113	3.23	0.0350	5.1	0.00496	2.7	0.69	247	128	32	2	35	3	12.9
Durango	140	14	0	19.02	8.9	202.41	3.0	0.05141	2.62	0.0350	4.9	0.00494	3.0	0.80	259	100	32	2	35	3	12.3
Durango	132	14	0	19.17	10.7	200.14	1.2	0.05085	3.66	0.0350	4.7	0.00500	1.2	0.34	234	149	32	1	35	2	13.7
Durango	148	14	0	19.03	11.5	201.81	1.5	0.05141	3.67	0.0351	4.8	0.00496	1.5	0.41	259	148	32	1	35	2	12.3
Durango	135	14	0	19.20	10.5	200.20	2.1	0.05127	3.50	0.0353	4.9	0.00499	2.1	0.56	253	141	32	1	35	3	12.7
Durango	132	13	0	19.15	10.9	200.64	2.2	0.05139	3.77	0.0353	5.2	0.00498	2.2	0.55	259	153	32	1	35	3	12.4

Continuação.....

Secondary RM	²⁰⁷ Pb (cps)	U (ppm)	Pbb	Th/ U	²⁰⁶ Pbc	²³⁸ U / ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ (%)	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1σ (%)	rho	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ U	2σ abs	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	2σ abs	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	2σ abs	% concordância ^d
Durango	151	14	0	19.20	11.9	199.95	1.3	0.05181	3.66	0.0357	4.7	0.00500	1.3	0.36	277	147	32	1	36	2	11.6
Durango	139	14	0	18.8	11.6	199.68	1.2	0.05167	3.60	0.0357	4.6	0.00501	1.2	0.36	271	145	32	1	36	2	11.9
Durango	145	14	0	19.06	12.1	199.54	1.8	0.05188	3.72	0.0358	5.0	0.00501	1.8	0.48	280	150	32	1	36	3	11.5
Durango	134	14	0	19.13	10.8	196.34	1.4	0.05113	3.64	0.0359	4.7	0.00509	1.4	0.39	247	147	33	1	36	2	13.3
Durango	138	13	0	19.24	11.8	198.25	1.5	0.05181	3.63	0.0360	4.7	0.00504	1.5	0.41	277	146	32	1	36	2	11.7
Durango	138	14	0	19.27	10.7	195.53	1.7	0.05150	3.50	0.0363	4.7	0.00511	1.7	0.48	263	140	33	1	36	2	12.5
Durango	139	14	0	19.14	10.7	194.03	1.3	0.05112	3.48	0.0363	4.5	0.00515	1.3	0.38	246	140	33	1	36	2	13.5
Durango	81	11	0	21.88	12.2	188.49	3.2	0.05132	3.28	0.0375	5.4	0.00531	3.2	0.74	255	130	34	2	37	3	13.4
Durango	81	12	0	21.58	11.4	193.84	2.4	0.05181	3.21	0.0369	4.9	0.00516	2.4	0.65	277	127	33	2	37	3	12.0
Durango	82	11	0	21.53	13.2	197.20	2.4	0.05225	3.39	0.0365	5.0	0.00507	2.4	0.63	296	134	33	2	36	3	11.0
Durango	83	11	0	21.39	13.5	199.54	3.0	0.05254	3.41	0.0363	5.4	0.00501	3.0	0.71	309	135	32	2	36	3	10.4
Durango	73	11	0	21.67	10.5	196.65	2.3	0.05097	3.10	0.0357	4.7	0.00509	2.3	0.65	240	123	33	1	36	2	13.7
Durango	60	11	0	21.71	10.9	199.08	2.2	0.05111	3.35	0.0354	4.9	0.00502	2.2	0.60	246	134	32	1	35	3	13.1
Durango	60	11	0	21.62	9.1	221.81	3.0	0.04985	3.07	0.0310	5.2	0.00451	3.0	0.75	188	122	29	2	31	2	15.4
Durango	169	11	0	19.24	17.3	214.65	2.4	0.05439	3.56	0.0349	5.1	0.00466	2.4	0.60	387	140	30	1	35	3	7.7
Durango	185	11	0	19.49	18.1	210.91	2.4	0.05479	3.54	0.0358	5.1	0.00474	2.4	0.60	404	139	30	1	36	3	7.6
Durango	132	10	0	19.10	14.7	235.08	2.4	0.05193	3.47	0.0305	5.0	0.00425	2.4	0.61	282	138	27	1	30	2	9.7
Durango	150	10	0	19.11	17.4	223.11	2.6	0.05483	3.55	0.0339	5.2	0.00448	2.6	0.63	405	139	29	1	34	3	7.1
Durango	141	10	0	19.19	15.4	217.34	2.4	0.05244	3.49	0.0333	5.1	0.00460	2.4	0.62	305	139	30	1	33	3	9.7
Durango	178	12	0	19.33	18.1	214.71	2.4	0.05467	3.57	0.0351	5.1	0.00466	2.4	0.60	399	140	30	1	35	3	7.5
Durango	109	11	0	19.18	19.3	202.01	5.7	0.05245	3.69	0.0358	7.7	0.00495	5.7	0.87	305	148	32	4	36	5	10.4
Durango	102	11	0	19.23	17.4	202.22	5.2	0.05275	3.53	0.0360	7.3	0.00495	5.2	0.86	318	141	32	3	36	4	10.0
Durango	105	11	0	18.84	18.7	206.76	5.1	0.05315	3.60	0.0354	7.2	0.00484	5.1	0.85	335	143	31	3	35	4	9.3
Durango	130	12	0	19.16	21.8	197.60	5.1	0.05379	3.86	0.0375	7.3	0.00506	5.1	0.83	362	154	33	3	37	4	9.0
Durango	113	12	0	19.28	19.5	188.82	5.1	0.05354	3.67	0.0391	7.3	0.00530	5.1	0.85	352	146	34	3	39	5	9.7
Durango	111	12	0	19.08	17.0	193.36	5.1	0.05205	3.47	0.0371	7.2	0.00517	5.1	0.86	288	138	33	3	37	4	11.6
Durango	100	12	0	19.05	16.1	193.48	5.1	0.05193	3.43	0.0370	7.1	0.00517	5.1	0.86	282	136	33	3	37	4	11.8
Durango	100	12	0	19.05	17.2	188.25	5.0	0.05178	3.53	0.0379	7.0	0.00531	5.0	0.85	275	141	34	3	38	4	12.4
Durango	59	12	0	19.09	8.0	189.33	5.2	0.04760	2.76	0.0347	6.9	0.00528	5.2	0.91	79	110	34	4	35	4	42.7
Durango	57	11	0	19.19	11.5	199.70	1.7	0.05198	3.31	0.0359	4.5	0.00501	1.7	0.49	285	131	32	1	36	2	11.3
Durango	63	11	0	18.99	14.4	208.64	2.2	0.05257	3.68	0.0347	5.1	0.00479	2.2	0.56	310	147	31	1	35	3	9.9
Durango	244	12	0	19.07	34.2	209.83	2.7	0.05725	4.36	0.0376	6.0	0.00477	2.7	0.56	501	172	31	2	37	3	6.1

Continuação....																					
Secondary RM	²⁰⁷ Pb (cps)	U (ppm)	Pbb	Th/ U	²⁰⁶ Pbc	²³⁸ U / ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ (%)	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1σ (%)	rho	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ U	2σ abs	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	2σ abs	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	2σ abs	%co nc ^d
Durango	80	12	0	19.09	16.2	201.47	2.3	0.05451	3.48	0.0373	5.0	0.00496	2.3	0.60	392	136	32	1	37	3	8.1
Durango	94	11	0	19.03	21.6	203.16	2.3	0.05777	3.78	0.0392	5.3	0.00492	2.3	0.57	521	146	32	1	39	3	6.1
Durango	89	11	0	19.07	19.5	202.98	2.7	0.05607	3.72	0.0381	5.4	0.00493	2.7	0.62	455	146	32	2	38	3	7.0
Durango	44	11	0	18.81	10.4	212.53	1.8	0.05060	3.47	0.0328	4.7	0.00471	1.8	0.50	223	140	30	1	33	2	13.6
Durango	71	10	0	19.76	18.6	198.77	2.2	0.05437	3.63	0.0377	5.1	0.00503	2.2	0.57	387	143	32	1	38	3	8.4
Durango	60	11	0	19.68	14.6	203.94	3.2	0.05089	3.52	0.0344	5.6	0.00490	3.2	0.71	236	142	32	2	34	3	13.4
Durango	80	12	0	19.41	16.4	201.42	2.1	0.05297	3.40	0.0363	4.8	0.00496	2.1	0.56	328	134	32	1	36	3	9.7
Durango	100	13	0	19.46	20.8	212.36	2.3	0.05439	3.67	0.0353	5.1	0.00471	2.3	0.57	387	145	30	1	35	3	7.8
Durango	67	12	0	19.71	14.6	200.92	2.0	0.05160	3.37	0.0354	4.7	0.00498	2.0	0.55	268	134	32	1	35	2	12.0
Durango	127	12	0	19.08	11.6	212.11	4.3	0.05068	3.29	0.0329	6.4	0.00471	4.3	0.83	226	132	30	3	33	3	13.4
Durango	120	10	0	19.25	13.4	219.49	4.7	0.05007	3.38	0.0315	6.7	0.00456	4.7	0.85	198	136	29	3	31	3	14.8
Durango	153	15	0	19.09	12.2	215.42	4.3	0.05079	3.32	0.0325	6.3	0.00464	4.3	0.83	231	133	30	3	32	3	12.9
Durango	159	15	0	18.88	12.4	219.19	4.3	0.05077	3.34	0.0319	6.4	0.00456	4.3	0.83	231	134	29	2	32	3	12.7
Durango	163	15	0	18.91	13.2	211.36	4.2	0.05117	3.77	0.0334	6.6	0.00473	4.2	0.78	248	153	30	3	33	4	12.3
Durango	162	15	0	18.84	12.8	203.13	4.3	0.05105	3.37	0.0347	6.4	0.00492	4.3	0.82	243	135	32	3	35	4	13.0
Durango	178	15	0	18.84	14.4	216.19	4.3	0.05216	3.48	0.0333	6.4	0.00463	4.3	0.81	293	139	30	3	33	3	10.2
Durango	22	11	0	18.35	4.5	179.99	2.5	0.04692	2.27	0.0359	4.3	0.00556	2.5	0.80	45	87	36	2	36	2	78.8
Durango	37	12	0	19.19	11.8	199.98	2.3	0.05018	3.32	0.0346	4.9	0.00500	2.3	0.62	204	134	32	1	35	2	15.8
Durango	33	12	0	18.98	10.2	209.64	2.5	0.05030	3.21	0.0331	4.9	0.00477	2.5	0.67	209	128	31	2	33	2	14.7
Durango	38	12	0	19.08	11.7	183.07	2.4	0.05049	3.31	0.0380	4.9	0.00546	2.4	0.64	218	133	35	2	38	3	16.1
Durango	32	13	0	18.90	8.2	206.66	3.0	0.04841	2.94	0.0323	5.1	0.00484	3.0	0.77	120	118	31	2	32	2	26.0
Durango	37	13	0	18.97	9.8	192.19	2.2	0.05011	2.98	0.0360	4.6	0.00520	2.2	0.65	200	118	33	1	36	2	16.7
Durango	39	13	0	18.96	10.6	199.51	2.3	0.04949	3.17	0.0342	4.8	0.00501	2.3	0.64	171	127	32	1	34	2	18.8
Durango	32	13	0	19.37	9.4	194.05	2.5	0.04881	3.23	0.0347	4.9	0.00515	2.5	0.66	139	131	33	2	35	3	23.9
Durango	35	13	0	19.00	9.9	192.34	2.0	0.04842	3.20	0.0347	4.6	0.00520	2.0	0.58	120	130	33	1	35	2	27.9
Avarage	109	12	0	19.36	13.4	203.18	2.8	0.05176	3.43	0.0352	5.4	0.00493	2.8	0.63	273	137	32	2	35	3	13.6
SD	46	1	0	0.78	4.3	9.71	1.2	0.00191	0.30	0.0018	0.9	0.00023	1.2	0.16	84	13	1	1	2	1	9.4
%RSD	42.2	11.5	15.1	4.0	32.3	4.8		3.7		5.1		4.7		24.6	30.7		4.7		5.0		68.9

Continuação...

Secondary RM	²⁰⁷ Pb (cps)	U (ppm)	Pbb	Th/U	²⁰⁶ Pbc	²³⁸ U / ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ (%)	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1σ (%)	rho	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ U	2σ abs	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	2σ abs	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	2σ abs	%conc ^d
401	658	12	3	9.12	0.2	11.65	0.8	0.05704	0.86	0.6752	1.2	0.08585	0.8	0.69	493	38	531	8	524	10	107.6
401	667	12	3	9.05	0.8	11.71	0.8	0.05709	1.47	0.6723	1.7	0.08540	0.8	0.50	495	65	528	9	522	14	106.7
401	661	11	3	9.07	0.9	11.74	0.8	0.05708	1.51	0.6701	1.7	0.08515	0.8	0.47	495	66	527	8	521	14	106.5
401	665	11	3	8.98	0.7	11.86	0.8	0.05701	1.39	0.6629	1.6	0.08434	0.8	0.52	492	61	522	8	516	13	106.2
401	669	11	3	8.89	0.4	11.39	0.8	0.05758	1.43	0.6968	1.6	0.08777	0.8	0.50	514	63	542	9	537	14	105.6
401	753	12	3	9.06	0.9	11.59	0.8	0.05738	1.04	0.6824	1.3	0.08625	0.8	0.62	506	46	533	8	528	11	105.4
401	716	12	3	9.23	0.8	11.76	0.8	0.05721	0.93	0.6708	1.2	0.08505	0.8	0.66	500	41	526	8	521	10	105.3
401	682	12	3	9.03	0.5	11.59	0.8	0.05739	1.44	0.6825	1.7	0.08625	0.8	0.49	507	63	533	8	528	14	105.3
401	773	13	4	9.50	1.3	11.43	0.8	0.05758	1.16	0.6948	1.4	0.08751	0.8	0.58	514	51	541	9	536	12	105.2
401	812	13	4	9.85	1.1	11.69	0.8	0.05764	2.55	0.6801	2.7	0.08557	0.8	0.32	516	112	529	9	527	22	102.5
401	846	11	2	5.02	2.0	11.80	0.9	0.05785	3.21	0.6762	3.3	0.08477	0.9	0.28	524	141	525	9	524	28	100.1
401	560	10	3	8.97	0.0	11.75	1.7	0.05693	1.53	0.6679	2.3	0.08508	1.7	0.75	489	67	526	18	519	19	107.7
401	635	10	3	9.10	0.6	11.73	1.8	0.05715	1.09	0.6716	2.1	0.08522	1.8	0.85	497	48	527	18	522	17	106.0
401	610	10	3	9.31	0.5	11.71	1.8	0.05707	1.13	0.6721	2.1	0.08541	1.8	0.85	494	50	528	18	522	18	106.9
401	709	11	3	10.29	0.2	11.72	1.7	0.05714	1.45	0.6722	2.3	0.08531	1.7	0.77	497	64	528	18	522	19	106.2
401	746	12	4	10.32	0.1	11.57	1.8	0.05742	1.33	0.6841	2.2	0.08640	1.8	0.80	508	58	534	18	529	18	105.2
401	646	9	3	9.10	1.2	11.58	1.8	0.05766	1.70	0.6865	2.5	0.08635	1.8	0.72	517	75	534	18	531	21	103.3
401	676	11	3	10.39	0.3	11.51	1.8	0.05733	1.03	0.6871	2.0	0.08691	1.8	0.86	504	45	537	18	531	17	106.5
401	636	11	3	10.32	0.1	11.42	1.8	0.05717	1.08	0.6901	2.1	0.08755	1.8	0.85	498	47	541	18	533	17	108.6
401	848	11	3	10.69	1.8	11.52	1.7	0.05785	2.21	0.6924	2.8	0.08680	1.7	0.62	524	97	537	18	534	24	102.4
401	688	11	4	10.63	0.5	11.39	1.8	0.05754	1.18	0.6963	2.1	0.08777	1.8	0.83	512	52	542	19	537	18	105.9
401	758	12	4	10.07	1.7	11.49	1.5	0.05801	2.05	0.6961	2.5	0.08703	1.5	0.58	530	90	538	15	536	21	101.4
401	901	12	4	10.70	2.1	11.62	1.4	0.05778	1.09	0.6856	1.8	0.08605	1.4	0.79	522	48	532	14	530	15	102.0
401	993	12	3	10.03	3.8	11.63	1.4	0.05819	1.72	0.6901	2.2	0.08601	1.4	0.64	537	75	532	15	533	19	99.0
401	931	12	4	10.74	2.2	11.65	1.4	0.05809	1.11	0.6877	1.8	0.08586	1.4	0.78	533	48	531	14	531	15	99.6
401	898	12	4	10.75	2.5	11.66	1.4	0.05798	1.27	0.6857	1.9	0.08577	1.4	0.73	529	56	530	14	530	15	100.2
401	846	12	4	10.09	2.5	11.70	1.5	0.05791	3.80	0.6827	4.1	0.08550	1.5	0.36	526	167	529	15	528	34	100.5
401	1006	12	4	10.12	3.7	11.75	1.5	0.05805	1.70	0.6813	2.2	0.08511	1.5	0.65	532	75	527	15	528	19	99.0
401	984	12	4	9.99	3.4	11.77	1.4	0.05791	1.59	0.6784	2.1	0.08497	1.4	0.66	526	70	526	14	526	18	99.9
401	747	12	3	8.97	2.5	11.49	0.5	0.05845	2.34	0.7013	2.4	0.08703	0.5	0.23	547	102	538	6	540	20	98.4

Continuação...

Secondary RM	²⁰⁷ Pb (cps)	U (ppm)	Pbb	Th/ U	²⁰⁶ Pbc	²³⁸ U / ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ (%)	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1σ (%)	rho	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ U	2σ abs	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	2σ abs	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	2σ abs	%conc ^d
401	547	11	3	8.69	0.0	11.49	0.4	0.05749	0.85	0.6896	1.0	0.08700	0.4	0.47	510	37	538	5	533	8	105.4
401	541	11	3	8.60	0.0	11.54	0.4	0.05743	0.99	0.6863	1.1	0.08667	0.4	0.41	508	43	536	5	531	9	105.5
401	548	10	3	8.64	0.4	11.60	0.3	0.05755	0.86	0.6842	0.9	0.08623	0.3	0.37	513	38	533	4	529	8	104.0
401	1022	12	3	8.87	4.8	11.66	0.6	0.05902	1.95	0.6978	2.0	0.08575	0.6	0.30	568	85	530	6	537	17	93.4
401	531	11	3	8.90	0.2	11.69	0.4	0.05601	0.92	0.6608	1.0	0.08556	0.4	0.43	453	41	529	4	515	8	116.9
401	820	12	3	8.84	3.2	11.70	0.7	0.05873	2.74	0.6922	2.8	0.08548	0.7	0.24	557	119	529	7	534	24	94.9
401	547	11	3	8.73	0.5	11.71	0.4	0.05723	0.69	0.6740	0.8	0.08542	0.4	0.50	500	30	528	4	523	7	105.6
401	823	12	3	9.06	3.2	11.74	0.6	0.05837	3.29	0.6853	3.3	0.08515	0.6	0.18	544	144	527	6	530	28	96.9
401	793	16	9	10.40	b.d.	11.74	0.8	0.05935	1.34	0.6971	1.6	0.08518	0.8	0.51	580	58	527	8	537	13	90.9
401	577	16	9	10.10	b.d.	11.86	0.8	0.05834	3.70	0.6779	3.8	0.08428	0.8	0.20	542	162	522	8	526	31	96.2
401	876	15	9	9.85	0.6	11.70	1.0	0.06015	2.79	0.7089	3.0	0.08547	1.0	0.33	609	121	529	10	544	25	86.8
401	815	15	9	9.85	b.d.	11.72	0.7	0.05983	1.58	0.7040	1.7	0.08534	0.7	0.39	597	68	528	7	541	14	88.4
401	663	15	9	9.58	b.d.	11.71	0.8	0.05918	1.43	0.6970	1.7	0.08542	0.8	0.50	574	62	528	8	537	14	92.1
401	690	15	9	10.12	b.d.	11.78	0.7	0.05906	1.19	0.6913	1.4	0.08489	0.7	0.53	569	52	525	7	534	12	92.2
401	572	15	9	10.01	b.d.	11.81	0.6	0.05850	1.30	0.6827	1.4	0.08465	0.6	0.42	548	57	524	6	528	12	95.5
401	641	15	8	9.19	b.d.	11.75	0.6	0.05900	1.12	0.6922	1.3	0.08509	0.6	0.46	567	49	526	6	534	11	92.8
401	730	15	9	10.60	b.d.	11.74	0.7	0.05928	1.19	0.6961	1.4	0.08516	0.7	0.50	577	52	527	7	536	12	91.2
401	657	15	9	9.93	b.d.	11.81	0.7	0.05908	1.17	0.6899	1.3	0.08469	0.7	0.49	570	51	524	7	533	11	92.0
401	481	15	8	9.54	b.d.	11.71	2.0	0.05818	2.57	0.6849	3.3	0.08538	2.0	0.62	537	113	528	21	530	27	98.4
401	675	16	4	9.81	0.0	11.87	0.5	0.05687	1.20	0.6608	1.3	0.08427	0.5	0.36	487	53	522	5	515	10	107.2
401	662	15	4	8.53	0.0	11.50	0.5	0.05726	1.56	0.6867	1.6	0.08698	0.5	0.30	502	69	538	5	531	14	107.2
401	658	16	4	9.09	0.0	11.61	0.4	0.05708	1.02	0.6780	1.1	0.08614	0.4	0.37	495	45	533	4	526	9	107.7
401	723	15	4	8.85	0.0	11.70	0.4	0.05743	1.36	0.6768	1.4	0.08548	0.4	0.30	508	60	529	4	525	12	104.1
401	802	14	4	8.98	1.4	12.03	0.6	0.05797	2.20	0.6647	2.3	0.08316	0.6	0.28	529	96	515	6	517	19	97.4
401	591	14	4	9.32	0.0	11.45	0.4	0.05727	0.85	0.6893	1.0	0.08730	0.4	0.45	502	37	540	4	532	8	107.5
401	581	14	4	8.79	0.0	11.76	0.4	0.05705	1.21	0.6687	1.3	0.08502	0.4	0.30	493	53	526	4	520	10	106.6
401	570	13	4	8.69	0.0	11.62	0.4	0.05718	1.26	0.6786	1.3	0.08608	0.4	0.34	498	55	532	5	526	11	106.8
Avarage																					
401	717	13	4	9.46	1.1	11.66	1.0	0.05783	1.57	0.6837	1.9	0.08574	1.0	0.52	523	69	530	10	529	16	101.7
SD	132	2	2	0.90	1.2	0.13	0.5	0.00082	0.73	0.0110	0.7	0.00096	0.5	0.19	31	32	6	5	7	6	6.1
			50.																		
%RSD	18.4	14.9	5	9.5	109.9	1.1	51.6	1.4	46.2	1.6	38.7	1.1	51.6	37.1	5.9	46.0	1.1	51.9	1.3	39.2	6.0

Continuação...

Secundar y RM	²⁰⁷ Pb (cps)	U (ppm)	Pbb	Th/ U	²⁰⁶ Pbc	²³⁸ U / ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ (%)	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1σ (%)	rho	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ U	2σ abs	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	2σ abs	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	2σ abs	%conc ^d
Mac.M.	2659	38	4	1.07	3.0	11.75	1.7	0.05672	1.59	0.6657	2.4	0.08513	1.7	0.75	480	67	527	18	518	19	109.6
Mac.M.	3604	52	6	1.14	3.0	11.77	1.7	0.05652	1.65	0.6620	2.5	0.08496	1.7	0.74	473	70	526	18	516	19	111.2
Mac.M.	3098	50	7	2.02	2.1	11.83	1.7	0.05717	1.27	0.6661	2.3	0.08450	1.7	0.83	498	52	523	18	518	17	105.0
Mac.M.	3543	55	8	2.02	2.5	11.84	1.7	0.05633	1.47	0.6562	2.4	0.08449	1.7	0.78	465	62	523	17	512	18	112.4
Mac.M.	3367	52	7	1.89	2.6	11.76	1.7	0.05666	1.48	0.6643	2.4	0.08503	1.7	0.78	478	62	526	18	517	18	110.0
Mac.M.	3479	55	7	1.57	2.2	11.71	1.7	0.05633	1.29	0.6633	2.3	0.08541	1.7	0.82	465	53	528	18	517	17	113.6
Mac.M.	3404	53	6	1.14	1.9	11.77	1.7	0.05650	1.22	0.6619	2.2	0.08497	1.7	0.84	472	50	526	18	516	17	111.4
Mac.M.	3327	32	4	0.84	4.8	11.75	1.8	0.05941	1.92	0.6972	2.7	0.08511	1.8	0.69	582	81	527	18	537	22	90.5
Mac.M.	4226	53	6	1.12	4.7	11.90	1.8	0.05799	2.24	0.6716	2.9	0.08400	1.8	0.63	529	96	520	18	522	23	98.2
Mac.M.	3459	41	5	1.63	4.2	11.76	1.8	0.05797	2.18	0.6796	2.9	0.08502	1.8	0.64	529	93	526	18	527	23	99.5
Mac.M.	1480	37	5	2.23	2.1	11.79	4.7	0.05423	1.33	0.6343	4.9	0.08482	4.7	0.97	381	56	525	47	499	39	137.9
Mac.M.	1536	38	6	2.56	2.3	11.67	4.7	0.05433	1.40	0.6418	4.9	0.08568	4.7	0.96	385	59	530	48	503	39	137.7
Mac.M.	1538	40	5	1.47	2.0	11.81	4.7	0.05402	1.30	0.6308	4.9	0.08469	4.7	0.97	372	55	524	48	497	39	140.9
Mac.M.	1821	47	6	2.04	1.9	11.67	4.7	0.05430	1.23	0.6416	4.9	0.08570	4.7	0.97	383	51	530	48	503	39	138.3
Mac.M.	1608	41	6	2.21	2.1	11.74	4.7	0.05447	1.32	0.6394	4.9	0.08515	4.7	0.97	390	55	527	47	502	39	134.9
Mac.M.	1846	50	6	1.69	1.8	11.69	4.7	0.05409	1.24	0.6382	4.9	0.08557	4.7	0.97	375	51	529	48	501	39	141.2
Mac.M.	1643	43	5	1.57	2.0	11.73	4.7	0.05415	1.30	0.6364	4.9	0.08523	4.7	0.97	377	55	527	47	500	39	139.7
Mac.M.	1724	43	6	2.09	2.2	11.67	4.7	0.05421	1.37	0.6403	4.9	0.08567	4.7	0.96	380	58	530	48	503	39	139.6
Mac.M.	1916	51	7	2.22	1.6	11.75	3.3	0.05692	1.05	0.6679	3.5	0.08510	3.3	0.96	488	42	526	34	519	29	107.8
Mac.M.	1817	48	6	1.92	2.1	11.85	3.3	0.05693	1.27	0.6622	3.6	0.08437	3.3	0.94	489	52	522	33	516	29	106.8
Mac.M.	1749	46	7	2.29	1.8	11.60	3.3	0.05703	1.21	0.6781	3.6	0.08623	3.3	0.95	493	49	533	34	526	29	108.2
Mac.M.	2133	59	7	1.66	2.2	11.90	3.3	0.05658	1.39	0.6557	3.7	0.08404	3.3	0.93	475	58	520	33	512	29	109.4
Mac.M.	2176	59	7	1.14	1.9	11.66	3.3	0.05693	1.23	0.6732	3.6	0.08576	3.3	0.95	489	50	530	34	523	29	108.5
Mac.M.	2273	63	7	1.15	2.1	11.85	3.3	0.05683	1.35	0.6614	3.6	0.08441	3.3	0.93	485	56	522	33	515	29	107.7
Mac.M.	1967	52	8	2.37	2.0	11.79	3.3	0.05702	1.25	0.6671	3.6	0.08485	3.3	0.94	492	51	525	34	519	29	106.6
Mac.M.	1911	51	7	1.87	2.1	11.91	3.3	0.05630	1.30	0.6518	3.6	0.08397	3.3	0.94	464	54	520	33	510	29	112.0
Mac.M.	1868	49	7	2.08	2.3	11.70	3.3	0.05638	1.39	0.6645	3.7	0.08548	3.3	0.93	467	58	529	34	517	30	113.2
Mac.M.	2064	57	8	2.06	1.9	11.75	3.3	0.05654	1.32	0.6636	3.6	0.08512	3.3	0.94	474	55	527	34	517	29	111.2
Mac.M.	1531	45	7	2.25	1.6	11.81	3.3	0.05609	1.13	0.6548	3.6	0.08467	3.3	0.96	456	46	524	34	511	28	115.0
Mac.M.	1586	42	6	2.17	2.4	11.74	3.3	0.05657	1.42	0.6645	3.7	0.08519	3.3	0.93	475	59	527	34	517	30	111.0

Continuação....

Secondary RM	²⁰⁷ Pb (cps)	U (ppm)	Pbb	Th/U	²⁰⁶ Pbc	²³⁸ U / ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ (%)	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1σ (%)	rho	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ U	2σ abs	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	2σ abs	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	2σ abs	%conc ^d
Avarage																					
MM	2345	48	6	1.78	2.4	11.76	3.2	0.05618	1.40	0.6585	3.6	0.08501	3.2	0.88	459	59	526	32	514	28	116.3
SD	823	7	1	0.47	0.8	0.08	1.2	0.00136	0.27	0.0153	1.0	0.00055	1.2	0.11	54	12	3	12	9	8	14.6
%RSD	35.1	15.5	15.7	26.2	34.3	0.7		2.4		2.3		0.7		12.0	11.7		0.6		1.8		12.6
Sumé 1	5190	54	52	37.15	4.7	10.40	0.4	0.06139	1.97	0.8142	2.1	0.09619	0.4	0.20	653	82	592	4	605	18	90.7
Sumé 1	5303	52	50	37.27	5.2	10.47	0.5	0.06161	2.07	0.8117	2.2	0.09555	0.4	0.21	661	87	588	5	603	19	89.0
Sumé 1	5817	52	50	36.74	5.9	10.49	0.5	0.06202	2.20	0.8149	2.3	0.09529	0.4	0.20	675	92	587	5	605	20	86.9
Sumé 1	5567	52	50	37.21	5.5	10.50	0.5	0.06169	2.24	0.8099	2.4	0.09521	0.5	0.22	663	94	586	6	602	21	88.4
Sumé 1	6030	53	49	35.74	4.7	10.52	0.4	0.06185	1.81	0.8108	2.0	0.09509	0.4	0.22	669	75	586	4	603	16	87.5
Sumé 1	5383	50	48	37.20	4.9	10.59	0.4	0.06146	1.91	0.8005	2.0	0.09446	0.3	0.17	655	80	582	4	597	17	88.8
Sumé 1	4992	51	48	36.65	4.0	10.62	0.4	0.06102	1.71	0.7920	1.9	0.09413	0.4	0.22	640	71	580	4	592	15	90.6
Sumé 1	4992	51	48	36.65	4.0	10.62	0.4	0.06102	1.71	0.7920	1.9	0.09413	0.4	0.22	640	71	580	4	592	15	90.6
Sumé 1	5252	51	48	37.02	5.4	10.69	0.4	0.06105	2.18	0.7871	2.3	0.09351	0.4	0.17	641	91	576	4	590	19	89.9
Sumé 1	9706	83	62	29.96	4.9	10.67	0.5	0.06474	1.74	0.8363	1.9	0.09369	0.5	0.28	766	71	577	5	617	16	75.4
Sumé 1	8270	79	61	28.71	3.9	10.58	0.7	0.06373	1.54	0.8303	1.8	0.09449	0.7	0.42	733	62	582	8	614	15	79.4
Sumé 1	9580	82	63	29.56	5.8	10.70	1.2	0.06424	2.05	0.8280	2.4	0.09349	1.2	0.51	749	84	576	13	613	22	76.9
Sumé 1	8527	83	63	29.40	3.2	10.57	1.0	0.06373	1.33	0.8311	1.7	0.09459	0.9	0.60	733	53	583	11	614	15	79.5
Sumé 1	8477	71	56	25.88	5.1	10.67	0.5	0.06443	1.78	0.8327	2.0	0.09373	0.5	0.28	756	73	578	6	615	17	76.4
Sumé 1	7239	73	55	25.42	2.7	10.59	0.5	0.06359	1.22	0.8282	1.5	0.09446	0.5	0.40	728	48	582	5	613	11	79.9
Sumé 1	6770	68	53	24.80	3.6	10.75	0.4	0.06317	1.55	0.8105	1.7	0.09306	0.4	0.27	714	63	574	4	603	14	80.3
Sumé 1	7170	73	57	26.57	3.2	10.65	0.4	0.06323	1.39	0.8187	1.6	0.09392	0.4	0.29	716	56	579	4	607	13	80.8
Sumé 1	6337	70	54	25.03	2.5	10.66	0.4	0.06277	1.21	0.8123	1.4	0.09385	0.4	0.33	701	48	578	4	604	11	82.5
Sumé 1	8135	95	166	34.90	3.1	10.61	0.9	0.06265	1.52	0.8144	1.8	0.09428	0.9	0.51	696	61	581	9	605	15	83.4
Sumé 2	9695	94	75	34.65	4.4	10.68	0.6	0.06167	1.73	0.7960	1.9	0.09361	0.6	0.31	663	71	577	6	595	16	87.1
Sumé 2	7127	92	72	34.42	2.3	10.62	0.6	0.06109	1.14	0.7934	1.4	0.09419	0.6	0.48	642	45	580	6	593	11	90.3
Sumé 2	7702	92	75	34.48	2.7	10.52	0.8	0.06143	1.26	0.8050	1.6	0.09504	0.7	0.54	654	50	585	8	600	13	89.4
Sumé 2	8145	84	65	30.77	3.1	10.64	1.0	0.06112	1.37	0.7920	1.8	0.09399	1.0	0.63	643	55	579	11	592	15	90.0
Sumé 2	9005	86	68	32.33	3.8	10.55	0.8	0.06167	1.61	0.8057	1.9	0.09476	0.7	0.43	663	66	584	8	600	16	88.1
Sumé 2	8034	83	66	31.10	3.2	10.45	0.7	0.06138	1.43	0.8095	1.7	0.09565	0.7	0.45	653	58	589	8	602	14	90.2
Sumé 2	8489	87	68	32.55	3.2	10.57	0.3	0.06134	1.40	0.7999	1.6	0.09458	0.3	0.21	651	56	583	3	597	12	89.5

Continuação...																					
Secondary RM	²⁰⁷ Pb (cps)	U (ppm)	Pbb	Th/ U	²⁰⁶ Pbc	²³⁸ U / ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ (%)	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1σ (%)	rho	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ U	2σ abs	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	2σ abs	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	2σ abs	% conc ^d
Sumé 2	7705	77	62	27.88	2.5	10.48	0.6	0.06147	1.16	0.8090	1.4	0.09545	0.5	0.46	656	45	588	6	602	11	89.6
Sumé 2	7479	77	60	28.17	2.5	10.65	0.6	0.06118	1.16	0.7917	1.5	0.09386	0.6	0.51	645	45	578	7	592	11	89.6
Sumé 2	8669	83	61	28.91	2.8	10.51	0.5	0.06090	1.27	0.7991	1.5	0.09517	0.4	0.36	636	51	586	5	596	11	92.2
Sumé 2	10772	86	64	30.55	4.6	10.48	0.4	0.06183	1.73	0.8135	1.9	0.09543	0.4	0.22	668	71	588	4	604	16	87.9
Sumé 2	9851	86	61	29.28	3.9	10.58	0.6	0.06136	1.55	0.7994	1.8	0.09450	0.5	0.34	652	63	582	6	597	14	89.3
Sumé 2	10354	86	64	30.26	4.1	10.52	0.7	0.06159	1.59	0.8071	1.8	0.09504	0.7	0.40	660	65	585	8	601	15	88.7
Sumé 2	9242	74	56	26.01	4.4	10.57	0.7	0.06164	1.64	0.8039	1.9	0.09458	0.7	0.42	662	67	583	8	599	16	88.0
Sumé 2	8881	79	59	27.81	3.5	10.51	0.3	0.06115	1.44	0.8019	1.6	0.09511	0.3	0.23	644	59	586	4	598	13	90.9
Sumé 2	9410	76	57	26.99	4.3	10.56	0.4	0.06172	1.61	0.8061	1.8	0.09472	0.3	0.21	664	66	583	4	600	14	87.8
Sumé 2	7747	72	55	26.05	3.2	10.54	0.3	0.06088	1.38	0.7965	1.5	0.09489	0.3	0.21	635	56	584	3	595	12	92.0
Sumé 3	7194	55	57	38.04	4.7	10.50	0.8	0.06143	1.92	0.8063	2.2	0.09520	0.8	0.40	654	80	586	9	600	19	89.6
Sumé 3	7194	55	57	38.04	4.7	10.50	0.8	0.06142	1.92	0.8062	2.2	0.09520	0.8	0.40	654	80	586	9	600	19	89.6
Sumé 3	7026	57	57	37.76	4.8	10.65	0.8	0.06066	1.98	0.7855	2.2	0.09392	0.8	0.39	627	83	579	9	589	19	92.3
Sumé 3	6655	57	56	37.47	4.3	10.65	0.8	0.06048	1.84	0.7832	2.1	0.09392	0.8	0.41	621	77	579	9	587	18	93.2
Sumé 3	6309	59	59	37.78	3.7	10.65	0.8	0.05998	1.78	0.7767	2.0	0.09391	0.8	0.42	603	74	579	9	584	17	96.0
Sumé 3	6402	60	59	36.98	3.5	10.65	0.8	0.06001	1.66	0.7767	1.9	0.09387	0.8	0.44	604	69	578	9	584	16	95.8
Sumé 3	8167	61	59	37.22	5.8	10.65	0.9	0.06159	2.20	0.7972	2.4	0.09387	0.8	0.37	660	92	578	9	595	21	87.7
Sumé 3	7454	58	56	36.09	5.4	10.72	0.8	0.06135	2.09	0.7888	2.3	0.09326	0.8	0.38	652	87	575	9	591	20	88.2
Sumé 3	7301	58	57	37.12	5.2	10.74	0.8	0.06105	2.11	0.7835	2.3	0.09309	0.8	0.38	641	88	574	9	587	20	89.5
Sumé 3	8435	59	57	36.93	6.3	10.77	0.9	0.06186	2.24	0.7916	2.5	0.09281	0.8	0.36	669	94	572	9	592	21	85.5
Sumé 4	4733	49	46	36.13	3.3	10.66	1.4	0.06044	1.65	0.7814	2.2	0.09377	1.3	0.65	619	68	578	15	586	19	93.3
Sumé 4	6103	60	41	24.74	3.3	10.68	1.4	0.06055	1.56	0.7816	2.2	0.09363	1.4	0.67	623	64	577	15	586	18	92.6
Sumé 4	8861	76	53	25.03	5.2	10.76	1.4	0.06112	2.08	0.7831	2.6	0.09293	1.4	0.56	643	87	573	15	587	22	89.1
Sumé 4	7600	68	48	25.18	4.5	10.83	1.4	0.06069	1.92	0.7728	2.5	0.09235	1.4	0.60	628	80	569	15	581	21	90.6
Sumé 4	6071	54	49	35.71	4.8	10.84	1.4	0.06101	1.99	0.7763	2.5	0.09228	1.3	0.57	640	83	569	15	583	21	89.0
Sumé 4	5557	55	50	36.45	4.2	10.87	1.3	0.06052	1.92	0.7678	2.4	0.09202	1.3	0.58	622	80	567	14	578	20	91.2
Sumé 4	6690	66	46	24.99	3.9	10.88	1.4	0.06030	1.76	0.7644	2.3	0.09194	1.4	0.62	614	73	567	15	577	19	92.3
Sumé 4	4619	64	53	32.19	5.7	10.49	1.5	0.06169	2.19	0.8110	2.7	0.09535	1.5	0.57	663	92	587	17	603	24	88.5
Sumé 4	4445	65	52	31.72	5.0	10.54	1.6	0.06143	2.08	0.8033	2.7	0.09485	1.6	0.61	654	87	584	18	599	23	89.3
Sumé 4	4034	64	51	32.23	4.4	10.54	1.4	0.06102	1.88	0.7981	2.5	0.09486	1.4	0.62	640	78	584	16	596	21	91.3
Sumé 4	4131	63	51	32.21	4.8	10.60	1.5	0.06114	1.97	0.7956	2.5	0.09437	1.5	0.61	644	82	581	16	594	22	90.2
Sumé 4	4617	65	53	32.62	5.6	10.66	1.5	0.06144	2.16	0.7947	2.7	0.09381	1.5	0.57	655	90	578	16	594	23	88.3

Continuação.....																					
Secondary RM	²⁰⁷ Pb (cps)	U (ppm)	Pbb	Th/ U	²⁰⁶ Pbc	²³⁸ U / ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1σ (%)	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1σ (%)	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1σ (%)	rho	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ U	2σ abs	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	2σ abs	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	2σ abs	%conc ^d
Sumé 4	4032	65	52	31.98	4.4	10.67	1.5	0.06078	1.93	0.7852	2.5	0.09370	1.5	0.61	631	81	577	16	588	21	91.4
Sumé 5	10024	96	65	25.91	3.6	10.87	1.8	0.05997	1.70	0.7606	2.5	0.09199	1.8	0.73	602	71	567	19	574	21	94.2
Sumé 5	10286	96	65	25.94	3.8	10.79	1.8	0.06019	1.78	0.7689	2.6	0.09266	1.8	0.72	610	74	571	20	579	22	93.6
Sumé 5	5644	49	44	34.65	4.6	10.88	1.8	0.06071	1.97	0.7691	2.7	0.09188	1.7	0.67	629	83	567	19	579	23	90.1
Sumé 5	5942	52	51	38.12	4.1	10.74	1.8	0.06036	1.89	0.7749	2.7	0.09311	1.8	0.69	616	79	574	19	583	23	93.1
Sumé 5	8807	86	57	25.94	3.4	10.71	1.9	0.06020	1.66	0.7752	2.6	0.09339	1.9	0.76	611	69	576	21	583	22	94.2
Sumé 5	7166	83	64	28.04	3.6	10.66	0.4	0.06014	1.77	0.7780	1.9	0.09382	0.4	0.23	609	74	578	4	584	16	95.0
Sumé 5	4993	45	44	38.01	3.3	10.68	1.7	0.06030	1.68	0.7788	2.5	0.09367	1.7	0.73	614	70	577	19	585	21	93.9
Sumé 5	7500	76	60	28.62	3.9	10.73	0.7	0.06069	1.72	0.7796	2.0	0.09316	0.7	0.39	628	71	574	8	585	16	91.4
Sumé 5	5793	50	49	38.08	3.8	10.67	1.7	0.06057	1.72	0.7828	2.5	0.09373	1.7	0.72	624	71	578	19	587	22	92.5
Sumé 5	10571	92	62	26.10	4.1	10.64	1.8	0.06074	1.86	0.7870	2.6	0.09397	1.7	0.70	630	78	579	19	589	23	91.9
Sumé 5	11563	95	64	26.02	4.7	10.66	1.8	0.06098	1.96	0.7889	2.7	0.09383	1.7	0.68	638	82	578	19	591	23	90.6
Sumé 5	11867	91	62	25.93	5.4	10.70	1.8	0.06126	2.13	0.7892	2.9	0.09344	1.8	0.66	648	89	576	20	591	25	88.8
Sumé 5	10250	86	58	25.86	4.7	10.64	1.9	0.06093	2.00	0.7892	2.8	0.09395	1.9	0.70	637	84	579	21	591	25	90.9
Sumé 5	5790	54	52	37.39	3.0	10.47	1.7	0.06054	1.45	0.7976	2.3	0.09556	1.7	0.78	623	59	588	19	595	20	94.4
Sumé 5	5796	49	48	38.24	4.1	10.51	1.8	0.06091	1.84	0.7988	2.6	0.09512	1.8	0.70	636	76	586	20	596	23	92.1
Sumé 5	12112	95	65	25.82	4.9	10.53	1.8	0.06125	1.95	0.8019	2.7	0.09495	1.8	0.68	648	81	585	20	598	24	90.2
Sumé 5	5919	47	47	38.80	4.6	10.49	1.8	0.06125	1.95	0.8052	2.7	0.09534	1.8	0.68	648	81	587	20	600	24	90.6
Sumé 5	5833	50	50	38.21	3.8	10.35	1.8	0.06093	1.72	0.8116	2.5	0.09660	1.7	0.73	637	71	594	20	603	22	93.3
Sumé 5	6479	48	47	38.03	5.1	10.37	1.8	0.06183	2.01	0.8223	2.7	0.09646	1.8	0.67	668	84	594	20	609	24	88.8
Sumé 5	6652	52	53	37.65	4.9	10.43	0.9	0.06152	2.01	0.8136	2.3	0.09591	0.9	0.40	658	84	590	10	604	20	89.8
Average Sume	7337	69	58	32	4.2	10.62	1.0	0.06139	1.76	0.7973	2.2	0.09419	1.0	0.47	653	73	580	11	595	18	89.1
SD	1957	16	14	5	0.9	0.12	0.5	0.00101	0.29	0.0171	0.4	0.00105	0.5	0.18	35	13	6	6	10	4	4.3
%RSD	26.7	22.6	25.0	15.1	22.1	1.1		1.7		2.1		1.1		39.0	5.3		1.1		1.6		4.9

Appendix A.8. Nd isotopic composition reference material acquired by LA-ICP-MS

Standard	Nd _{tot}	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	±2s	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd _i	±2s	eNd _i	±2s
NIST-610	1.5	0.6334	0.0013	0.511945	0.000085	-13.5	1.8
NIST-610	1.5	0.6286	0.0013	0.511966	0.000057	-13.1	1.2
NIST-610	1.5	0.6302	0.0013	0.511915	0.000058	-14.1	1.3
NIST-610	1.5	0.6298	0.0013	0.511858	0.000071	-15.2	1.5
NIST-610	1.6	0.6270	0.0013	0.511854	0.000082	-15.3	1.7
NIST-610	1.6	0.6280	0.0013	0.511902	0.000077	-14.3	1.6
NIST-610	1.6	0.6281	0.0013	0.511866	0.000061	-15.1	1.3
NIST-610	1.4	0.6166	0.0013	0.511911	0.000066	-14.2	1.4
NIST-610	1.4	0.6172	0.0013	0.511864	0.000073	-15.1	1.6
NIST-610	1.4	0.6164	0.0013	0.511838	0.000071	-15.6	1.5
NIST-610	1.5	0.6255	0.0013	0.511892	0.000070	-14.6	1.5
SD	0.1	0.0063	0.0000	0.000043	0.000010	0.8	0.2
%RSD	4.88	1.01		0.01		5.70	
Diamantina	28.3	0.1259	0.0003	0.511488	0.000014	-18.0	0.5
Diamantina	28.2	0.1257	0.0003	0.511488	0.000012	-18.0	0.4
Diamantina	28.5	0.1258	0.0003	0.511478	0.000014	-18.2	0.5
Diamantina	28.7	0.1247	0.0003	0.511469	0.000013	-18.3	0.4
Diamantina	28.4	0.1242	0.0003	0.511469	0.000014	-18.3	0.5
Diamantina	28.4	0.1246	0.0003	0.511452	0.000013	-18.6	0.4
Diamantina	27.0	0.1144	0.0002	0.511394	0.000016	-19.1	0.5
Diamantina	27.0	0.1143	0.0002	0.511419	0.000014	-18.6	0.5
Diamantina	27.0	0.1150	0.0002	0.511406	0.000015	-18.9	0.5
Diamantina	26.3	0.1119	0.0002	0.511406	0.000015	-18.7	0.5
Diamantina	26.4	0.1115	0.0002	0.511430	0.000014	-18.2	0.4

Continuação....

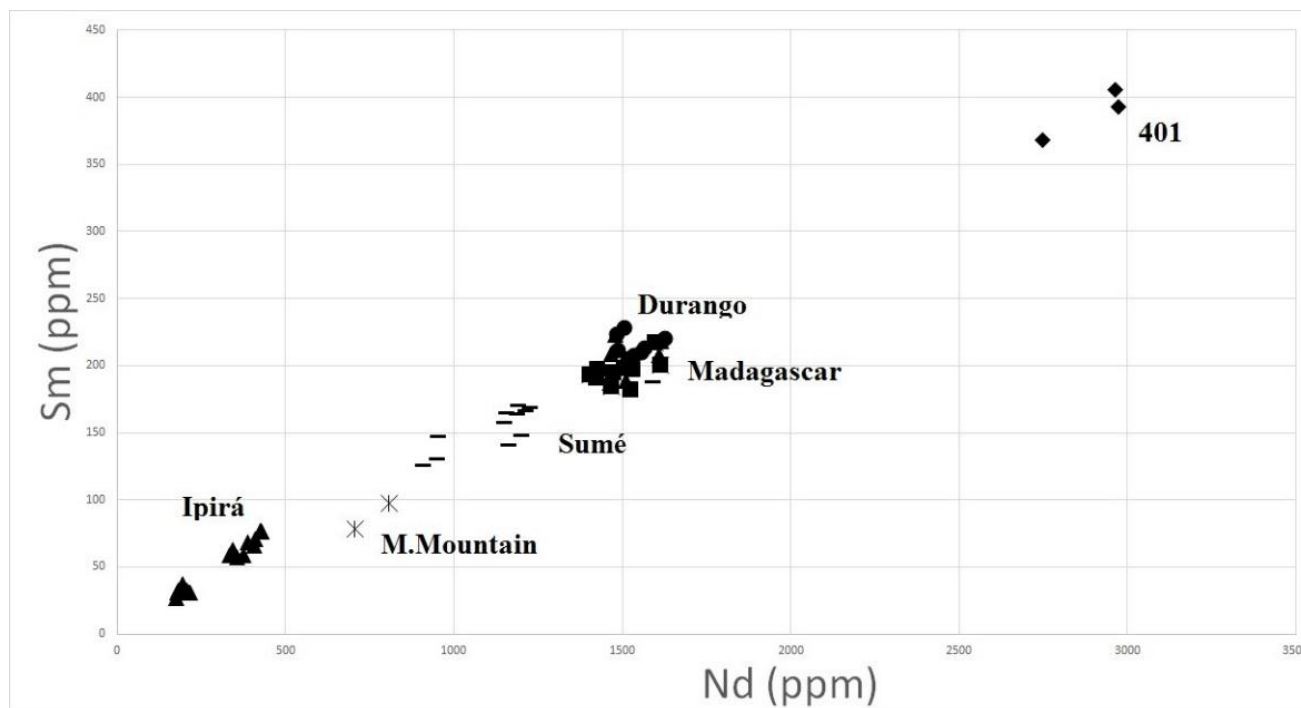
Sample	Nd _{tot}	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	±2s	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	±2s	eNd _i	±2s
Diamantina	26.0	0.1109	0.0002	0.511412	0.000015	-18.5	0.5
Diamantina	25.0	0.1114	0.0002	0.511438	0.000013	-18.0	0.4
Diamantina	25.3	0.1118	0.0002	0.511432	0.000013	-18.2	0.4
Diamantina	25.2	0.1112	0.0002	0.511425	0.000015	-18.3	0.5
Diamantina	27.0	0.1175	0.0002	0.511440	0.000014	-18.4	0.5
SD	1.3	0.0066	0.0000	0.000032	0.000001	0.3	0.0
%RSD	4.81	5.57		0.01		1.82	
Namaqualand	26.7	0.0979	0.0002	0.511911	0.000014	-1.1	0.4
Namaqualand	26.7	0.0980	0.0002	0.511885	0.000014	-1.6	0.5
Namaqualand	26.8	0.0981	0.0002	0.511888	0.000016	-1.6	0.5
Namaqualand	25.6	0.0967	0.0002	0.511923	0.000014	-0.7	0.5
Namaqualand	25.1	0.0967	0.0002	0.511892	0.000015	-1.4	0.5
Namaqualand	25.5	0.0968	0.0002	0.511920	0.000014	-0.8	0.5
Namaqualand	30.8	0.0974	0.0002	0.511901	0.000016	-1.3	0.5
Namaqualand	31.0	0.0975	0.0002	0.511887	0.000013	-1.6	0.4
Namaqualand	30.8	0.0975	0.0002	0.511875	0.000013	-1.8	0.4
Namaqualand	34.7	0.0986	0.0002	0.511904	0.000014	-1.4	0.4
Namaqualand	34.4	0.0981	0.0002	0.511890	0.000012	-1.6	0.4
Namaqualand	34.3	0.0977	0.0002	0.511889	0.000017	-1.5	0.5
Namaqualand	33.1	0.0951	0.0002	0.511872	0.000012	-1.5	0.4
Namaqualand	32.7	0.0954	0.0002	0.511889	0.000013	-1.2	0.4
Namaqualand	33.4	0.0953	0.0002	0.511870	0.000013	-1.6	0.4
Namaqualand	31.7	0.0945	0.0002	0.511894	0.000012	-1.0	0.4
Namaqualand	32.7	0.0944	0.0002	0.511897	0.000011	-0.9	0.4
Namaqualand	31.9	0.0943	0.0002	0.511881	0.000013	-1.2	0.4

Continuação...								
Identifier	Nd _{tot}	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	±2s	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	±2s	eNd _i	±2s	Age
Namaqualand	30.4	0.0967	0.0002	0.511893	0.000014	-1.3	0.4	
SD	3.4	0.0014	0.0000	0.000015	0.000002	0.3	0.0	
%RSD	11.14	1.47		0.00		-22.9		
Durango	6.1	0.0874	0.0002	0.512492	0.000029	-2.4	0.7	32
Durango	5.9	0.0875	0.0002	0.512463	0.000026	-3.0	0.7	32
Durango	6.0	0.0883	0.0002	0.512478	0.000037	-2.7	0.8	32
Durango	6.4	0.0853	0.0002	0.512482	0.000026	-2.6	0.7	32
Durango	6.1	0.0851	0.0002	0.512509	0.000033	-2.1	0.7	32
Durango	6.2	0.0850	0.0002	0.512447	0.000029	-3.3	0.7	32
Durango	3.9	0.0775	0.0002	0.512509	0.000044	-2.0	0.9	32
Durango	3.9	0.0775	0.0002	0.512464	0.000041	-2.9	0.9	32
Durango	3.9	0.0776	0.0002	0.512461	0.000043	-3.0	0.9	32
Durango	5.4	0.0835	0.0002	0.512478	0.000034	-2.7	0.8	32
SD	1.1	0.0046	0.0000	0.000022	0.000007	0.4	0.1	
%RSD	20.94	5.51		0.00		16.01		
Madagascar	6.0	0.0767	0.0002	0.511317	0.000025	-18.4	0.6	484
Madagascar	6.0	0.0767	0.0002	0.511307	0.000028	-18.6	0.7	484
Madagascar	5.9	0.0764	0.0002	0.511278	0.000027	-19.1	0.7	484
Madagascar	6.0	0.0763	0.0002	0.511327	0.000030	-18.2	0.7	484
Madagascar	6.0	0.0762	0.0002	0.511328	0.000034	-18.1	0.8	484
Madagascar	6.4	0.0762	0.0002	0.511309	0.000034	-18.5	0.8	484
Madagascar	6.1	0.0762	0.0002	0.511292	0.000030	-18.8	0.7	484
Madagascar	6.2	0.0753	0.0002	0.511269	0.000027	-19.2	0.7	484
Madagascar	6.3	0.0754	0.0002	0.511273	0.000030	-19.1	0.7	484
Madagascar	6.2	0.0752	0.0002	0.511276	0.000027	-19.1	0.6	484
Madagascar	6.0	0.0749	0.0002	0.511306	0.000024	-18.5	0.6	484
Madagascar	5.9	0.0747	0.0002	0.511285	0.000032	-18.9	0.7	484

Continuação...										
Sample	Nd _{tot}	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	±2s	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	±2s	eNd _i	±2s			
Madagascar	6.0	0.0748	0.0002	0.511239	0.000031	-19.8	0.7	484		
Madagascar	6.0	0.0751	0.0002	0.511245	0.000029	-19.7	0.7	484		
Madagascar	6.0	0.0751	0.0002	0.511300	0.000035	-18.6	0.8	484		
Madagascar	6.1	0.0750	0.0002	0.511272	0.000026	-19.2	0.6	484		
Madagascar	6.2	0.0738	0.0002	0.511285	0.000024	-18.8	0.6	484		
Madagascar	6.3	0.0739	0.0002	0.511304	0.000025	-18.5	0.6	484		
Madagascar	6.3	0.0738	0.0002	0.511272	0.000032	-19.1	0.7	484		
Madagascar	6.3	0.0733	0.0002	0.511250	0.000033	-19.5	0.7	484		
Madagascar	6.1	0.0753	0.0002	0.511287	0.000029	-18.9	0.7			
SD	0.1	0.0010	0.0000	0.000026	0.000004	0.5	0.1			
%RSD	2.33	1.37		0.01		2.50				
Sample	Nd _{tot}	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	±2s	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	±2s	eNd _i	±2s	Age (Ma)	T _{CHUR}	T _{DM}
Sumé	5.7	0.0760	0.0002	0.510744	0.000031	-28.1	0.7	572	2.38	2.67
Sumé	5.7	0.0748	0.0002	0.510719	0.000026	-28.5	0.6	572	2.39	2.67
Sumé	6.0	0.0751	0.0002	0.510774	0.000028	-27.5	0.6	572	2.32	2.62
Sumé	5.2	0.0751	0.0002	0.510721	0.000028	-28.5	0.7	572	2.39	2.68
Sumé	5.3	0.0750	0.0002	0.510723	0.000030	-28.5	0.7	572	2.39	2.67
Sumé	4.8	0.0756	0.0002	0.510755	0.000031	-27.9	0.7	572	2.36	2.65
Sumé	4.8	0.0754	0.0002	0.510722	0.000029	-28.5	0.7	572	2.39	2.68
Sumé	4.8	0.0753	0.0002	0.510748	0.000027	-28.0	0.7	572	2.36	2.65
Sumé	4.7	0.0745	0.0002	0.510699	0.000032	-28.9	0.7	572	2.4	2.69
Sumé	4.6	0.0745	0.0002	0.510750	0.000033	-27.9	0.8	572	2.34	2.63
Sumé	4.6	0.0747	0.0002	0.510766	0.000037	-27.6	0.8	572	2.32	2.62
Sumé	4.7	0.0748	0.0002	0.510761	0.000033	-27.7	0.8	572	2.33	2.63
Sumé	4.6	0.0740	0.0002	0.510748	0.000041	-27.9	0.9	572	2.33	2.63
Sumé	4.6	0.0741	0.0002	0.510735	0.000031	-28.2	0.7	572	2.35	2.64
Sumé	4.5	0.0737	0.0002	0.510754	0.000035	-27.8	0.8	572	2.32	2.61

Continuação...

Sample	Nd _{tot}	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	±2s	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	±2s	eNd _i	±2s	Age (Ma)	T _{CHUR}	T _{DM}
Sumé	4.5	0.0739	0.0002	0.510728	0.000025	-28.3	0.7	572	2.36	2.65
Sumé	4.9	0.0748	0.0002	0.510740	0.000031	-28.1	0.7			
SD	0.48	0.0006	0.0000	0.000020	0.000004	0.4	0.1			
%RSD	9.76	0.87		0.00		1.42				



Appendix A.9. Sr isotopic composition reference material acquired by LA-ICP-MS

Sample	Spot Size (um)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2 \text{ S.}$	$^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2 \text{ S.}$	$^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$	$\pm 2 \text{ S.}$	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2 \text{ S.}$	Sr (ppm)	Er/Sr	Yb/Sr	Rb (ppm)
NIST-610	130	0.70848	0.00055	0.05204	0.00024	0.00621	0.00003	2.8388	0.0071				
NIST-610	130	0.70794	0.00043	0.05212	0.00015	0.00622	0.00002	2.7992	0.0088				
NIST-610	130	0.70745	0.00047	0.05213	0.00010	0.00622	0.00001	2.8227	0.0089				
NIST-610	130	0.70782	0.00050	0.05192	0.00011	0.00620	0.00001	2.8196	0.0082				
NIST-610	130	0.70899	0.00046	0.05064	0.00017	0.00605	0.00002	2.7698	0.0084				
NIST-610	130	0.70869	0.00054	0.05072	0.00026	0.00606	0.00003	2.7691	0.0069				
NIST-610	130	0.71032	0.00042	0.05142	0.00013	0.00614	0.00002	2.7889	0.0086				
NIST-610	130	0.70971	0.00046	0.05115	0.00011	0.00611	0.00001	2.7957	0.0094				
NIST-610	130	0.71000	0.00042	0.05036	0.00015	0.00601	0.00002	2.8778	0.0056				
NIST-610	130	0.70820	0.00055	0.05014	0.00020	0.00599	0.00002	2.7913	0.0045				
NIST-610	130	0.70957	0.00045	0.05051	0.00031	0.00603	0.00004	2.9201	0.0089				
NIST-610	130	0.71141	0.00051	0.05064	0.00017	0.00605	0.00002	2.8458	0.0150				
NIST-610	130	0.71160	0.00040	0.05037	0.00012	0.00601	0.00001	2.8733	0.0143				
NIST-610	130	0.71107	0.00044	0.04977	0.00015	0.00594	0.00002	2.7647	0.0037				
Average NIST-610		0.70938	0.00047	0.05100	0.00017	0.00609	0.00002	2.81977	0.00844	(n=10) 535	0.84	0.87	390
SD		0.00137	0.00005	0.00080	0.00006	0.00010	0.00001	0.0466	0.0032				
%RSD		0.193		1.566		1.566		1.652					
BHVO	85	0.70326	0.00022	0.05690	0.00035	0.00679	0.00004	0.0797	0.0011				
BHVO	85	0.70355	0.00030	0.05735	0.00053	0.00685	0.00006	0.0801	0.0011				
BHVO	85	0.70341	0.00028	0.05819	0.00024	0.00695	0.00003	0.0800	0.0008				
BHVO	85	0.70364	0.00030	0.05825	0.00034	0.00695	0.00004	0.0791	0.0009				
BHVO	85	0.70325	0.00022	0.05719	0.00041	0.00683	0.00005	0.0793	0.0010				
Average BHVO		0.70342	0.00027	0.05758	0.00037	0.00687	0.00004	0.07961	0.00096	(n=11)355	0.007096	0.00579536	9
SD		0.00017	0.00004	0.00061	0.00010	0.00007	0.00001	0.00044	0.00015				
%RSD		0.02		1.06		1.06		0.56					

Continuação...													
Sample	Spot Size (um)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2 \text{ S.}$	$^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2 \text{ S.}$	$^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$	$\pm 2 \text{ S.}$	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2 \text{ S.}$	Sr (ppm)	Er/Sr	Yb/Sr	Rb (ppm)
Durango	85	0.70611	0.00017	0.05647	0.00011	0.00674	0.00001	0.0005	0.0000				
Durango	85	0.70599	0.00020	0.05632	0.00018	0.00672	0.00002	0.0008	0.0007				
Durango	85	0.70621	0.00018	0.05633	0.00015	0.00673	0.00002	0.0018	0.0025				
Durango	85	0.70598	0.00024	0.05686	0.00022	0.00679	0.00003	0.0003	0.0000				
Durango	85	0.70622	0.00018	0.05554	0.00023	0.00663	0.00003	0.0003	0.0009				
Durango	85	0.70603	0.00019	0.05548	0.00018	0.00662	0.00002	-0.0008	0.0001				
Durango	85	0.70607	0.00018	0.05494	0.00013	0.00656	0.00002	-0.0008	0.0001				
Durango	85	0.70622	0.00018	0.05455	0.00012	0.00651	0.00001	-0.0009	0.0000				
Average Durango		0.70610	0.00019	0.05581	0.00016	0.00666	0.00002	0.0001	0.0005	(n=12)432	0.169829	0.10892235	b.1
SD		0.00010	0.00002	0.00081	0.00005	0.00010	0.00001	0.0009	0.0008				
%RSD		0.01		1.45		1.45		-					
Madagascar	85	0.71182	0.00005	0.05659	0.00003	0.00676	0.00000	0.0000	0.0000				
Madagascar	85	0.71184	0.00006	0.05653	0.00003	0.00675	0.00000	0.0000	0.0000				
Madagascar	85	0.71184	0.00005	0.05643	0.00004	0.00674	0.00001	0.0002	0.0002				
Madagascar	85	0.71179	0.00005	0.05640	0.00003	0.00673	0.00000	0.0000	0.0000				
Madagascar	85	0.71184	0.00005	0.05639	0.00005	0.00673	0.00001	0.0000	0.0000				
Madagascar	85	0.71187	0.00005	0.05612	0.00003	0.00670	0.00000	0.0000	0.0003				
Madagascar	85	0.71190	0.00007	0.05615	0.00005	0.00670	0.00001	0.0001	0.0003				
Madagascar	85	0.71188	0.00005	0.05616	0.00004	0.00671	0.00001	-0.0001	0.0001				
Madagascar	85	0.71189	0.00006	0.05633	0.00005	0.00673	0.00001	-0.0002	0.0000				
Madagascar	85	0.71162	0.00005	0.05618	0.00003	0.00671	0.00000	0.0000	0.0000				
Madagascar	85	0.71156	0.00004	0.05599	0.00003	0.00669	0.00000	0.0000	0.0000				
Madagascar	85	0.71154	0.00004	0.05589	0.00003	0.00667	0.00000	-0.0001	0.0000				
Madagascar	85	0.71162	0.00005	0.05592	0.00004	0.00668	0.00000	-0.0001	0.0000				
Madagascar	85	0.71167	0.00005	0.05600	0.00004	0.00669	0.00001	-0.0001	0.0000				
Madagascar	85	0.71156	0.00005	0.05612	0.00004	0.00670	0.00000	-0.0001	0.0000				
Madagascar	85	0.71169	0.00006	0.05583	0.00007	0.00667	0.00001	-0.0002	0.0000				
Madagascar	85	0.71174	0.00007	0.05586	0.00005	0.00667	0.00001	-0.0003	0.0000				
Madagascar	130	0.71185	0.00005	0.05590	0.00002	0.00668	0.00000	0.0000	0.0003				
Madagascar	130	0.71182	0.00005	0.05593	0.00004	0.00668	0.00000	-0.0002	0.0000				
Madagascar	130	0.71183	0.00006	0.05603	0.00004	0.00669	0.00001	-0.0001	0.0002				

Continuação...													
Sample	Spot Size (um)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$	$\pm 2 \text{ S.}$	$^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2 \text{ S.}$	$^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$	$\pm 2 \text{ S.}$	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2 \text{ S.}$	Sr (ppm)	Er/Sr	Yb/Sr	
Madagascar	130	0.71180	0.00004	0.05610	0.00002	0.00670	0.00000	0.0006	0.0007				
Madagascar	130	0.71191	0.00005	0.05566	0.00004	0.00665	0.00001	-0.0001	0.0002				
Madagascar	130	0.71189	0.00004	0.05572	0.00003	0.00665	0.00000	-0.0002	0.0000				
Madagascar	130	0.71186	0.00003	0.05568	0.00003	0.00665	0.00000	0.0005	0.0013				
Madagascar	130	0.71194	0.00005	0.05564	0.00002	0.00664	0.00000	-0.0001	0.0002				
Madagascar	130	0.71189	0.00006	0.05562	0.00002	0.00664	0.00000	0.0001	0.0004				
Madagascar	130	0.71188	0.00006	0.05556	0.00003	0.00663	0.00000	0.0023	0.0045				
Madagascar	130	0.71187	0.00004	0.05556	0.00004	0.00663	0.00001	-0.0001	0.0001				
Madagascar	130	0.71188	0.00004	0.05568	0.00005	0.00665	0.00001	-0.0002	0.0001				
Madagascar	130	0.71191	0.00004	0.05570	0.00002	0.00665	0.00000	0.0003	0.0005				
Madagascar	130	0.71191	0.00005	0.05566	0.00004	0.00665	0.00000	-0.0003	0.0000				
Madagascar	130	0.71194	0.00005	0.05567	0.00004	0.00665	0.00000	-0.0003	0.0001				
Madagascar	130	0.71190	0.00005	0.05575	0.00005	0.00666	0.00001	-0.0001	0.0003				
Madagascar	130	0.71197	0.00005	0.05571	0.00004	0.00665	0.00000	-0.0003	0.0000				
Average Madagascar		0.71181	0.00005	0.05595	0.00004	0.00668	0.00000	0.0000	0.0003	(n=17)2044	0.012622	0.00846752	b.1
SD		0.00012	0.00001	0.00030	0.00001	0.00004	0.00000	0.0004	0.0008	2128			
%RSD		0.02		0.53		0.53		1282.78		1624			
401	130	0.70738	0.00014	0.05467	0.00008	0.00653	0.00001	-0.0003	0.0010				
401	130	0.70728	0.00012	0.05441	0.00008	0.00650	0.00001	-0.0010	0.0001				
401	130	0.70737	0.00013	0.05404	0.00010	0.00645	0.00001	-0.0009	0.0002				
401	130	0.70736	0.00015	0.05362	0.00009	0.00640	0.00001	0.0000	0.0013				
401	130	0.70760	0.00010	0.05269	0.00013	0.00629	0.00002	-0.0005	0.0010				
401	130	0.70766	0.00012	0.05276	0.00009	0.00630	0.00001	-0.0010	0.0001				
401	130	0.70777	0.00013	0.05242	0.00009	0.00626	0.00001	-0.0009	0.0001				
401	130	0.70766	0.00015	0.05216	0.00012	0.00623	0.00001	-0.0007	0.0007				
401	130	0.70772	0.00014	0.05146	0.00013	0.00614	0.00002	-0.0005	0.0010				
401	130	0.70775	0.00013	0.05161	0.00021	0.00616	0.00003	-0.0004	0.0013				
401	130	0.70788	0.00013	0.05169	0.00021	0.00617	0.00003	-0.0006	0.0008				
401	130	0.70778	0.00012	0.05199	0.00011	0.00621	0.00001	0.0011	0.0022				
401	130	0.70785	0.00011	0.05186	0.00009	0.00619	0.00001	-0.0013	0.0001				

Continuação....

Sample	Spot Size (um)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	± 2 S.	⁸⁴ Sr/ ⁸⁶ Sr	± 2 S.	⁸⁴ Sr/ ⁸⁸ Sr	± 2 S.	⁸⁷ Rb/ ⁸⁶ Sr	± 2 S.	Sr (ppm)	Er/Sr	Yb/Sr	
Average 401		0.70762	0.00013	0.05272	0.00012	0.00629	0.00001	-0.0006	0.0008	(n=3)347	0.348667	0.24009547	b.1
SD		0.00020	0.00002	0.00107	0.00004	0.00013	0.00001	0.0006	0.0006				
%RSD		0.03		2.02		2.02		-102.42					
MIR	85	0.70289	0.00008	0.05689	0.00004	0.00679	0.0000	0.0032	0.0004				
MIR	85	0.70297	0.00007	0.05683	0.00005	0.00679	0.0000	0.0029	0.0000				
MIR	85	0.70291	0.00006	0.05665	0.00005	0.00676	0.0000	0.0031	0.0003				
MIR	85	0.70303	0.00008	0.05634	0.00006	0.00673	0.0000	0.0030	0.0001				
MIR	85	0.70302	0.00006	0.05635	0.00006	0.00673	0.0000	0.0030	0.0001				
MIR	85	0.70308	0.00010	0.05631	0.00008	0.00672	0.0000	0.0030	0.0004				
MIR	85	0.70301	0.00007	0.05636	0.00006	0.00673	0.0000	0.0026	0.0000				
MIR	85	0.70310	0.00006	0.05622	0.00005	0.00671	0.0000	0.0025	0.0000				
MIR	85	0.70306	0.00007	0.05613	0.00005	0.00670	0.0000	0.0026	0.0000				
MIR	110	0.70309	0.00005	0.05614	0.00003	0.00670	0.0000	0.0025	0.0000				
MIR	110	0.70306	0.00005	0.05609	0.00004	0.00670	0.0000	0.0027	0.0003				
MIR	110	0.70306	0.00005	0.05613	0.00004	0.00670	0.0000	0.0025	0.0000				
MIR	110	0.70307	0.00006	0.05618	0.00006	0.00671	0.0000	0.0025	0.0000				
MIR	85	0.70303	0.00007	0.05550	0.00006	0.00663	0.0000	0.0024	0.0000				
MIR	85	0.70300	0.00006	0.05575	0.00007	0.00666	0.0000	0.0024	0.0000				
MIR	85	0.70293	0.00006	0.05586	0.00007	0.00667	0.0000	0.0023	0.0000				
MIR	85	0.70304	0.00006	0.05583	0.00005	0.00667	0.0000	0.0024	0.0000				
MIR	85	0.70303	0.00009	0.05513	0.00006	0.00658	0.0000	0.0023	0.0000				
MIR	85	0.70296	0.00007	0.05518	0.00005	0.00659	0.0000	0.0026	0.0005				
MIR	85	0.70301	0.00010	0.05523	0.00007	0.00660	0.0000	0.0027	0.0005				
MIR	130	0.70301	0.00005	0.05610	0.00003	0.00670	0.0000	0.0024	0.0001				
MIR	130	0.70302	0.00005	0.05608	0.00004	0.00670	0.0000	0.0030	0.0005				
MIR	130	0.70301	0.00005	0.05614	0.00005	0.00670	0.0000	0.0023	0.0000				
MIR	130	0.70302	0.00004	0.05618	0.00004	0.00671	0.0000	0.0026	0.0003				
MIR	130	0.70309	0.00006	0.05569	0.00005	0.00665	0.0000	0.0027	0.0003				
MIR	130	0.70310	0.00004	0.05571	0.00003	0.00665	0.0000	0.0028	0.0005				
MIR	130	0.70309	0.00005	0.05561	0.00004	0.00664	0.0000	0.0023	0.0000				
MIR	130	0.70309	0.00004	0.05557	0.00004	0.00664	0.0000	0.0022	0.0000				
MIR	130	0.70315	0.00004	0.05544	0.00003	0.00662	0.0000	0.0024	0.0004				

Continuação....

Sample	Spot Size (um)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2 \text{ S.}$	$^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2 \text{ S.}$	$^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$	$\pm 2 \text{ S.}$	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2 \text{ S.}$	Sr (ppm)	Er/Sr	Yb/Sr	Rb (ppm)
Average MIR		0.70303	0.00006	0.05599	0.00005	0.00668	0.00001	0.0026	0.0002				
SD		0.00006	0.00006	0.00045	0.00001	0.00005	0.00005	0.00027	0.0003				
%RSD		0.01		0.81		0.81		10.18					
Sumé 1	85	0.70769	0.00012	0.0563	0.0001	0.00672	0.00001	-0.00010	0.00003				
Sumé 1	85	0.70768	0.00011	0.0560	0.0001	0.00669	0.00001	-0.00010	0.00002				
Sumé 1	85	0.70761	0.00013	0.0559	0.0001	0.00668	0.00001	-0.00015	0.00003				
Sumé 1	85	0.70761	0.00011	0.0559	0.0002	0.00668	0.00002	0.00019	0.00054				
Sumé 1	85	0.70769	0.00010	0.0562	0.0002	0.00671	0.00002	-0.00018	0.00003				
Sumé 1	85	0.70766	0.00012	0.0564	0.0001	0.00674	0.00001	-0.00018	0.00003				
Sumé 1	85	0.70768	0.00014	0.0556	0.0001	0.00664	0.00001	-0.00022	0.00003				
Sumé 1	85	0.70754	0.00011	0.0558	0.0001	0.00666	0.00001	-0.00027	0.00003				
Sumé 1	85	0.70770	0.00012	0.0561	0.0001	0.00670	0.00001	-0.00013	0.00019				
Sumé 1	85	0.70772	0.00013	0.0561	0.0001	0.00670	0.00002	-0.00034	0.00003				
Sumé 1	85	0.70763	0.00011	0.0564	0.0001	0.00673	0.00001	-0.00036	0.00003				
Average Sumé 1		0.70766	0.00012	0.0561	0.0001	0.00670	0.00001	-0.00017	0.00009	(n=3)749			b.1
Sumé 2	85	0.70853	0.00012	0.0561	0.0001	0.00670	0.00001	-0.00022	0.00003				
Sumé 2	85	0.70856	0.00014	0.0559	0.0001	0.00667	0.00001	-0.00026	0.00003				
Sumé 2	85	0.70842	0.00013	0.0555	0.0001	0.00663	0.00001	-0.00028	0.00003				
Sumé 2	85	0.70862	0.00015	0.0555	0.0001	0.00663	0.00001	-0.00034	0.00003				
Sumé 2	85	0.70847	0.00013	0.0554	0.0001	0.00662	0.00001	-0.00032	0.00003				
Sumé 2	85	0.70856	0.00013	0.0556	0.0002	0.00664	0.00002	-0.00034	0.00003				
Sumé 2	85	0.70855	0.00015	0.0558	0.0001	0.00666	0.00002	0.00007	0.00076				
Sumé 2	85	0.70850	0.00010	0.0561	0.0001	0.00670	0.00002	-0.00039	0.00003				
Sumé 2	85	0.70860	0.00011	0.0560	0.0001	0.00668	0.00001	-0.00042	0.00003				
Sumé 2	85	0.70845	0.00015	0.0558	0.0001	0.00666	0.00002	-0.00042	0.00003				
Sumé 2	85	0.70855	0.00012	0.0561	0.0001	0.00670	0.00001	0.00009	0.00064				
Sumé 2	85	0.70850	0.00014	0.0559	0.0001	0.00667	0.00001	-0.00037	0.00003				
Average Sumé 2		0.70853	0.00013	0.0558	0.0001	0.00666	0.00001	-0.00027	0.00014	(n=3)823			b.1
Sumé 3	130	0.70912	0.00016	0.0550	0.0002	0.00657	0.00002	-0.00088	0.00075				
Sumé 3	130	0.70920	0.00018	0.0544	0.0001	0.00650	0.00002	-0.00158	0.00006				

Continuação....

Sample	Spot Size (um)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	± 2 S.E.	$^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	± 2 S.E.	$^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$	± 2 S.E.	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	± 2 S.E.	Sr (ppm)	Er/Sr	Yb/Sr	Rb (ppm)
Sumé 3	130	0.70937	0.00016	0.0539	0.0002	0.00643	0.00002	-0.00099	0.00061				
Sumé 3	130	0.70929	0.00016	0.0543	0.0002	0.00649	0.00003	-0.00155	0.00007				
Sumé 3	130	0.70922	0.00015	0.0546	0.0003	0.00652	0.00003	-0.00062	0.00124				
Average Sumé 3		0.70924	0.00016	0.0545	0.0002	0.00650	0.00002	-0.00112	0.00055	(n=2)708			b.l
Average Sumé		0.70831	0.00013	0.0557	0.0001	0.00665	0.00002	-0.00038	0.00019	(n=8)767	0.030135	0.02135783	
SD		0.00060	0.00002	0.0006	0.0000	0.00008	0.00001	0.00042	0.00032131				
%RSD		0.085		1.162		1.162		-					109.42435

