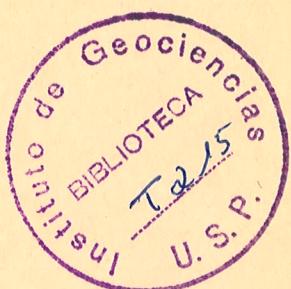


NÃO CIRCULA

UM SENSÍVEL ESPECTRÔMETRO DE MASSA DE FONTE SÓLIDA E
SUA APLICAÇÃO À ANALISES DE K, Rb e Sr

KOJI KAWASHITA



DEDALUS - Acervo - IGC



30900008683

Orientador: Prof. Dr. Viktor Leinz
Departamento de Geologia e Paleontologia da
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da
Universidade de São Paulo

Trabalho apresentado para obtenção de Gráu de Mestre em Geologia

1969

ÍNDICE



| | |
|--|----|
| I - INTRODUÇÃO | 1 |
| II - DESCRIÇÃO GERAL | 1 |
| III - CARACTERÍSTICAS DO EQUIPAMENTO | 2 |
| A - Fonte Iônica | 2 |
| B - Filamento | 2 |
| IV - COMPORTAMENTO DO APARÉLHO | 3 |
| A - Sistema de Vácuo | 3 |
| B - Características da Corrente Iônica | 4 |
| V - COMPORTAMENTO EXPERIMENTAL | 5 |
| A - Análises Isotópicas de Rb-K | 5 |
| B - Determinação de Rubídio e Potássio por Diluição de Isótopos | 6 |
| C - Análises Isotópicas do Sr | 8 |
| D - Determinações de Estrôncio Normal e Estrôncio Radiogênico | 11 |
| E - Determinação em Amostras Padrão | 12 |
| VI - ALGUNS RESULTADOS OBTIDOS PELO MÉTODO ISOCRÔNICO | 14 |
| A - Método Isocrônico | 14 |
| B - Método Isocrônico Aplicado a Folhelhos do Grupo Bambui | 16 |
| C - Alguns Resultados Obtidos em Rochas Metamórficas | 16 |
| C-1 - Ardósias do Grupo Canastra | 17 |
| C-2 - Gnaisse do Litoral do Estado de São Paulo | 17 |
| C-3 - Migmatito dos Arredores de Quixadá e e Banabuiu | 19 |
| C-4 - Isócrona de Referência de Rochas dos Arredores de São Paulo | 19 |
| D - Método isocrônico Aplicado a Rochas Ígneas | 20 |
| D-1 - Isócrona de Referência de Rochas Ígneas do Cabo de Santo Agostinho | 20 |
| D-2 - Isócrona de Referência de Granitos de Morretes-Antonina, Pr | 20 |
| D-3 - Isócrona de Referência de Três Quartzo Pórfiros da Região de Castro e Pirai do Sul | 21 |
| VII - CONCLUSÕES | 22 |
| VIII - RESUMO | 23 |
| IX - BIBLIOGRAFIA | 24 |
| X - AGRADECIMENTOS | 25 |
| Apêndice 1 | 26 |
| Apêndice 2 | 27 |
| Apêndice 3 | 28 |
| Apêndice 4 | 30 |
| Apêndice 5 | 31 |

I - INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem a finalidade de descrever um espectrômetro de massa de fonte sólida (MS-2) idealizado pelo Prof John H. Reynolds, da Universidade da Califórnia, e desenvolvido no Centro de Pesquisas Geocronológicas da Universidade de São Paulo. Tem também o objetivo de descrever seu comportamento, principalmente com respeito a análises de K, Rb e Sr, elementos de grande interesse à Geologia para obtenção de idades isotópicas pelos métodos K/Ar e Rb/Sr. É apresentado ainda o procedimento de rotina para análise desses elementos, bem como tratamento estatístico dos diversos resultados obtidos, alguns inéditos e outros já divulgados anteriormente, obtidos pelo método isocrônico, utilizando-se o aparelho em questão.

II - DESCRIÇÃO GERAL

O espectrômetro básico, desenhado originalmente para análise de amostras com quantidades ultra-pequenas, (de amostras), de gás, particularmente gases nobres, tais como são encontrados em determinações de idades K/Ar, foi modificado para permitir análise, particularmente, K, Rb e Sr em amostras sólidas. É um espectrômetro do tipo Nier, com ângulo de deflexão de 60° , de focalização simples, de $4\frac{1}{2}$ " de raio de curvatura e fabricado com vidro Pyrex.

A disposição geral do instrumento, que pode ser visto na Figura 1, é a mesma tal como foi descrita por Reynolds (1956), exceto no tocante às válvulas Alpert das quais é desprovido e o tubo é continuamente bombeado através de um conduto de Pyrex de 20mm. O coletor é o mesmo, exceto a blindagem magnética do multiplicador de eletrons que foi melhorada, usando-se "metal-mu" circundando-o totalmente, dentro de sistema de vácuo. A parte em que se abriga a fonte s iônica é de tubo Pyrex de 60mm de diâmetro e está conectado a um tubo de metal Kovar de $2\frac{1}{4}$ " o qual é soldado a hélio a uma "flange" de aço inoxidável de 4" de diâmetro. Uma placa circular de aço inoxidável, removível, pode ser acoplada a esta flange e permite o acesso à fonte de íons. Esta placa, por sua vez, está conectada a uma junta vidro-Kovar que permite conexão elétrica com o filamento da fonte iônica. A selagem ao vácuo é obtida por um anel ("O" ring) de "Viton" de $2\frac{3}{4}$ " de diâmetro. De um lado, o tubo está firmemente assentado sobre um calço de metal, e

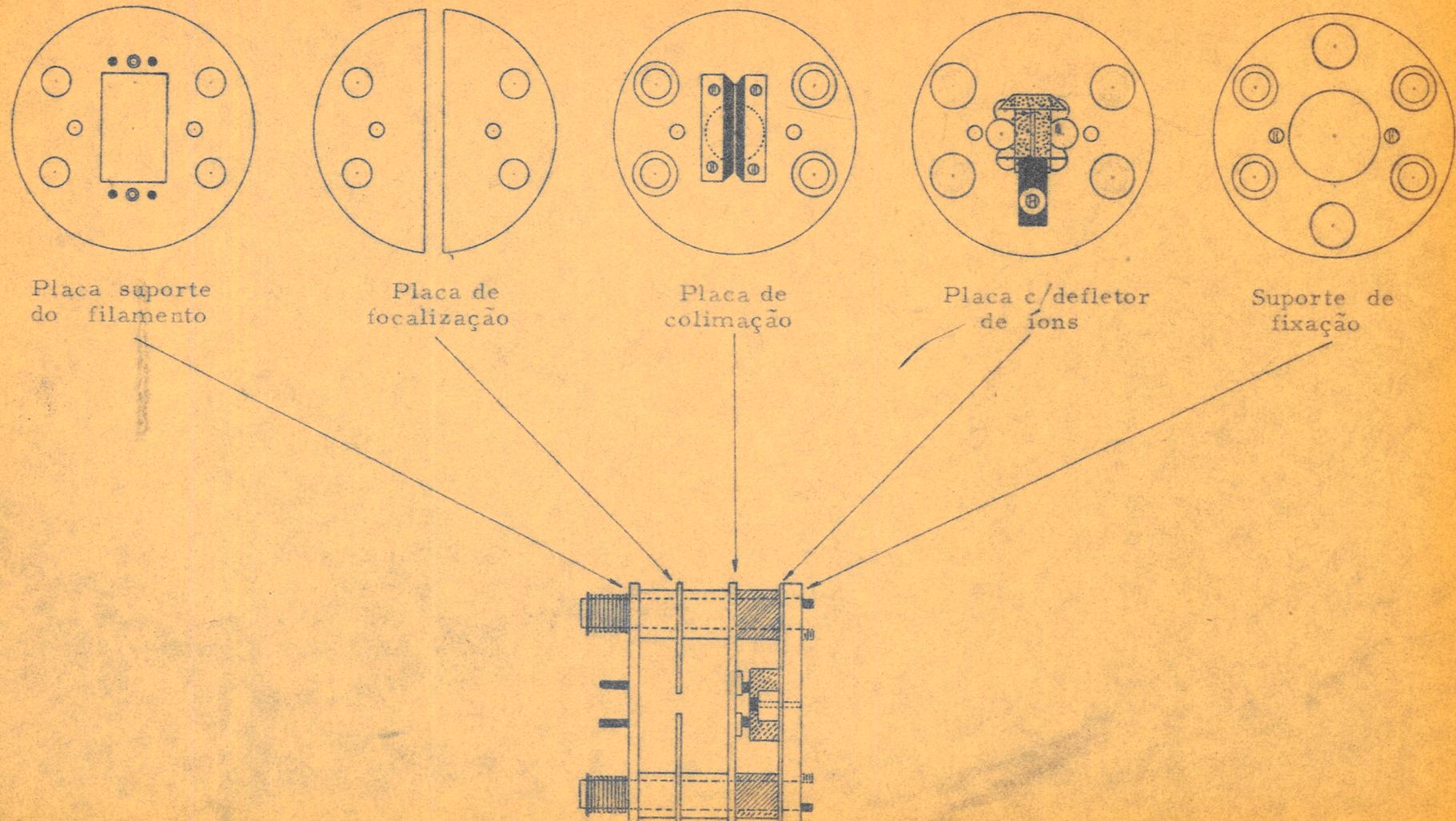


Figura 2 - Fonte de íons

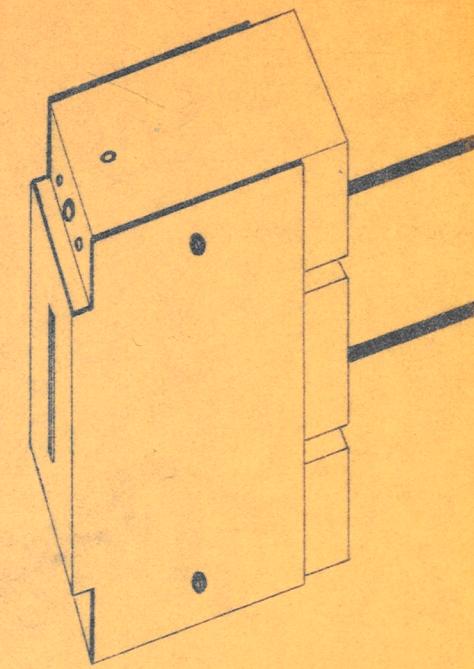
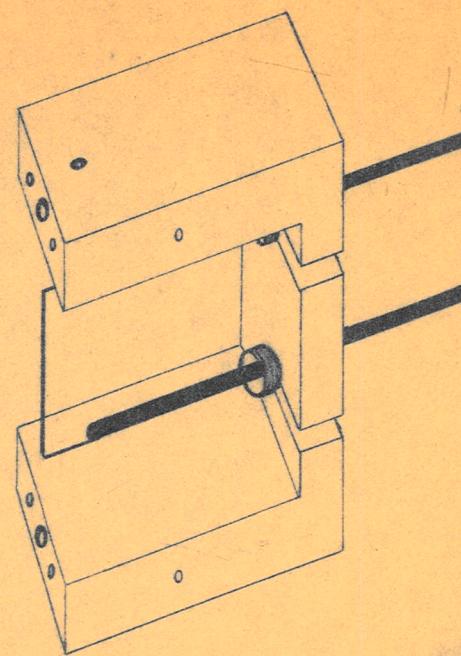
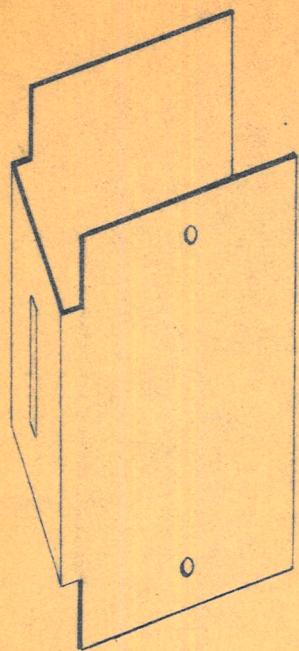
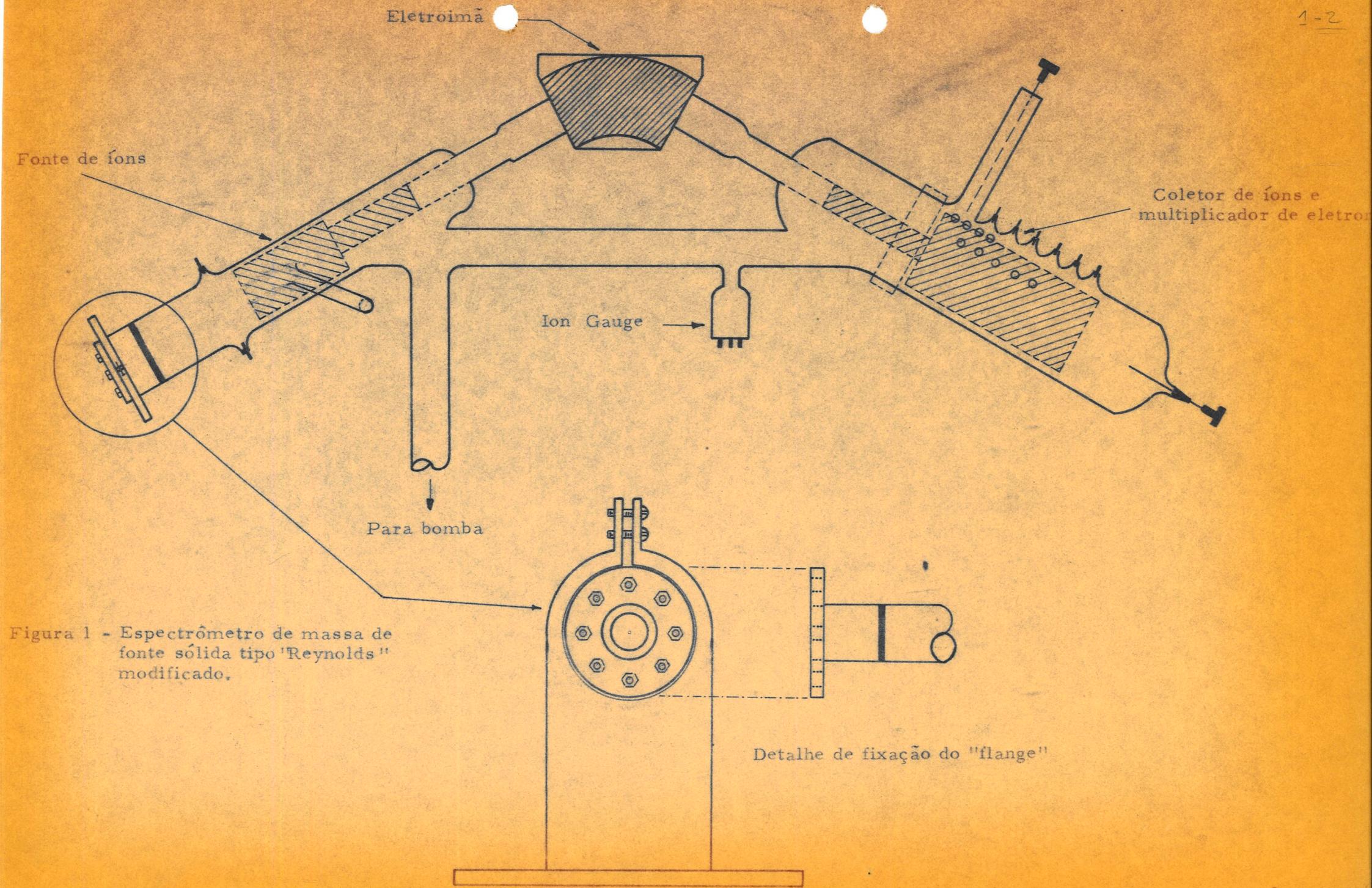


FIG. 3. - Suporte do filamento



além disso a "flange" da fonte está rígidamente encaixada em uma placa de latão presa à mesa do espectrômetro, possibilitando a retirada da placa removível, de acesso à fonte de íons, sem nenhum risco ao tubo principal de vidro. Para manter melhor vácuo possível nas imediações do filamento ionizante, o aparelho é dotado de um tubo que pode ser refrigerado à temperatura do nitrogênio líquido para aumentar a velocidade de bombeamento dos gases condensáveis.

III - CARACTERÍSTICAS DO EQUIPAMENTO

A - Fonte Iônica

A fonte de íons (Figura 2) está montada no tubo analisador tal como no espectrômetro básico tipo Reynolds. Consiste de uma placa com 4 pinos de sustentação do suporte do filamento, de 2 placas semi-circulares de focalização e 2 placas com fendas de 0,008". É provido de um defletor de feixe, para acomodar o feixe iônico em direção ao campo magnético, como no instrumento para análise de gases.

B - Filamento

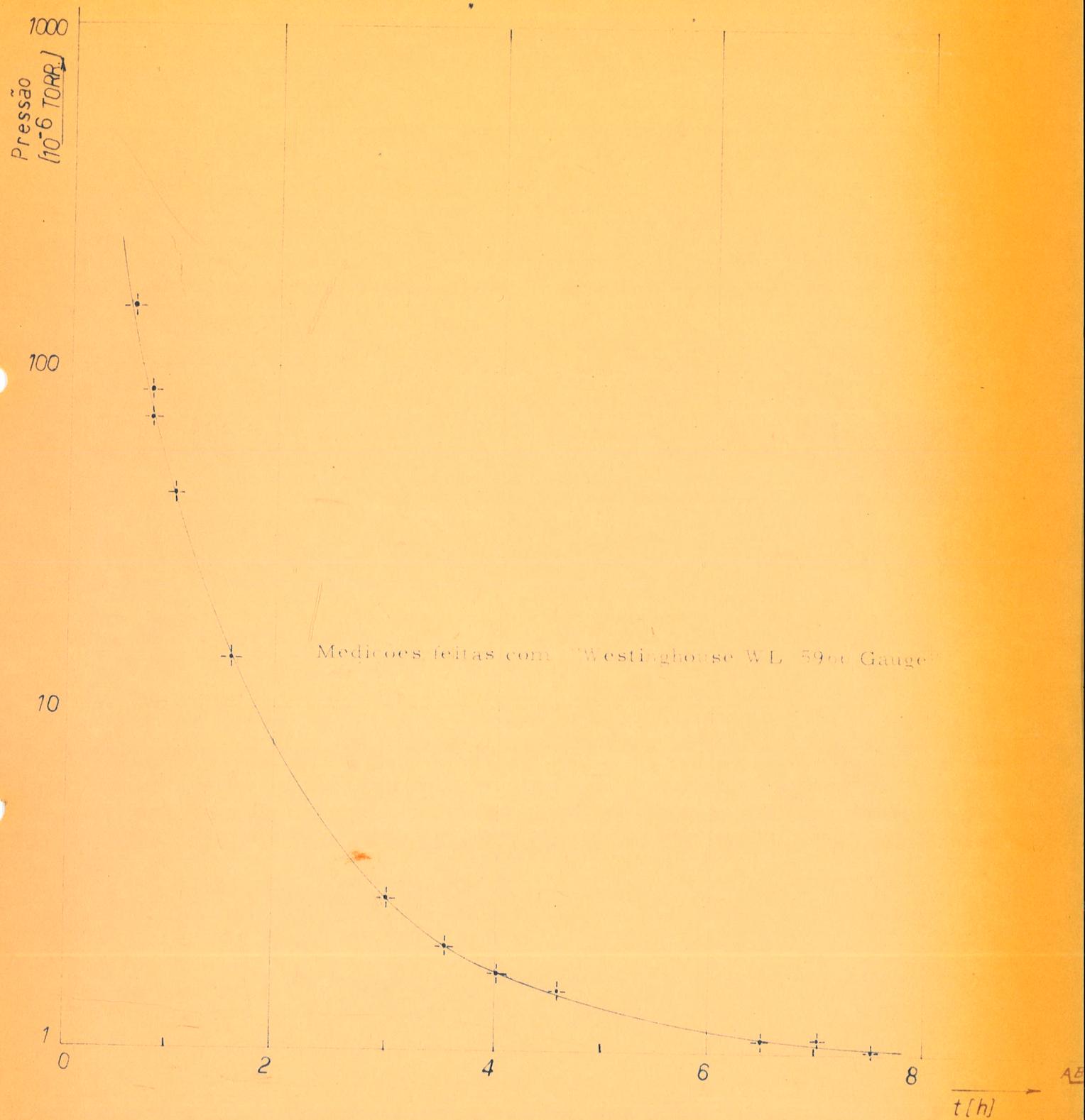
Um filamento (simples e de fita 0,001" x 0,030") de tântalo é soldado a ponto a 2 pinos e encaixado em porta-filamento de níquel-cromo, provido de blindagem de aço inoxidável para evitar contaminação da fonte iônica. Este conjunto (Figura 3) encaixa perfeitamente em uma abertura central de 1/2" x 11/16" feita na 1^a placa de fonte de íons, de maneira que pode ser facilmente retirado para a posterior descontaminação e troca do filamento.

Embora a fonte iônica possa ser também removida com certa facilidade, apenas esporadicamente é necessário retirá-la para descontaminação. A descontaminação torna-se necessária sobre tudo no caso de uma explosão de uma amostra devido a um brusco aumento de corrente.

C - Detetor de Íons

O detetor de íons é geométricamente quase idêntico ao descrito por Reynolds (1956). Difere apenas no tocante à blindagem de "metal-mu", conforme já referido, e nos dinodos que são de cobre-berilo.

A detecção de íons além disso pode ser feita conec-



Gráf. 1.- Comportamento do sistema de bombeamento do MS-2

tando-se um eletrômetro de palheta vibrante ("Vibrating Reed Electro meter") diretamente ao copo de Faraday ("Faraday cup").

O ganho inicial do multiplicador de eletrons foi de 10^4 para um potencial interdinodos da ordem de 200 volts. Após cerca de 2 anos de uso, o ganho caiu, parece-nos, gradativamente para cerca de 10^3 para um mesmo potencial interdinodos. Este ganho manteve-se constante por cerca de 1 ano, caindo bruscamente para cerca de 5 após uma exposição de 1 semana ao ar livre. O ganho só pode ser restabelecido, em parte, para aproximadamente 500, após 2 dias de aquecimento de todo o espectrômetro a 300°C . Esta perda no ganho, indicaria mudanças na superfície dos dinodos devido seja à repetida exposição ao ar atmosférico (ação possivelmente redutora) ou a repetidos aquecimentos ("baking's"). A experiência nos indica que nunca é conveniente deixar exposto ao ar livre por longo período, pois o aquecimento, embora melhore o ganho, não o restaura totalmente. Além disso é essencial que o multiplicador tenha sempre um ganho bastante alto a fim de evitar a necessidade de uma grande corrente iônica e com isso prejudicando bastante a resolução do aparelho.

IV - COMPORTAMENTO DO APARELHO

A - Sistema de Vácuo

O vácuo do espectrômetro é obtido por uma bomba de difusão de mercúrio, de duplo estágio (tipo Berkeley), acoplada a uma armadilha refrigerada a nitrogênio líquido. Uma outra armadilha, que pode ser refrigerada a Gelo seco, e um balão de expansão de 2 litros separaram a bomba de difusão da bomba mecânica. Com este sistema pode-se obter uma pressão adequada para análise (cerca de $2 \cdot 10^{-6}$ Torr.) em cerca de 6 horas após a troca de amostra, conforme se pode deduzir do Gráfico 1. Sem o aquecimento do tubo com forno, a pressão de rotina é de aproximadamente 10^{-6} Torr. Pressão até da ordem de $2 \cdot 10^{-7}$ Torr., não obstante, pode ser obtida, desde que todo o tubo do espectrômetro, após a substituição do anel de "Viton" por um equivalente de ouro ou prata, seja aquecido por um forno especial, a cerca de 300° durante uma noite inteira. Este procedimento é recomendável quando o aparelho é posto em funcionamento pela primeira vez ou quando o mesmo ficou, por alguma razão, exposto ao ar ambiente durante alguns dias.

O comportamento de vácuo pode ser também sensivelmente melhorado aquecendo-se o tubo com fitas eletrotérmicas, de manejo muito mais cômodo e seguro. As mesmas são usadas rotineiramente, desligando-se apenas durante a análise para evitar possíveis interações na corrente iônica.

B - Características da Corrente Iônica

Sob condições normais e usando-se fenda coletora de 0,024", contribuições para picos de massa adjacente pelos íons principais no espectro do estrôncio é menor que uma parte em mil. A Figura 4, mostra dois espectros de massa obtidos com o instrumento. À esquerda é mostrado o espectro dos isótopos de rubídio e à direita o espectro dos quatro isótopos de estrôncio normal, registrados quando a pressão do tubo era de aproximadamente $2 \cdot 10^{-6}$ Torr. e usando multiplicadora de eletrons.

A rugosidade no topo do pico de Sr^{84} , o pico de menor abundância isotópica (0,56%), é inteiramente devida a granularidade na corrente iônica - a qual é dita como flutuações estatísticas no número de íons que atingem o coletor. Pode se notar na Figura, que o pico dos íons do Sr^{87} é totalmente resolvido dos picos adjacentes maiores. Este poder de resolução apenas declina quando a pressão interna, ou a corrente iônica, é excessiva.

A sensibilidade do aparelho é tal que, em condições normais, quantidades tão pequenas quanto 0,1 micrograma de Sr podem ser analisadas. Quanto ao rubídio e potássio, devido à maior eficiência de ionização térmica, até algumas micromicro gramas podem ser detectadas. Se necessário, pode até ser dispensado o multiplicador de eletrons, coletando o Rb e K diretamente, usando-se eletrômetro de palheta vibrante.

Apenas deve ser levada em conta a discriminação, pois as medidas das intensidades dos feixes iônicos com multiplicador de eletrons precisam ser corrigidas para a ligeira discriminação introduzida devido às diferenças na massa e velocidade dos íons (Inghram and Hayden, 1954).

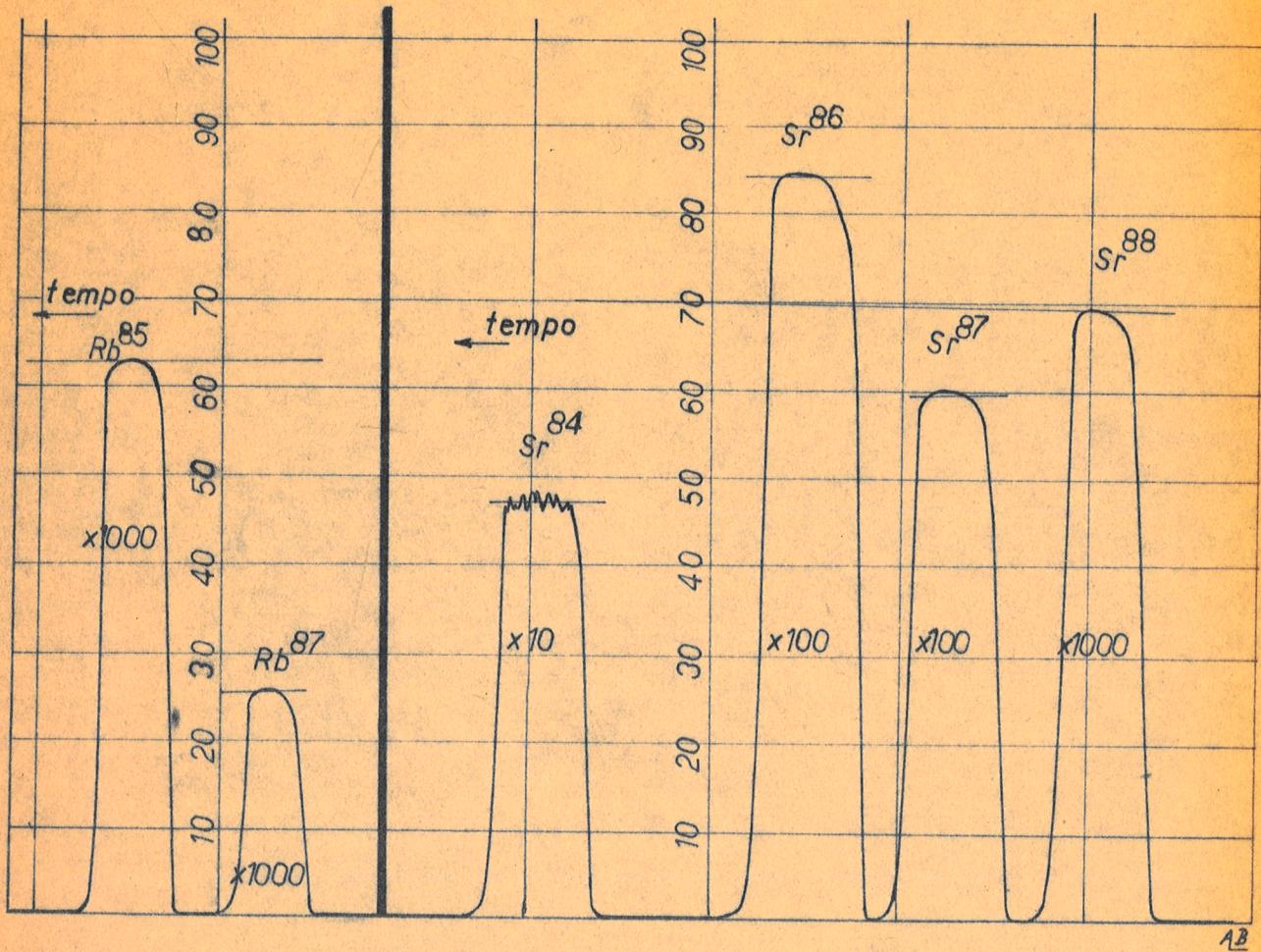


Fig. 4

V - COMPORTAMENTO EXPERIMENTAL

A - Análises Isotópicas Rb-K

Na Tabela 1 são apresentadas as razões Rb^{85}/Rb^{87} e K^{39}/K^{41} de 5 amostras de Rb e K normal, analisadas com o MS-2. Cercas de 40 μg de Rb normal e 200 μg de K normal em cada análise foram depositados em um filamento de tântalo, previamente tratado, e analisado com uma corrente da ordem de 0,7 A.

A reprodutibilidade entre diferentes corridas ("runs") usando-se o copo de Faraday (0,125% p/K e 0,4% p/Rb) é bem melhor do que com multiplicador de eletrons (1,25% p/K e 0,65% p/Rb). No caso do Rb, se admitirmos que $Rb^{85}/Rb^{87} = 2,600$, (Shields, W. R. et al, 1963), a discriminação é praticamente nula, usando-se a coleção direta dos íons. Uma correção da ordem de 1% já é necessária quando se emprega o multiplicador de eletrons. Já o potássio, se adotarmos o valor de Nier (1950) para a razão $K^{39}/K^{41} = 13,43$ uma correção de discriminação da ordem de 2% é necessária, mesmo no caso de usar o copo de Faraday. (Com multiplicador esta correção é da ordem de 5% conforme pode se observar na Tabela 2.)

TABELA 1

| Amostra | K (39/41) (c/mult. de eletrons) | K(39/41) (s/mult. de eletrons) | Rb(85/87) c/mult. | Rb(85/87) s/mult. |
|---------|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|
| 1 | 14,12 | 13,76 | 2,607 | 2,602 |
| 2 | 13,91 | 13,74 | 2,607 | 2,588 |
| 3 | 14,32 | 13,74 | 2,626 | 2,610 |
| 4 | 14,28 | 13,75 | 2,640 | 2,612 |
| 5 | 14,32 | 13,73 | 2,647 | 2,600 |
| Média | 14,19 | 13,74 | 2,625 | 2,602 |
| % | 1,25 | 0,125 | 0,65 | 0,401 |

TABELA 2

| | c/mult. | s/mult. | (s/c)mult. | valor teórico |
|-------|---------|---------|------------|---------------|
| 39/41 | 0,949 | 0,980 | 1,033 | 1,025 |
| 85/87 | 0,990 | 1,00 | 1,010 | 1,012 |

Estes dados indicam que há uma variação de 3, 3% e 1% nas razões, respectivamente de $\text{Rb}^{85}/\text{Rb}^{87}$ e $\text{K}^{39}/\text{K}^{41}$, obtidas com o multiplicador e o copo de Faraday. Estas correções, para o multiplicador, baseadas nestes valores observados, 3, 3 e 1%, são concordantes no entanto, perfeitamente dentro do erro experimental, com valores de 2,5% e 1,2% obtidos a partir de respectivamente $\sqrt{39/41}$ e $\sqrt{85/87}$ (Palmer, 1959). É sugestivo porém notar que, na determinação do teor destes elementos, bem como do Sr, pela técnica de diluição isotópica, a discriminação pelos detectores é cancelada.

B - Determinação de Rubídio e Potássio por Diluição de Isótopos.

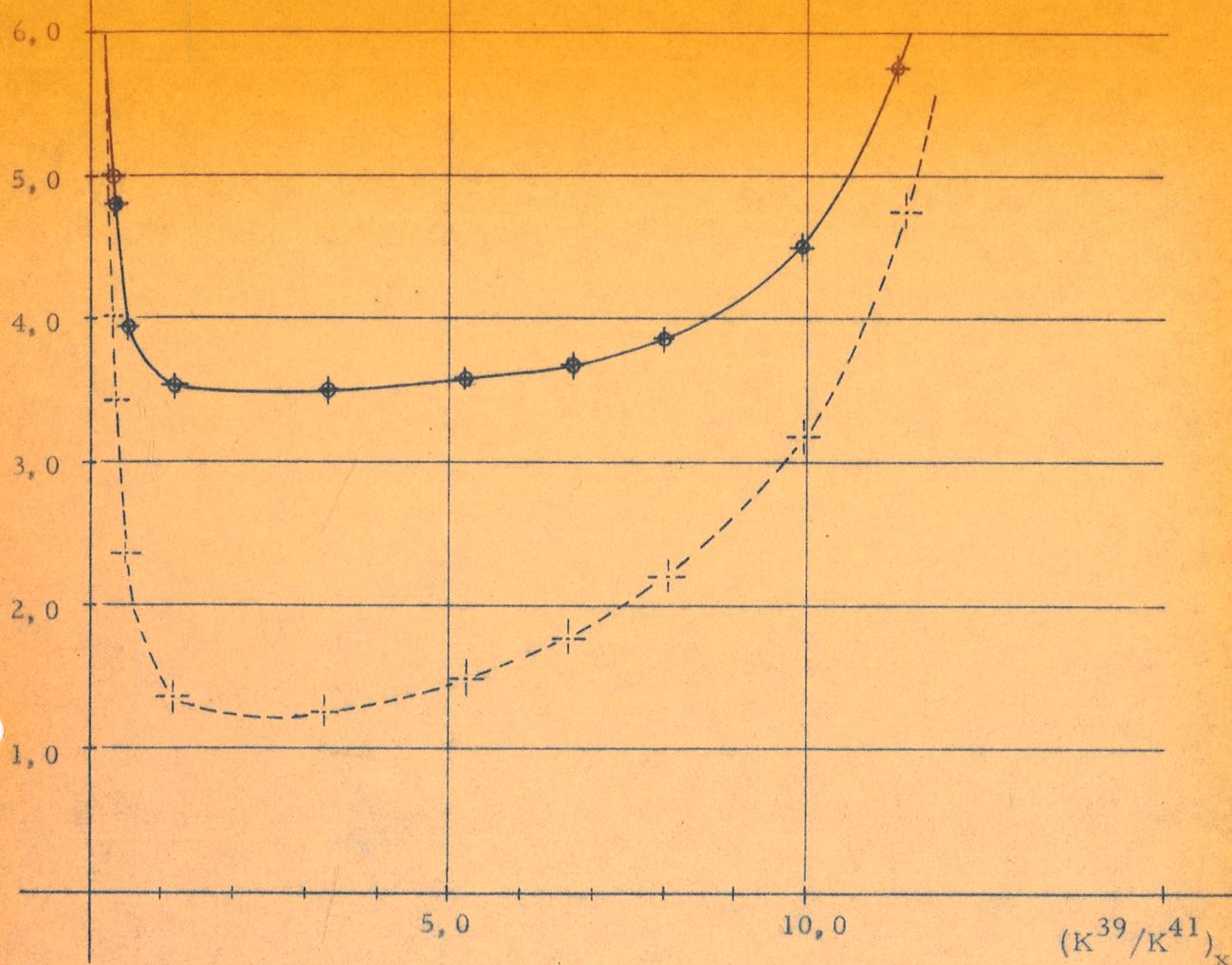
Os fundamentos teóricos gerais sobre análises pelo método de diluição isotópica usando espectrômetro de massa são apresentados com detalhes por Inghram (1954). As fórmulas utilizadas no laboratório de São Paulo para análise de K e Rb constam no Apêndice 1. Para determinação do K e Rb usamos respectivamente como traçadores o isótopo K^{41} (cerca de 98% do total) e Rb^{87} (cerca de 98,2% do total), ambos fornecidos pelo Laboratório Nacional de Oak Ridge. Análise isotópica destes 2 traçadores analisados com MS-2 aparecem na Tabela 3.

TABELA 3

| | MS-2(SP média de 8 det.) | OAK Ridge |
|--|---|-----------|
| Traçador K^{41} - $(39/41)\text{T}$ | $0,0346 \pm 0,0098$ (28%) | 0,0142 |
| Traçador de Rb^{87} - $(85/87)\text{T}$ | $0,01879 \pm 0,00020$ (1,1%) média de 9 det. | 0,0180 |

A discordância nas razões pode ser atribuída principalmente a contaminação durante o preparo destas soluções. (HCl impuro, por exemplo). No caso do potássio, a grande imprecisão deve-se também ao filamento de tântalo utilizado. Por melhor que seja pré-aquecido o filamento, impurezas de metais alcalinos, principalmente potássio, acham-se sempre presentes. Todavia estas impurezas podem ser minimizadas usando-se filamento de rênio, pré-aquecido por 5 a 10 horas a 3 a 3,5 ampéres (Sato et al., 1968).

A preparação dos traçadores para uso no laboratório é um problema todo especial, pois em geral são diluidas pequenas quantidades (em geral, algumas miligramas) dos mesmos. Uma boa



— Erro médio total para $\sqrt{q_T}^{41} = 6,5 \cdot 10^{-9}$

- - - - - Erro médio devido a erros nas razões isotópicas

$$(39/41)_N = 14,16 \pm 0,13 (0,92\%)$$

$$(39/41)_S = 0,0346 \pm 0,010 (28\%)$$

Gráfico 2 - Erro analítico na determinação do potássio por diluição isotópica em função da razão $(K^{39}/K^{41})_x$

determinação gravimétrica requer em geral quantidades superiores a 50 miligramas. No laboratório de São Paulo, as concentrações de traçadores de Rb e K que aparecem combinados em uma solução de HCl 1 N foram determinadas com o espectrômetro, combinando-se alíquotas destes traçadores com alíquotas de soluções também combinadas com Rb e K normal, porém de concentração bem conhecida gravimétricamente. Este método tem grandes vantagens, pois além de necessitar de pequena quantidade de traçador, depende apenas da pureza do elemento normal e independe de discriminação pelo espectrômetro. Em oito determinações efetuadas usando-se este procedimento, obteve-se para concentração do traçador K⁴¹ (q_T 41) o valor de $2,004 \cdot 10^{-7}$ moles/g., com um desvio padrão de 3,24%, e para o traçador de Rb (q_T 87) em seis (6) determinações o valor de $3,218 \cdot 10^{-8}$ moles/g., com um desvio padrão de apenas 0,62%. A grande imprecisão na concentração do traçador de K deve-se provavelmente ao filamento, conforme já mencionamos anteriormente.

Para se obter uma análise bastante precisa pelo método de diluição isotópica, não só devemos conhecer com bastante precisão a concentração do traçador, mas também devemos conhecer as razões isotópicas do potássio normal, do traçador e da mistura, bem como acrescentar uma quantidade adequada do traçador. Devemos portanto conhecer "a priori", de forma semi-quantitativa, o teor do elemento a ser dosado. Estas determinações semi-quantitativas, que podem ser efetuadas rapidamente por espectrometria fluorescente de raios X, no caso do Rb por exemplo, são quase obrigatórias, pois as análises de diluição isotópica são bastante demoradas e custosas. Nos gráficos 2 e 3 podemos ver os erros médios obtidos na determinação de K e Rb em função das razões isotópicas obtidas na mistura, e no apêndice 2 as fórmulas, as razões e os seus respectivos desvios padrão utilizados.

Na determinação do teor de K, o traçador deve ser acrescentado de tal forma que a razão espetrométrica ($39/41$)_x esteja entre, aproximadamente, 1 e 7, quando então o erro médio total Γ (%) é da ordem de 3,5%.

Erro mínimo na determinação de K se obtém para misturas com razão $\approx 2,5$.

Para a determinação do teor de Rb, conforme se vê no Gráfico 3, erros médios da ordem de 1,5% são obtidos quando a razão resultante ($85/87$)_x for entre 0,10 e 1,20 sendo mínimo para um va-

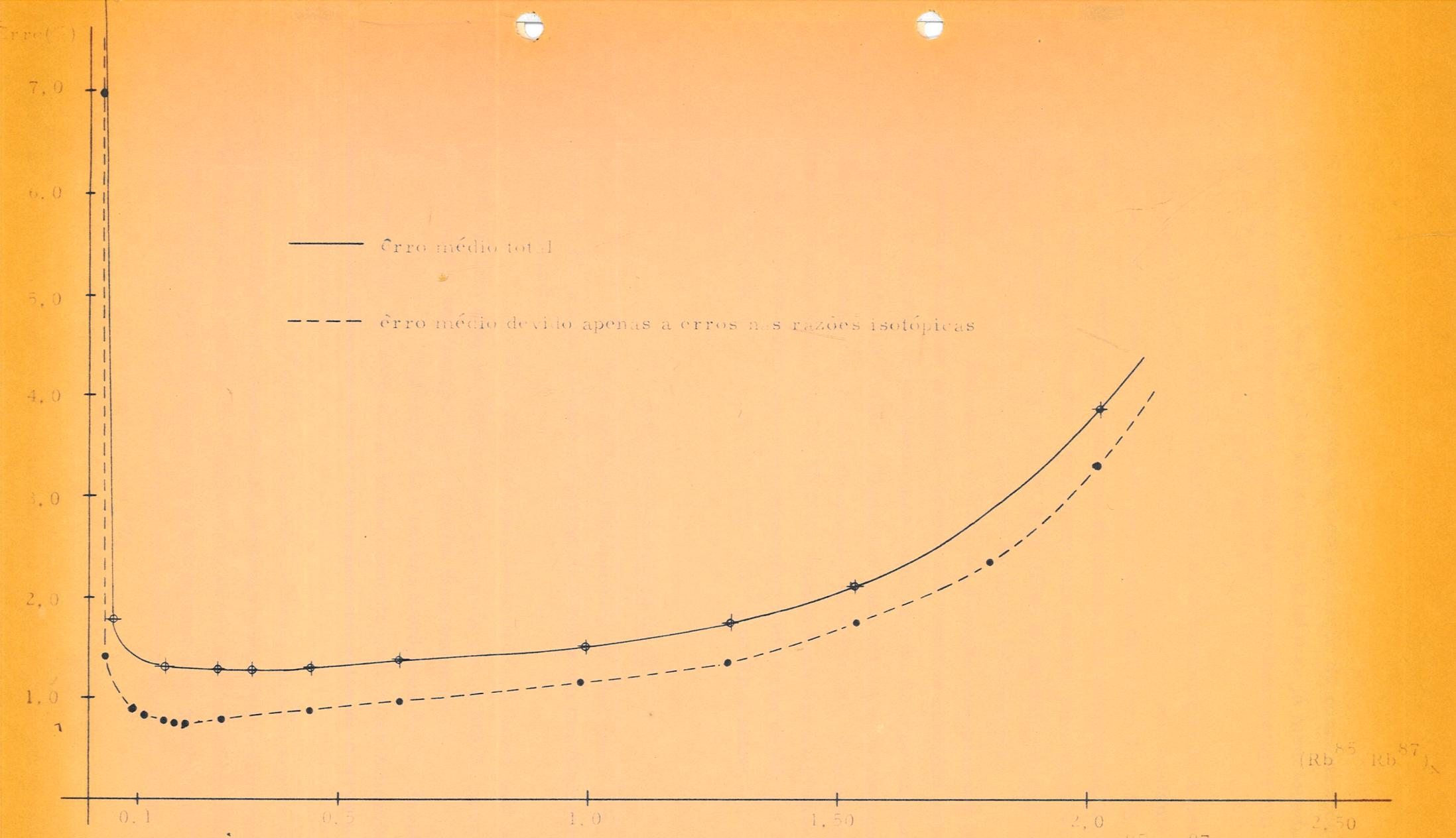


Gráfico 3 - Erro analítico na determinação do rubídio por diluição isotópica em função da razão $(\text{Rb}^{85}/\text{Rb}^{87})_X$

lor em torno de 0,2. No caso da determinação de concentrações de K⁴¹ (q_T^{41}) e Rb⁸⁷ (q_T^{87}) pelo método das misturas já mencionadas, convém usar então alíquotas de soluções que resultem sempre em torno de 2,5 p/ (K³⁹/K⁴¹)_x e 0,2 p/ (Rb⁸⁵/Rb⁸⁷)_x.

Erros resultantes na determinação do K pelo método de diluição isotópica, no laboratório de São Paulo, são bastante altos se compararmos com desvio médio percentual da ordem de 0,6% (Amaral et al., 1965) obtido por fotometria de chama. As determinações por diluição isotópica, no entanto, tornam-se necessárias para minerais ou rochas com menos de 1000 ppm (0,1%), faixa de medida em que as determinações por fotometria tornam-se bastante imprecisas.

Por ser o método de diluição isotópica um instrumento analítico bastante sensível, devem ser tomados cuidados especiais não só com reagentes empregados mas também durante o processamento químico. Queda de partículas e filamentos com tratamento inadequado ("baking") são a maior fonte de determinações erráticas, sobretudo para amostras com baixo teor de Rb e K. Análises em branco ("blank") efetuadas no laboratório para determinações rotineiras de Rb e K tem dado valores entre $6,10 \cdot 10^{-9}$ g a $35 \cdot 10^{-9}$ g de Rb e entre 1,1 μg a 11 μg de K.

C - Análises Isotópicas do Sr

Para análise isotópica do Sr, em geral depositamos cerca de 10 μg do mesmo na forma de nitrato em um filamento previamente tratado.

Uma amostra padrão de SrCO₃ (Eimer and Amend Company) tem sido periodicamente analisada com o MS-2, para servir de controle e verificação de efeitos de discriminação.

Variações nas razões isotópicas do Sr, devidas à discriminação do detector e ao fracionamento podem ser minimizadas normalizando todas as razões, assumindo um valor de 0,1194 para a razão Sr⁸⁶/Sr⁸⁸.

Este procedimento aumenta também a precisão das análises individuais, exceto para pequenas variações residuais devidas às mudanças de escala do eletrómetro, erros devidos à linearidade do registrador e principalmente erros provenientes da cauda ("tail") do pico de Sr⁸⁸ (82,63% de abundância no estrôncio normal) sobre o pico menor de Sr⁸⁷ (aproximadamente 7%).

TABELA N° 4 - ANÁLISES ISOTÓPICAS DO SrCO_3 PADRÃO (Eimer and Amend)

| Nº | DATA | $(87/88)_X$ | $(86/88)_X$ | $(87/86)_X$ | $(87/86)\text{corr}$ | $(87/86)\text{corr(média)}$ |
|------------------------|----------|-------------|-------------|-------------|----------------------|------------------------------|
| 68/1 ^a (#1) | 15- 3-68 | 0,08534 | 0,1212 | 0,7041 | 0,7094 | |
| (#2) | " | 0,08522 | 0,1212 | 0,7031 | 0,7084 | |
| (#3) | " | 0,08497 | 0,12045 | 0,7054 | 0,7085 | $0,7083 \pm 0,0009$ |
| (#4) | " | 0,08508 | 0,12064 | 0,7052 | 0,7087 | |
| (#5) | " | 0,08475 | 0,1205 | 0,7033 | 0,7065 | |
| 68/2 ^a (#1) | 14- 8-68 | 0,08510 | 0,12089 | 0,7040 | 0,7084 | |
| (#2) | " | 0,08468 | 0,12046 | 0,7030 | 0,7061 | $0,7077 \pm 0,0014$ |
| (#3) | " | 0,08468 | 0,11959 | 0,7081 | 0,7087 | |
| 68/3 ^a (#1) | 14-12-68 | 0,08541 | 0,12163 | 0,7022 | 0,7088 | |
| (#2) | " | 0,08498 | 0,12075 | 0,7038 | 0,7078 | |
| (#3) | " | 0,08495 | 0,1202 | 0,7067 | 0,7091 | |
| (#4) | " | 0,08457 | 0,1203 | 0,7030 | 0,7057 | $0,7081 \pm 0,0013$ |
| (#5) | " | 0,08458 | 0,1197 | 0,7066 | 0,7078 | |
| (#6) | " | 0,08477 | 0,1196 | 0,7088 | 0,7094 | |
| 67/1 ^a (#2) | 9- 6-67 | 0,08453 | 0,1189 | 0,7109 | 0,7094 | $0,7094 \pm 0,0021$ |
| 67/2 ^a (#1) | 7- 9-67 | 0,08385 | 0,1174 | 0,7142 | 0,7082 | $0,7082 \pm 0,0020$ |
| | | | | | média | $0,7083 \pm 0,0005 (\sigma)$ |
| | | | | | | (0,07%) |

= corrida ("run")

$(87/86)\text{corr} = \text{razão corrigida para } (\text{Sr}^{86}/\text{Sr}^{88}) = 0,1194$

No laboratório geocronológico de São Paulo, temos usado a seguinte correção de normalização:

$$(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_{\text{corr.}} = 1/2 (\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{88})_m \left[1/(\text{Sr}^{86}/\text{Sr}^{88})_m + 1/(\text{Sr}^{86}/\text{Sr}^{88})_P \right]$$

$(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_{\text{corr.}}$ = valor normalizado

$(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{88})_m$ = valor medido

$(\text{Sr}^{86}/\text{Sr}^{88})_P = 0,1194$ (valor padrão arbitrário)

$(\text{Sr}^{86}/\text{Sr}^{88})_m$ = valor medido

Valores normalizados para a razão $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ em 5 amostras analisadas, algumas com diversas corridas, com cerca de 10 razões para cada uma, são apresentadas na Tabela 4. As razões isotópicas individuais apresentaram em média um desvio padrão porcentual da ordem de 0,25%. A média obtida para estas análises foi de 0,7083, com um erro de 0,07%. Este valor, está em concordância com resultados obtidos por diversos analistas, conforme se vê na Tabela 5. Diversos laboratórios têm obtido valores entre 0,7075 e 0,7095 (Hurley, 1963).

Análises individuais dão ainda para a razão $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ normalizada um erro da ordem de 0,2%.

TABELA 5

| | $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_{\text{corr.}}$ |
|------------------------|--|
| SP (MS-2) | $0,7083 \pm 0,0005$ |
| OHIO State U. Col. (1) | $0,70825 \pm 0,00043$ |
| Un. Arizona (2) | $0,70880 \pm 0,00026$ |
| MIT (3) | 0,7086 |
| Carnegie (4) | 0,7082 |

1 - G. Faure - L. M. Jones - Resultados apresentados no "Colloquium on the Geochronology of Phanerozoic Orogenic Belts - 1969, Suíça.

2 - Paul Damon - Univ. de Arizona - Annual Progress - Report 18, 1968.

3 - P. M. Hurley - Annual Progress Report - p. 161 - 1963.

4 - S. R. Hart - Annual Progress Report - p 161 - 1963.

D - Determinações de Estrôncio normal e Estrôncio radiogênico.

As dosagens destes componentes, da mesma maneira que o rubídio e o potássio, feitas por diluição isotópica com a ajuda do espectrômetro, devem ser obtidas, acrescentando-se uma quantidade bem conhecida e adequada de um traçador de Sr. As determinações em geral são feitas usando-se como traçador o Sr^{84} ou um traçador duplo de Sr^{84} e Sr^{86} . No laboratório do Centro de Pesquisas Geocronológicas temos empregado como traçador o Sr^{84} ($84,3\%$ de abundância) e o procedimento para o cálculo do teor de Sr_n e Sr^{87} radiogênico podem ser vistos no apêndice 3. A correção de discriminação devida a detector ($1 + d$) para a razão ($\text{Sr}^{86}/\text{Sr}^{88}$) é aplicada às demais razões admitindo-se linear no cálculo de Sr_n e Sr^{87} radiogênico conforme foi discutido anteriormente, quando se usa a técnica de diluição de isotópos. Diversas determinações efetuadas no laboratório dão em média um valor próximo de 0,99, o que dá uma discriminação da ordem de 1% para a medida da razão (86/88).

A precisão na determinação do Sr depende das flutuações estatísticas da corrente iônica. Razões isotópicas de cerca de 100 determinações efetuadas com o MS-2 deram um valor médio no erro da ordem de 0,25%. Admitindo-se esse erro nas razões isotópicas da mistura, e uma incerteza de 1% na concentração do traçador de Sr^{84} , o erro resultante na determinação do Sr a dosar passa por um mínimo quando a razão ($\text{Sr}^{84}/\text{Sr}^{88}$) resultante na diluição é da ordem de 0,15 conforme pode ser visto no Gráfico 4. Pelo gráfico assim obtido, podemos visualizar rapidamente o erro médio cometido conforme razão da mistura. Erro por traçador inadequado, da mesma forma que para Rb, pode ser minimizado sabendo-se semi-quantitativamente o teor de estrôncio, que pode ser determinado rapidamente por espectrômetro fluorescente de raios-X. Um erro médio de 1,3% na determinação de Sr_n se obtém para misturas cujas razões caíam entre 0,05 e 0,6.

Na determinação do Sr^{87} radiogênico, conforme a fórmula (2) do Apêndice 3, pode-se cometer um outro erro, independente da razão isotópica e devido ao desconhecimento da razão $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ inicial da amostra, ou seja, a razão do estrôncio presente logo após homogeneização magmática ou metamórfica. Para rochas ígneas (rocha total), por exemplo, esta razão pode variar de 0,704 a 0,712 (Fairbain et al., 1963), e em rochas metamórficas pode chegar a va-

R0 (%)

3.0

2.0

1.0

±

0.126

~ 0.15

0.128

0.2

0.130

0.3

0.132

0.4

0.134

0.5

($\frac{86}{88}$)_x

($\frac{84}{88}$)_x

Gráfico nº 4 - Erro analítico médio na determinação do Sr_N por diluição isotópica em função da razão (Sr^{84}/Sr^{88})_x

lôres tão altos quanto 1,00. Para rochas ígneas pode se tomar um valor médio de 0,708. A precisão na análise do Sr⁸⁷ radiogênico vai depender apenas de precisão na determinação do Sr normal e da razão (Sr⁸⁷/Sr⁸⁶) atual. Devido à alta meia vida do Rb⁸⁷ (50 bilhões de anos), um granito de 500 m. a. por exemplo, com 100 ppm de Sr total e 100 ppm de Rb total, terá apenas uma razão atual Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ igual a 0,731 se a razão inicial tiver sido 0,708. Devido às imprecisões analíticas e ao desconhecimento da razão inicial o erro na determinação do Sr⁸⁷ radiogênico, e consequentemente da idade, será de ordem de 40% para rochas de uma mesma unidade geológica. O erro será tanto menor quanto maior for a razão atual. Valores maiores nesta razão, obviamente, serão então aqueles obtidos em amostras com maior razão Rb/Sr_n.

Devemos, portanto, numa simples datação, escolher uma amostra de alta razão Rb/Sr de forma que o Sr⁸⁷ radiogênico calculado seja o mais independente possível de possíveis variações na razão inicial.

No caso de rochas metamórficas, devido à maior variação na razão inicial, nem sempre os requisitos acima são suficientes para uma determinação precisa.

Uma idade convencional, admitindo-se uma razão inicial arbitrária, pode ser totalmente falsa ou aparente.

E - Determinação em Amostras Padrão

Três amostras padrão, biotita B-3203 de MIT, biotita 4 B de Bern e muscovita P-207 de U. S. G. S., foram analisadas para comprovar a precisão na análise de Rb, Sr total e Sr⁸⁷ radiogênico usando-se o MS-2.

O procedimento analítico na determinação destes elementos no laboratório de Geocronologia de São Paulo, sem mudanças muito significativas, foi praticamente igual ao empregado por Aldrich et al. (1956). No Apêndice pode ser visto esquematicamente o procedimento adotado.

Os resultados obtidos para os 3 padrões referidos constam na Tabela 6.

A melhor concordância, quando comparadas com análises feitas em outros laboratórios, é obtida na determinação de Sr⁸⁷ radiogênico e a seguir do Rb⁸⁷, que são os componentes principais na determinação de idade isotópica convencional no método Rb/Sr.

TABELA N° 6 - ANÁLISES DE AMOSTRA PADRÃO

| Amostra nº | Rb ⁸⁷ (ppm) | Sr normal (ppm) | Sr ⁸⁷ rad. (ppm) | (Sr ⁸⁷ /Sr ⁸⁶) amostra |
|---------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|---|
| Biotita (MIT) | | | | |
| B-3203 R1 | 126 | 11,17 | 1,83 | 2,38 |
| R2 | 123 | 10,16 | 1,96 | 2,68 |
| R3 | 116 | 9,13 | 1,68 | 2,59 |
| R4 | 124 | 8,95 | 1,67 | 2,61 |
| Média (SP) | 122 [±] 4 | 9,85 [±] 1,00 | 1,78 [±] 0,14 | 2,56 [±] 0,12 |
| Média (MIT) (1) | 128 [±] 2 | 10,07 [±] 0,5 | 1,77 [±] 0,03 | 2,42 [±] 0,010 |
| Média de outros laboratórios(1) | | | | |
| Biotita (BERN) | | | | |
| 4B R2 (2) | 167 | 2,467 | 0,0415 | 0,853 |
| R3 | 163 | 2,311 | não determinado | não determinado |
| Média (SP) | 165 [±] 3 | 2,39 [±] 0,12 | | |
| Valôres para Jager e outros(3) | 168 [±] 1 | 2,02 [±] 0,10 | 0,0401 [±] 0,0008 | - |
| Média de outros laboratórios(4) | 166 [±] 3 | 2,76 [±] 0,60 | 0,041 [±] 0,003 | - |
| Muscovita (U.S.G.S.) | | | | |
| P-207 1º | 226 | 8,32 | 0,262 | 1,023 [±] 0,006 |
| 2º | 234 | 8,01 | 0,279 | 1,064 [±] 0,014 |
| Média (SP) | 230 [±] 6 | 8,16 [±] 0,23 | 0,270 [±] 0,012 | 1,044 [±] 0,029 |
| Média de outros laboratórios | 223 [±] 5 | 9,90 [±] 1,8 | 0,276 [±] 0,003 | 1,01 [±] 0,05 |

1 - M.I.T. - Report p. 151, 1962

2 - Valôres obtidos por Stanley Hart

3 - E. Jager, E. Niggli, H. Baethge - 1963 - Schweiz Mineralogische und Petrographische Mit., v. 43(2) - 1963

4 - Marvin A. Lanphere, G. Brent Darkrymple - 1965 - Journal of Geophysical Research, v. 70 (14).

Por ser um elemento traço nestes padrões, os teores de Sr normal obtidos foram mais discordantes, como era de se esperar.

VI - ALGUNS RESULTADOS OBTIDOS PELO MÉTODO ISOCRÔNICO

A - Método Isocrônico

Na determinação de idade isotópica convencional, pelo método Rb/Sr cujo $t = 1/\lambda \ln(1 + \frac{Sr^{87}_{rad}}{Sr^{87}_{Rb}})$, vimos que o Sr⁸⁷ radiogênico depende do conhecimento da razão inicial Sr⁸⁷/Sr⁸⁶.

Para se conhecer este parâmetro foi desenvolvido paralelamente por Compston e Jeffery (1961) e Nicolaysen (1961) o método isocrônico.

Segundo este método, um mínimo de 2 subsistemas, como minerais de uma mesma rocha, ou rochas de uma mesma unidade geológica ou comprovadamente congenéticas, devem ser analisadas. Matematicamente podemos, então, calcular a razão inicial de Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ uma vez que dispomos para um certo t , ao menos duas equações com 2 incógnitas. No entanto, uma aproximação preferida para resolução destas equações é a de construir uma diagrama dito "Isochron" ou dia grama de Nicolaysen. Diagramas deste tipo, aplicados a diversas unidades geológicas, podem ser vistos nos Gráficos 5 e seguintes.

Os diversos portes dos subsistemas são lançados em gráficos cartesianos onde o eixo das ordenadas corresponde às razões Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ e o eixo de abcissas às razões Rb⁸⁷/Sr⁸⁶. A idade é calculada em função da inclinação da reta obtida e a razão inicial é deduzida extrapolando-se a reta para o eixo das ordenadas.

Este processo justifica-se pelo fato de que, pelas leis da desintegração radioativa, o Sr⁸⁷ radiogênico pode ser relacionado com Rb⁸⁷ pela seguinte fórmula:

$$Sr^{87}_{rad} = Rb^{87} (e^{\lambda t} - 1) \text{ onde } \lambda = \text{constante de desintegração do Rb}^{87}$$

mas como: $(Sr^{87}_{rad}) = (Sr^{87})_{atual} - (Sr^{87})_{inicial}$

temos: $(Sr^{87})_{atual} - (Sr^{87})_{inicial} = Rb^{87}/Rb^{86} \cdot (e^{\lambda t} - 1)$ ou

ainda: $(Sr^{87}/Sr^{86})_{atual} = (e^{\lambda t} - 1) \cdot Rb^{87}/Sr^{86} + (Sr^{87})/(Sr^{86})_{inicial}$

que é uma equação de forma $y = ax + b$ em que

$$y = (\text{Sr}^{87})/(\text{Sr}^{86}) \text{ atual}$$

$$x = (\text{Rb}^{87})/(\text{Sr}^{86})$$

$$a = e^{\lambda t} - 1 = \tan \alpha = \Delta y / \Delta x$$

$$b = (\text{Sr}^{87})/(\text{Sr}^{86})_{\text{inicial}}$$

e a idade isocrônica obtida será então:

$$t = 1/\lambda \cdot \ln(1 + \tan \alpha)$$

ou desenvolvendo-se a q equação de a:

$$e^{\lambda t} = 1 + \lambda t + \frac{\lambda^2 t^2}{2!} + \frac{\lambda^3 t^3}{3!} + \dots$$

e usando-se apenas os 2 primeiros térmos do desenvolvimento que são muito grandes em relação aos demais, temos uma fórmula bastante simplificada para t:

$$t = 1/\lambda \cdot \tan \alpha = 1/\lambda \cdot \Delta y / \Delta x$$

Evidentemente, para que este método seja aplicável, três condições devem ser preenchidas para que gràficamente os pontos se disponham segundo uma reta (linha isócrona):

- 1 - as amostras devem ter a mesma idade;
- 2 - as amostras devem ter a mesma razão inicial;
- 3 - as rochas ou minerais de uma mesma fase devem permanecer como um sistema fechado, isto é, não deve haver ganho nem perda dos elementos radioativos e radiogênicos.

Em corpos de rochas ígneas, desde que as amostras sejam frescas, estas condições são geralmente verificadas; principalmente no tocante à razão inicial. Já em rochas metamórficas, mesmo com o uso deste método, não se pode determinar precisamente a razão $(\text{Sr}^{87})/(\text{Sr}^{86})_{\text{inicial}}$, senão de uma forma bastante aproximada. O erro devido a este parâmetro pode ser minimizado analisando-se uma amostra selecionada, por exemplo por fluorescência de raios-X, com alta razão Rb/Sr.

As condições acima parece que são razoavelmente verificadas por algumas rochas sedimentares, como folhelhos, logo após a sedimentação. O método isocrônico em rocha total é a técnica mais promissora para a datação absoluta de rochas sedimentares afossilíferas, antigas.

Um problema, que defrontamos ao empregarmos

Este método, principalmente em rochas metamórficas devido à não homogeneidade da razão inicial e também devido a erros experimentais, é a de encontrar a melhor reta que ajuste aos diversos pontos, e com isso também a melhor razão extrapolada para $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$. Este problema pode ser resolvido empregando-se o método usual dos mínimos quadrados para se achar a melhor reta. A obtenção dos dados de uma isocrona por este método, no entanto, é muito trabalhosa, mas os cálculos são extremamente facilitados com o emprêgo de um computador eletrônico. Alguns dados obtidos e apresentados a seguir, foram calculados usando-se o computador do C.C.N. da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo em linguagem Fortran IV. As fórmulas utilizadas por nós e extraídas de Youden (1951) e extensivamente empregadas por Shields (1963) em Fortran II, foram as seguintes:

$$\tan \alpha = \text{INC} = n \sum_{xy} - \sum_x \sum_y / n \sum_{x^2} - (\sum_x)^2$$

$$R_o = \text{INTERSEÇÃO} = \sum y/n - \text{INC} \cdot x/n$$

$$\text{Desvio padrão da INC} = \sigma_{\text{INC}} = \sqrt{\sum_{x^2} - nx^{-2}}$$

$$\text{Desvio padrão da INTERS (} R_y_o \text{)} = \sigma_{R_y_o} = \sqrt{\sum_{x^2} / n \cdot \sum_{x^2} - (\sum_x)^2} \cdot \sigma_i$$

$$\text{onde } \sigma_i = \sqrt{\frac{n \sum_{y^2} - (\sum_y)^2}{n} - \frac{n(n \sum_{xy} - \sum_x \sum_y)^2}{n \sum_{x^2} - (\sum_x)^2}}$$

B - Método Isocrônico Aplicado a Folhelhos do Grupo Bambui

Cinco dos seis dados que constam da Tabela 7, já foram apresentados por Amaral e Kawashita (1967). Os dados constam do Gráfico 5.

C - Alguns Resultados Obtidos em Rochas Metamórficas

Sr⁸⁷/Sr⁸⁶

$$T_{50} \lambda = 1,39 \cdot 10^{-11} \text{ anos}^{-1}$$

$$T_{47} \lambda = 1,47 \cdot 10^{-11} \text{ anos}^{-1}$$

A-5 A-6

A-4

50

100

150

Rb⁸⁷/Sr⁸⁶

✓

$$T_{50} = 598 \pm 22(3,7\%) \text{ m. a.}$$

$$T_{47} = 565 \pm 21(3,7\%) \text{ m. a.}$$

$$(Sr^{87}/Sr^{86})_{\text{inicial}} = 0,841 \pm 0,027(3,2\%)$$

Gráfico 5 - Folhelhos do Grupo Bambui

Sr⁸⁷/Sr⁸⁶

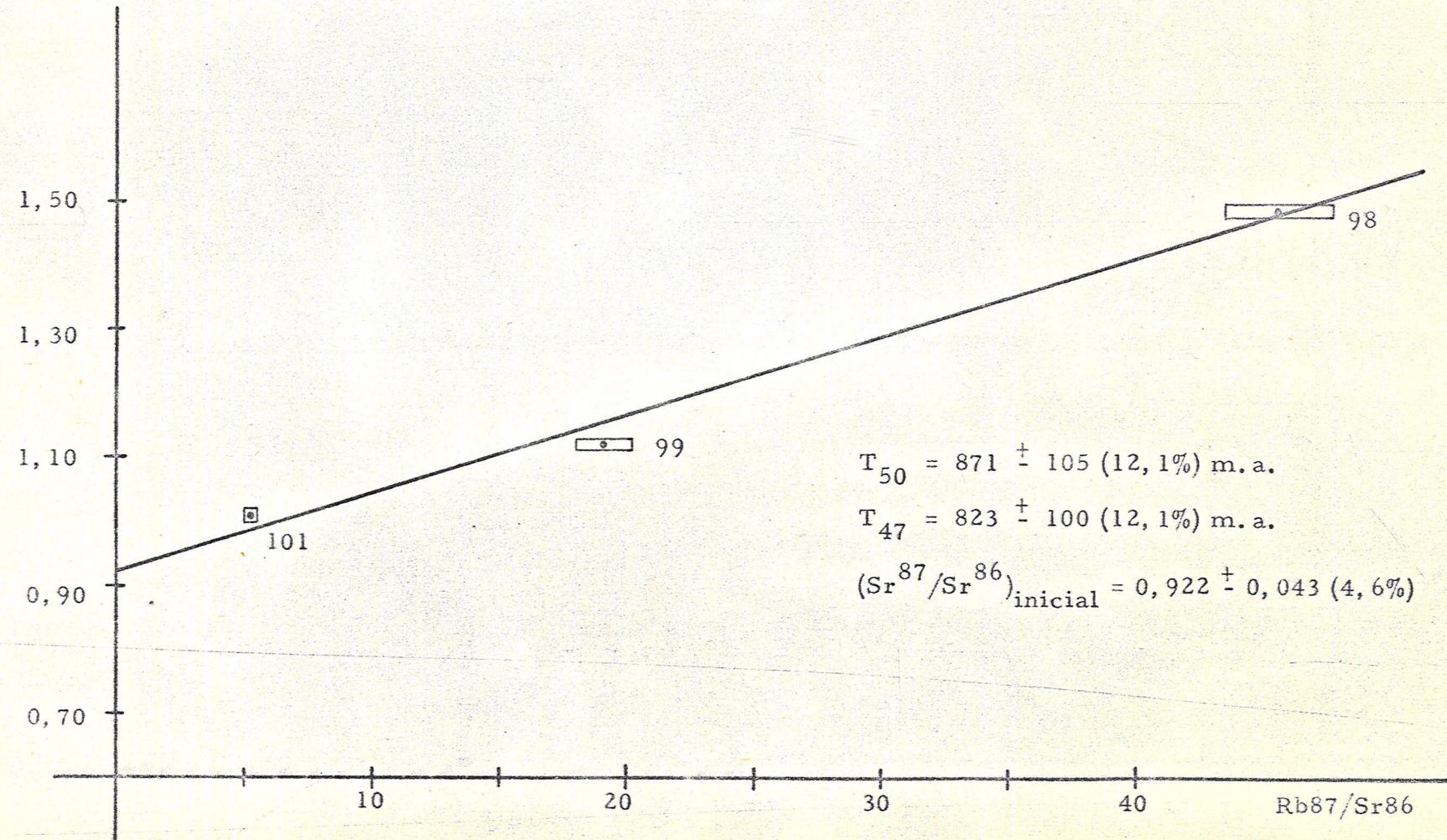


Gráfico 6 - Ardósias do Grupo Canastras

TABELA 7

| Nº Campo | Nº Lab. | Sr normal ppm | Rb ppm | $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_{\text{calc.}}$ | $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$ |
|----------|----------|------------------|-----------|--|---------------------------------|
| A-1 | SPR-074 | 17,60 | 139 | 1,025 | 22,8 |
| A-3 | SPR-076R | 2,60 | 145 | 2,17 | 162 |
| A-4 | SPR-083 | 37,20 | 120 | 0,876 | 9,3 |
| A-5 | SPR-095 | 4,59 | 120 | 1,39 | 6,0 |
| A-6 | SPR-097 | 7,14 | 96 | 1,44 | 68,0 |
| A-7 | SPR-096 | 4,85 | 167 | 1,66 | 99,4 |

C - 1 - Ardósias do Grupo Canastra

Ná tabela 8 constam resultados analíticos de 3 amostras de ardósia, pertencentes ao Grupo Canastra (Gilberto Amaral, informações verbais) coletadas na região de Vazante, próximas ao contato tectônico com o Grupo Bambui. Devido ao pequeno número de dados, a idade e a razão $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ são bastante imprecisas, respectivamente em 12,1% e 4,68%. De qualquer forma, a idade obtida é superior à do Bambui, o que estaria em concordância com a posição estratigráfica. De duas idades K/Ar, obtidas em 2 amostras, resultaram uma idade média de 750 m.a. Este resultado que pode ser atribuído como sendo a idade do último metamorfismo ou a época de diagênese também é superior às idades K/Ar obtidas em folhelhos do Grupo Bambui (Gilberto Amaral, informação verbal). Em 5 determinações nêste último Grupo, a média obtida foi de 686 m.a., uma idade superior à obtida pelo método isocrônico, mas perfeitamente explicável, pois tratando-se de folhelho não metamorfitizado, certamente uma parcela de argônio radiogênico herdado da componente detritica, acha-se presente.

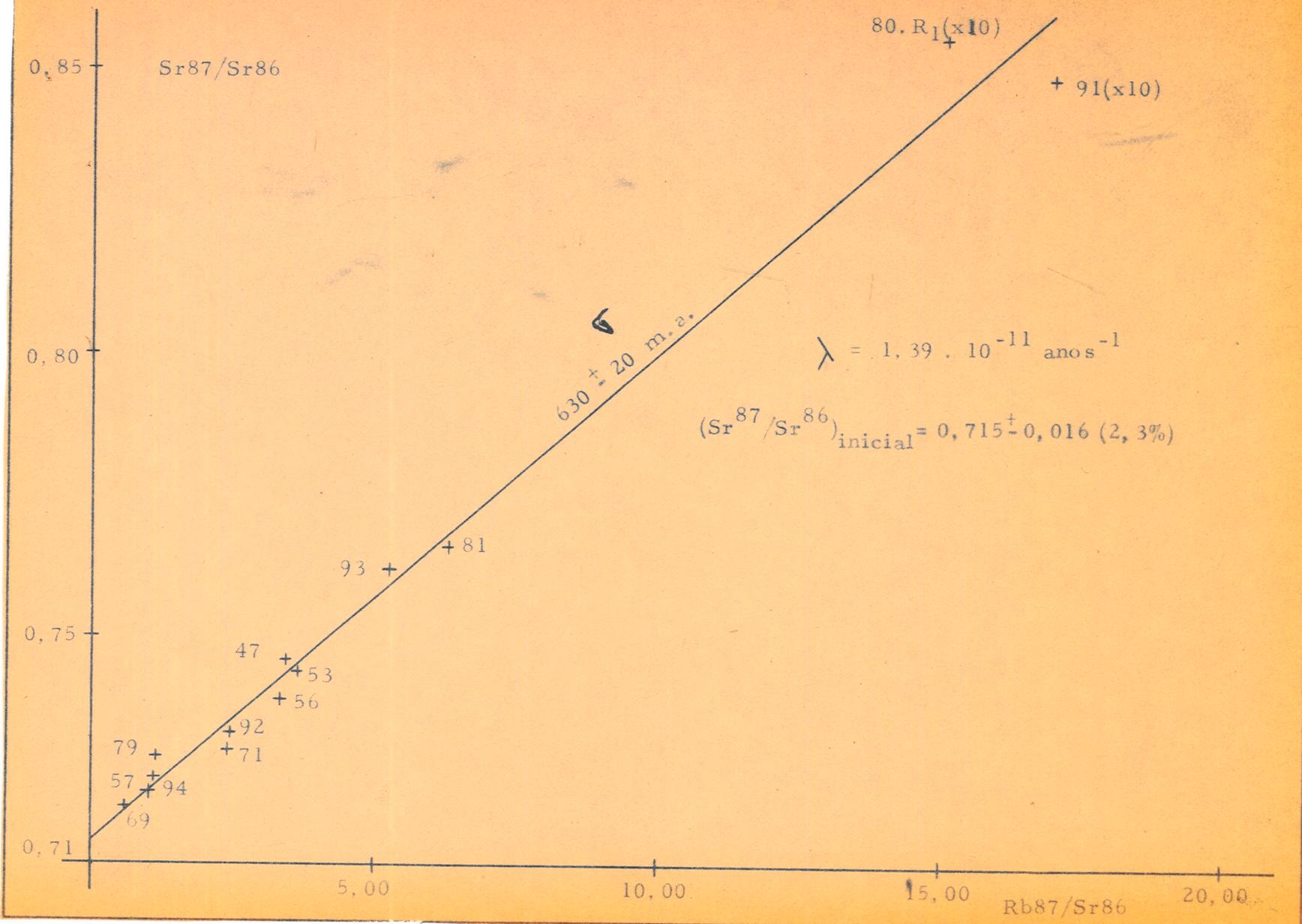
TABELA 8

| Nº Campo | Nº Lab. | Sr normal ppm | Rb ppm | $(\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86})_{\text{calc.}}$ | $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$ |
|----------|---------|------------------|-----------|--|---------------------------------|
| 6 topo A | SPR-101 | 26,17 | 47,9 | $1,009 \pm 0,004$ | $5030 \pm 0,30$ |
| 6 meio A | SPR-099 | 17,56 | 115,0 | $1,120 \pm 0,013$ | $19,1 \pm 1,0$ |
| 6 base B | SPR-098 | 8,32 | 128,0 | $1,488 \pm 0,010$ | $45,5 \pm 2,3$ |

C - 2 - Gnaiss do litoral do Estado de São Paulo

A fim de fornecer um subsídio a um programa, já em desenvolvimento e visando estabelecimento de uma estratigrafia

Gráfico 7 - Gnaisses do litoral norte do Estado de São Paulo



nas rochas metamórficas da Serra do Mar, 13 amostras (Tabela 9) próximas ou do litoral-Norte do Estado de São Paulo, foram analisadas, em rochas totais, para obtenção de idades absolutas. Apenas duas rochas, Ca 14A e Ca 16B, forneceram razões isotópicas favoráveis para o estabelecimento de idades isotópicas Rb/Sr, cuja média é 635 milhões de anos.

TABELA 9

| Nº Campo | Nº Lab. | Rb ppm | Sr ppm | Rb^{87}/Sr^{86} | Sr^{87}/Sr^{86} |
|----------|---------|-----------|-----------|-------------------|-------------------|
| CA-02A | SPR-92 | 393 | 462 | 2,46 | 0,733 |
| CA-02D | SPR-93 | 257 | 143 | 5,25 | 0,762 |
| CA-02E | SPR-94 | 260 | 684 | 1,13 | 0,725 |
| CA-02F | SPR-79 | 2260 | 570 | 1,15 | 0,729 |
| CA-04 | SPR-47 | 249 | 209 | 3,44 | 0,746 |
| CA-08A | SPR-69 | 60 | 289 | 0,60 | 0,720 |
| CA-14A | SPR-80 | 168 | 311 | 151 | 2,17 |
| CA-14C | SPR-56 | 165 | 144 | 3,34 | 0,739 |
| CA-16A | SPR-81 | 85 | 38,2 | 6,30 | 0,766 |
| CA-16B | SPR-91 | 162 | 2,65 | 1,70 | 2,09 |
| CA-21A | SPR-53 | 136 | 107 | 3,67 | 0,744 |
| CA-21B | SPR-71 | 145 | 174 | 2,41 | 0,730 |
| CA-24 | SPR-57 | 122 | 349 | 1,01 | 0,723 |

As demais amostras, devido ao alto teor de Sr comum, não puderam ter suas idades calculadas com precisão. No entanto, seus dados, conforme o Gráfico 7, se situam próximos da linha isócrona de referência de 630 m. a., estando excluída a hipótese de serem muito mais antigas.

Quatro dados (Amostra CA-02) da Tabela 9, serviram para a construção de linha isócrona do Gráfico 8. São de amostras diferentes dum mesmo corte de estrada, no Km 155 da Rodovia São Paulo-Caraguatatuba. A idade isocrônica obtida (637 m. a.) é altamente concordante com a obtida para as 2 amostras favoráveis já efetuadas (635 m. a.). Além disso, a razão inicial obtida é bem mais precisa (0,3%) do que a obtida pela isócrona de referência (2,3%). Isto pode ser justificado pelo fato de que na isócrona de referência participam 2 rochas de diferentes unidades petrográficas. A geologia da área e a petrografia de todas estas rochas estão sendo feitas pelos Profs. Drs. Viktor Leinz e Ruy Ozório de Freitas respectivamente.

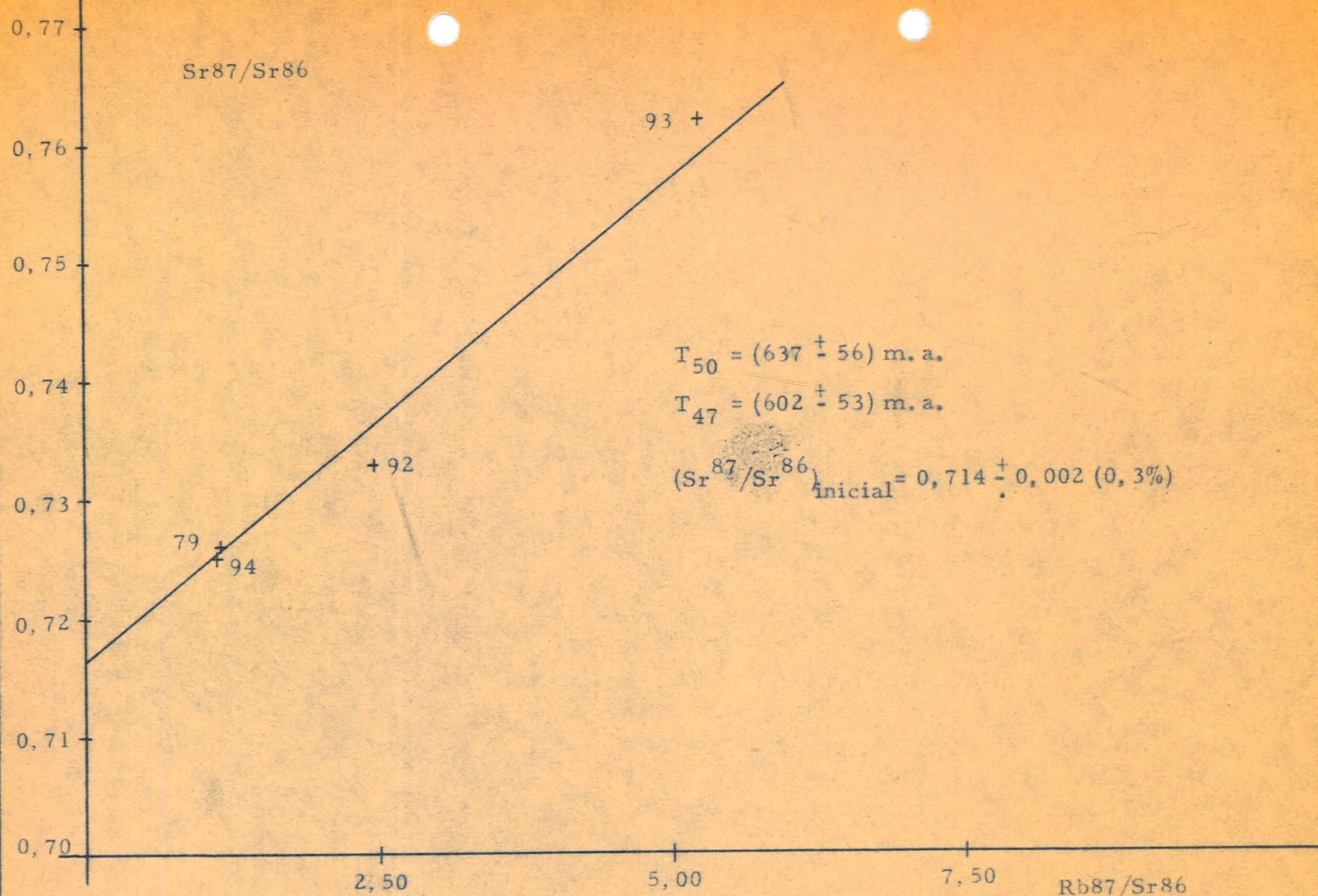


Gráfico 8 - Isócrona do gnaisse granítico Ca-02

C - 3 - Migmatito dos arredores de Quixadá e Banabuiu

Para o primeiro estudo levado à efeito por meio do espectrômetro MS-2 foram analisadas rochas da região de Quixadá (rocha Q1 e P. V.) e vizinhanças da Vila de Banabuiu (rocha Ba), Estado do Ceará. Algumas das análises constantes da Tabela 10, foram efetuadas por Homero Lenz Cesar, enquanto os aspectos geológicos e petrológicos (excetuadas as amostras PV-35, PV-36 e PV-37, coletadas por Paul Vandores), foram extensamente estudadas por Gerhard O. Schrader, ambos da Escola de Engenharia da Universidade do Ceará.

TABELA 10

| Nº Lab. | Nº Campo | Rb ppm | Sr ppm | Rb ⁸⁷ /Sr ⁸⁶ | Sr ⁸⁷ /Sr ⁸⁶ |
|---------|----------|-----------|-----------|------------------------------------|------------------------------------|
| SPR-3 | Q 1 | 90 | 1530 | 0,175 | 0,708 |
| SPR-51 | PV-36 | 72,50 | 1800 | 0,116 | 0,709 |
| SPR-78 | PV-35 | 212 | 734 | 0,840 | 0,714 |
| SPR-77 | PV-37 | 162 | 241 | 1,940 | 0,721 |
| SPR-32 | Ba 1 | 7,30 | 473 | 0,045 | 0,709 |
| SPR-72 | Ba 4 | 229 | 234 | 2,83 | 0,796 |
| SPR-25 | Ba 5 | 164 | 228 | 2,09 | 0,768 |

Resultados bastante coerentes em torno de 500 m. a., foram obtidos por H. Cesar e Gerhard Schrader (resultados inéditos) tanto em rocha de **Banabuiu(Ba)**, como de Quixadá, pelo método K/Ar. Todavia, surpreendentemente, essas rochas apresentam idades Rb/Sr diferentes, em rochas totais. Os pontos se distribuem em torno de duas isócronas de referência; as amostras de Quixadá em torno de 500 m. a. (em concordância com resultados K/Ar, com razão inicial igual a $0,7076 \pm 0,0006$) e as de Banabuiu em torno de 2.180 m. a. com razão inicial igual a $0,707 \pm 0,004$. Estes resultados poderiam indicar algum evento térmico de grande intensidade há cerca de 500 m. a. nas rochas de Banabuiu, o que, o que fez perder todo o Ar radiogênico nesta época.

C - 4 - Isócrona de referência de rochas dos arredores de São Paulo

Os dados que serviram para a construção do Gráfico 10, já foram apresentados por Coutinho (1968). Todas as amostras, com exceção da SPR-108, um granito da região de Mauá, são

Sr⁸⁷/Sr⁸⁶

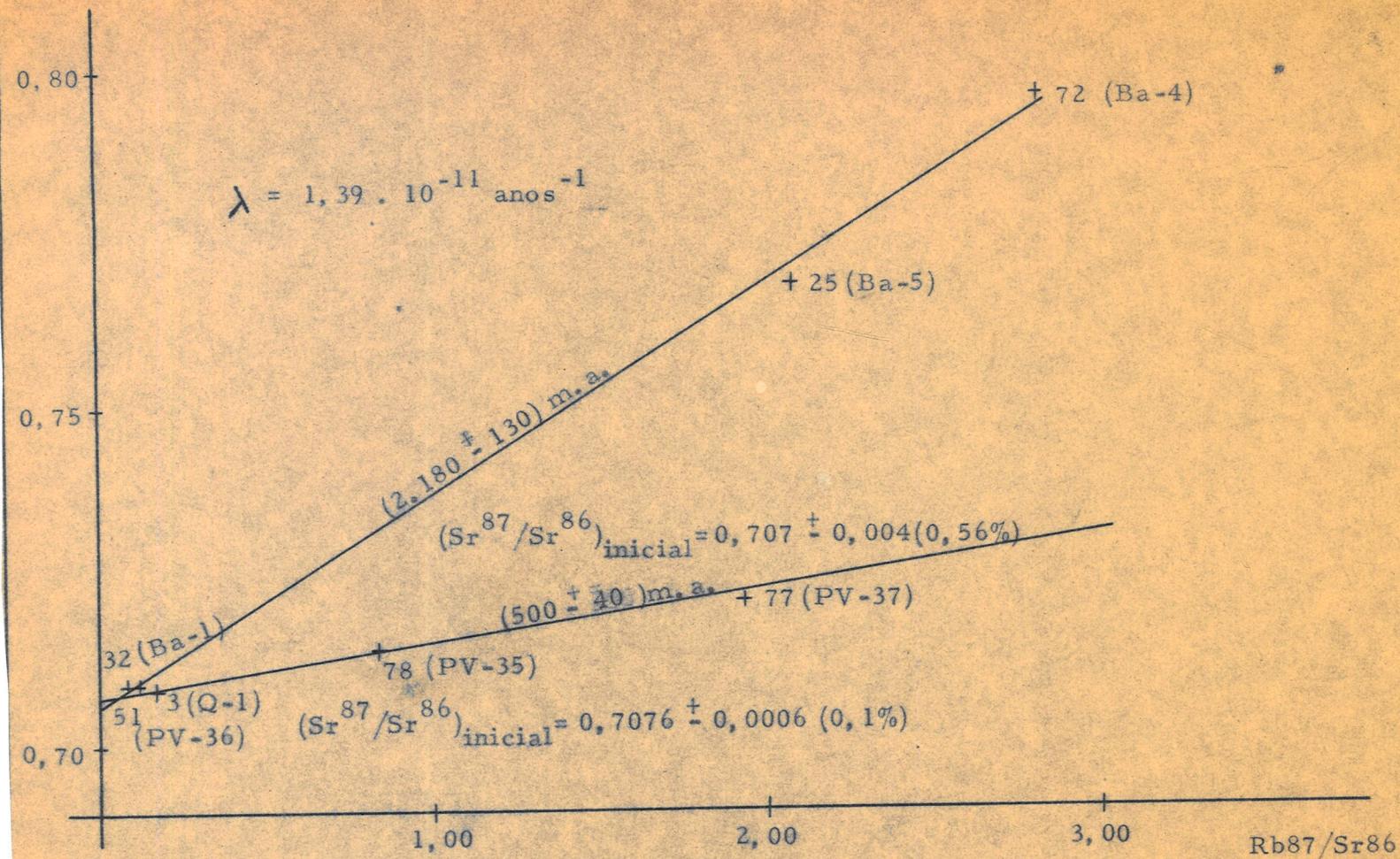
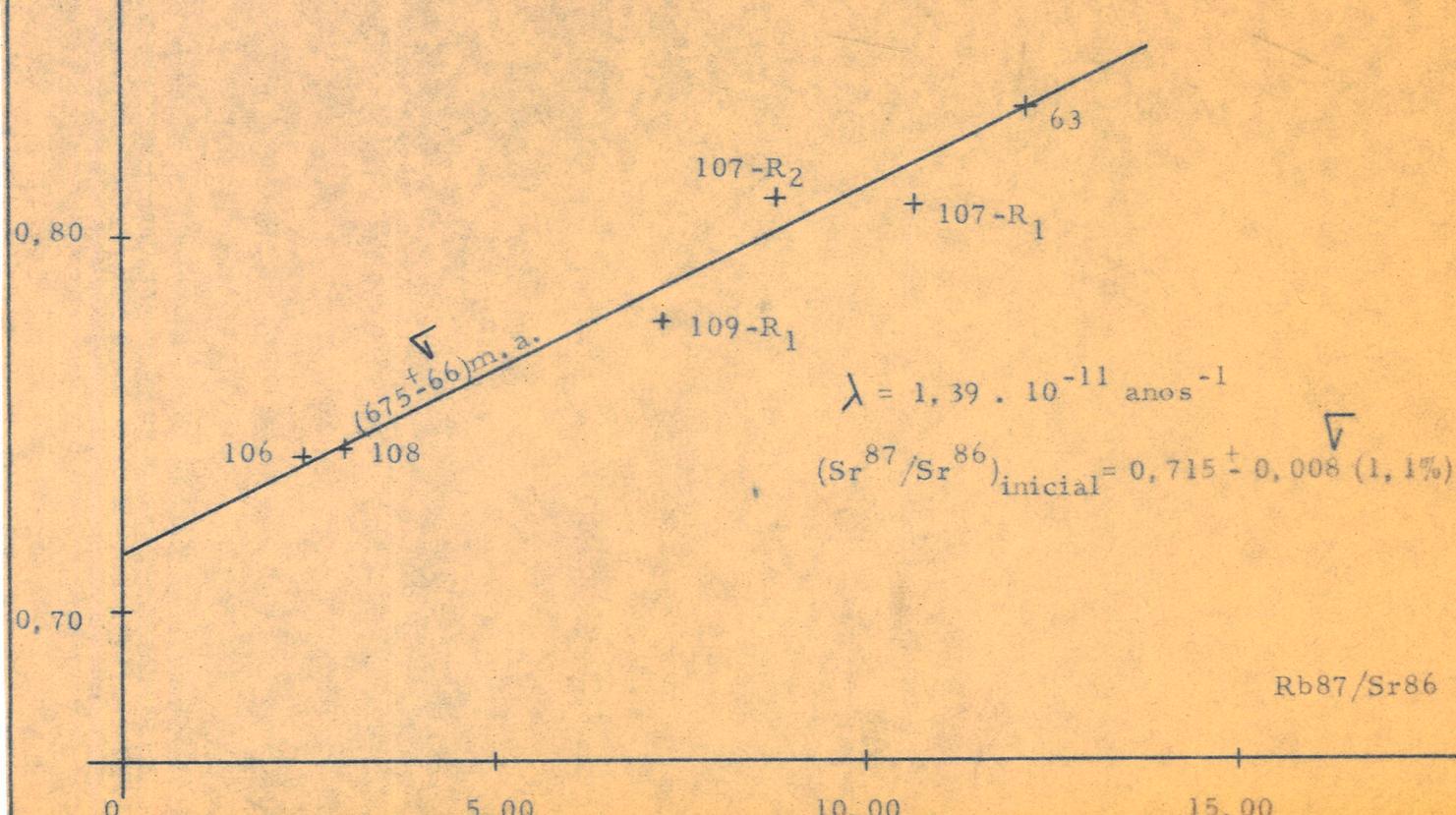


Gráfico 9 - Isócrona dos migmatitos de Quixadá e Bananuiú, Ce

Sr⁸⁷/Sr⁸⁶

Gráfico 10 - Isócrona de referência de rochas dos arredores da Capital de São Paulo



gnaisses graníticos dos arredores da Capital de São Paulo.

Conforme discutido por aquele autor, todos os dados fornecem pontos em torno de uma linha isócrona de 680 m. a. ($\lambda = 1,39 \cdot 10^{-11} \text{ anos}^{-1}$) os dados submetidos ao tratamento estatístico, para melhor estimação dos parâmetros, aparecem no próprio gráfico. Por serem rochas de diferentes unidades litológicas, há uma relativa dispersão dos pontos em torno de uma isócrona de referência de 675 m. a. ($\pm 66 \text{ m. a.}$) pela mesma razão há uma grande imprecisão (1,1%, pelo critério $\bar{\sigma}$) na razão inicial obtida, que foi de $0,715 \pm 0,008$ (1,1%).

D - Método Isocrônico Aplicado à Rochas Igneas

D - 1 - Isócrona de referência de rochas ígneas do Cabo de Santo Agostinho

Dez rochas ígneas diversas, do Cabo de Santo Agostinho, compreendendo diorito (d), traquito (tr), granito (gr), ignimbrito (ig) e riolito (r), estudadas e coletadas por Paul Vandoros, foram analisadas pelo método Rb/Sr com objetivo de obter elementos esclarecedores da gênese destas rochas. Embora a maioria delas tivesse sua idade isotópica Rb/Sr determinada, devido à baixíssima quantidade de Sr normal, os dados obtidos (Tabela II) foram submetidos a estudo pela técnica isocrônica, com o objetivo de determinar a razão inicial média destas rochas. O valor obtido para a mesma foi de $0,714 \pm 0,006$ (0,85%). Uma imprecisão relativamente alta para esta razão, provavelmente por se tratar de rochas de diferentes tipos, não nos permite inferir com segurança se elas derivaram de material granítico primário (razão 0,706 a 0,710) ou se foram formadas por fusão total ou parcial do material crustal (quando maior de 0,710). Maior número de dados poderão possivelmente esclarecer a questão (Tabela II na página seguinte).

D - 2 - Isócrona de referência de granitos de Morretes e Antonina, PR

Alguns dados usados para obtenção da isócrona do Gráfico 12 foram apresentados por Cordani e Kawashita (1967) e constam da Tabela 12. A idade obtida pela técnica isocrônica, é de $555 \pm 10 \text{ m. a.}$, um pouco menor que algumas idades aparentes K/Ar, de cerca de 600 m. a., obtidas em alguns minerais, como anfibólios, dessas regiões. Esta pequena diferença, embora possa estar dentro do erro analítico entre os dois métodos, pode ser provisoriamente explicada atribuindo-se caráter pós-tectônico aos granitos analisados, visto que

Sr⁸⁷/Sr⁸⁶

1, 30

1, 20

1, 10

1, 00

0, 90

0, 80

0, 70

0, 60

Gráfico 11 - Rochas ígneas do Cabo Santo Agostinho, Pe

120
103
104
105
119
118

85
121

42
42-R₁
84

$$T_{50} = 101,2 \pm 2,3 (2,3\%) \text{ m. a.}$$

$$T_{47} = 95,7 \pm 2,2 (2,3\%) \text{ m. a.}$$

$$(Sr^{87}/Sr^{86})_{\text{inicial}} = 0,714 \pm 0,006 (0,84\%)$$

Rb⁸⁷/Sr⁸⁶

0

100, 00

200, 00

300, 00

400, 00

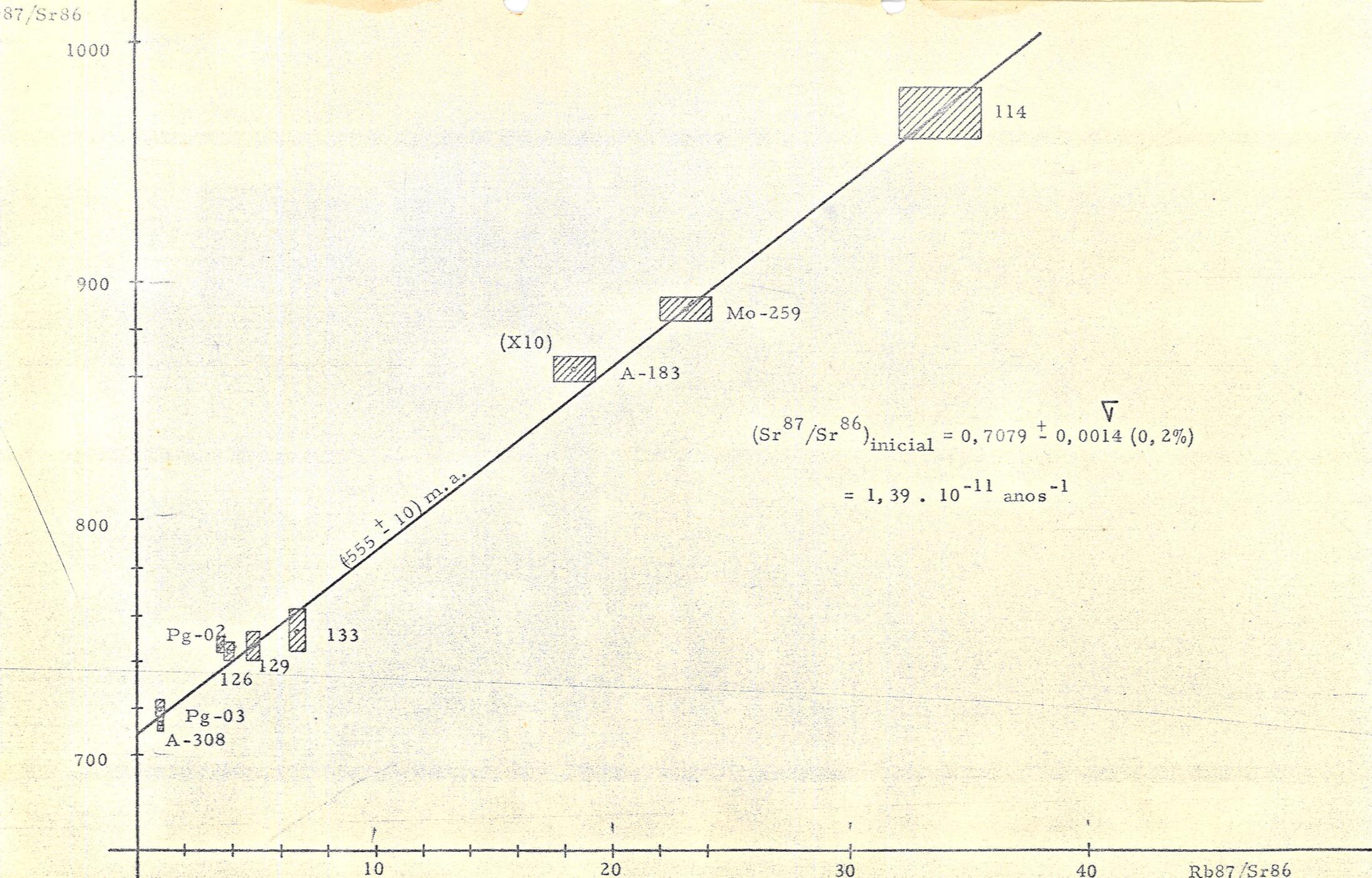


Gráfico 12 - Isocrona de referência de granitos de Antonina e Morretes, PR

isócronas de referência de gnaisses na faixa orogênica Paraíba dão em geral idades superiores a 600 m. a.

A razão inicial destas amostras, foi de 0,7078 \pm 0,0014 valor típico para rochas ígneas.

TABELA 11.

| Nº Lab. | Rb ppm | Sr ppm | Rb^{87}/Sr^{87} | Sr^{87}/Sr^{86} | Idade m. a. |
|----------------------|-----------|-----------|-------------------|-------------------|--------------|
| SPR-30 | 293 | 3,02 | 281 | 1,116 | 99,0 \pm 6 |
| SPR-30 _{R1} | 287 | 2,81 | 296 | 1,149 | 101 \pm 8 |
| SPR-42 | 177 | 2,51 | 205 | 1,017 | 103 \pm 12 |
| SPR-42 _{R1} | 163 | 2,38 | 199 | 1,006 | 102 \pm 15 |
| SPR-84 | 210 | 31,90 | 198 | 0,994 | 98 \pm 8 |
| SPR-85 | 183 | 4,37 | 121 | 0,883 | 98 \pm 9 |
| SPR-86 | 208 | 1,62 | 370 | 1,200 | 90 \pm 6 |
| SPR-102 | 406 | 44,30 | 26,5 | 0,752 | 113 \pm 30 |
| SPR-103 | 140 | 34,00 | 12,0 | 0,724 | 91 \pm 90 |
| SPR-118 | 226 | 24,10 | 27,0 | 0,753 | 113 \pm 25 |
| SPR-119 | 177 | 420,00 | 1,22 | 0,710 | - - - - - |
| SPR-120 | 145 | 17,10 | 24,7 | 0,740 | 88 \pm 34 |
| SPR-121 | 168 | 4,71 | 103 | 0,861 | 109 \pm 11 |

Valores admitidos (Sr^{87}/Sr^{86})_{inicial} = 0,708
 $= 1,47 \cdot 10^{-11} \text{ anos}^{-1}$

TABELA 12

| Nº Lab. | Nº Campo | Rb ppm | Sr ppm | Rb^{87}/Sr^{86} | Sr^{87}/Sr^{86} |
|---------|----------|-----------|-----------|-------------------|-------------------|
| SPR-114 | MO 257 | 202 | 17,30 | 33,8 | 0,970 |
| SPR-126 | A 469 | 182 | 132 | 3,99 | 0,742 |
| SPR-127 | MØ 259 | 261 | 32,9 | 23,2 | 0,888 |
| SPR-129 | A 294 b | 182 | 108 | 4,88 | 0,747 |
| SPR-133 | MO 159 | 238 | 93,2 | 7,38 | 0,760 |

D - 3 - Isócrona de referência de três quartzo-pórfiros da região de Castro e Pirai do Sul.

A idade geológica para as eruptivas ácidas de Castro e Pirai do Sul, desde o trabalho de Leinz (1936) aos mais recentes (Guimarães, 1964; Trein e Fuck, 1967; Ferreira e Gonzales, 1967), tem

$\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$

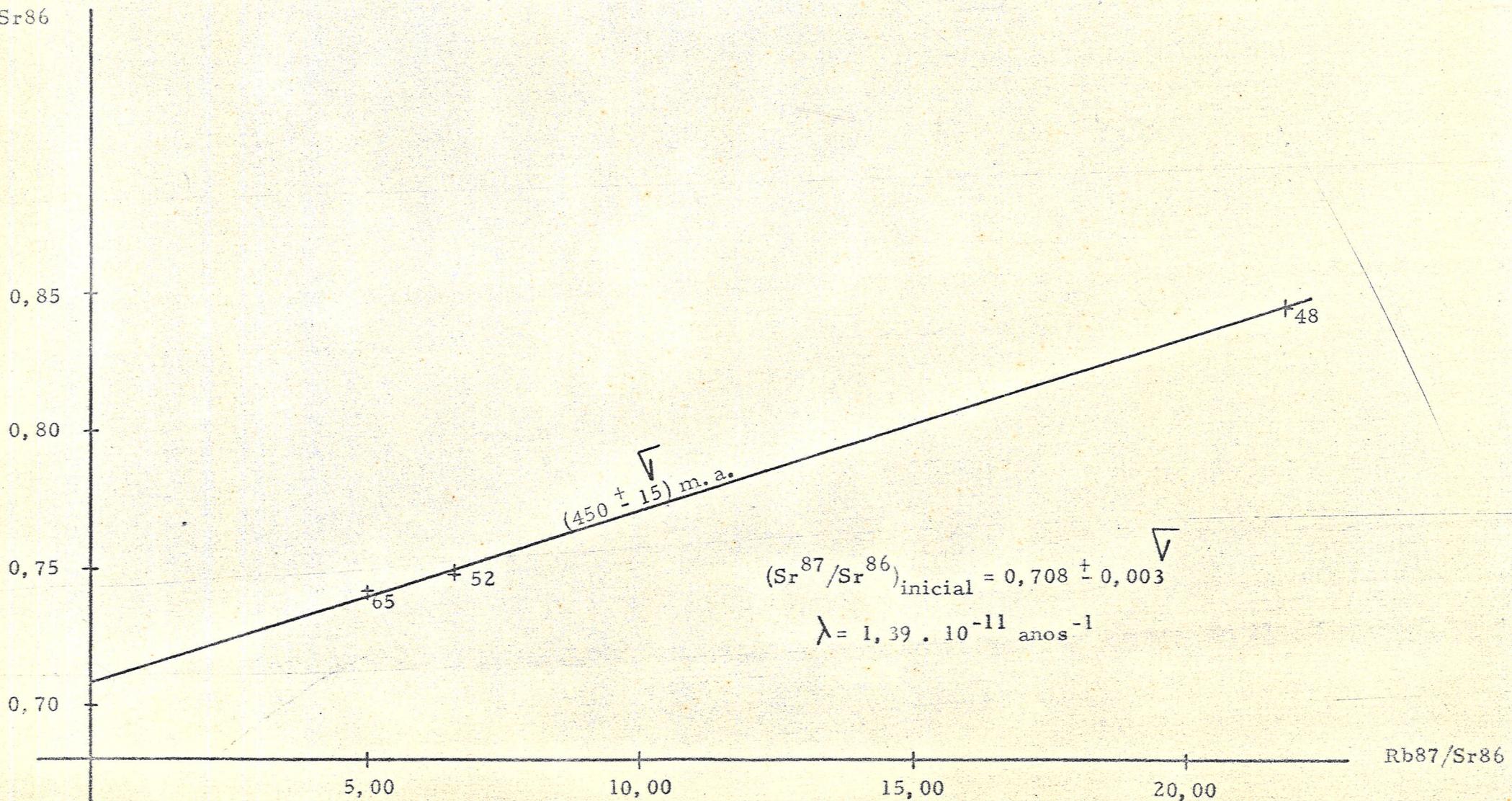


Gráfico 13 - Isócrona de referência de Qz-pórfiros de Castro e Piraí do Sul, PR

sido limitada entre os diastrofismos Tacônico e Caledoniano.

No entanto, de três determinações K/Ar efetuadas por Bruno Minioli (informação verbal) em amostras dessas regiões, resultaram, idades aparentes que as colocam no Jurássico. Tais idades foram influenciadas por diques de diabásio que nelas se intrometeram.

Estas amostras analisadas para Rb e Sr (Tabela 13) e submetidas à técnica isocrônica fornecem a idade de 450 m. a. para

$\lambda = 1,39 \cdot 10^{-11}$ anos⁻¹, que parece ser compável com a situação geológica local.

A razão inicial obtida foi de $0,708 \pm 0,003$ valor típico de material granítico primário.

TABELA 13

| Nº Lab. | Nº Campo | Rb ppm | Sr ppm | Rb ⁸⁷ /Sr ⁸⁶ | Sr ⁸⁷ /Sr ⁸⁶ |
|---------|-----------------|-----------|-----------|------------------------------------|------------------------------------|
| SPR 48 | VL-Castro A | 195 | 25,6 | 21,8 | 0,846 |
| SPR 65 | VL-Castro B | 87,5 | 50,0 | 5,05 | 0,742 |
| SPR 52 | VL-Castro-Piraí | 103 | 43,8 | 6,62 | 0,748 |

VII - CONCLUSÕES

1 - A característica mais importante do aparelho descrito, é a intercambiabilidade com os circuitos eletrônicos empregados no espectrômetro de fonte gasosa do Centro de Pesquisas Geocronológicas, com exceção da fonte de alimentação dos filamentos. Esta particularidade é bastante atraente, em caso de se dispor de um espectrômetro tipo Reynolds (1956) para análises de gases, de a carga de análises Rb-Sr ser pequena e de o custo instrumental precisar ser o mínimo.

2 - Em circunstâncias favoráveis, um número máximo de três análises completas Rb-Sr podem ser feitas semanalmente.

3 - A resolução do aparelho é plenamente satisfatória para análises Rb-Sr, e as razões isotópicas obtidas sem os recursos de expansão de escalas permitem uma precisão da ordem de 0,25%. O emprêgo do circuito de escala espandida, possibilitará estudos mais precisos de caráter petrogenético, como, por exemplo, distinção entre carbonatitos e calcários (Powell et al., 1962), relações de comagmatismo entre rochas ígneas diferenciadas, origem de rochas alcalinas (Fau-

re, 1963), etc.

4. Determinações analíticas com erros médios da ordem de 1,5% são obtidas para Rb e Sr desde que o traçamento seja adequado. Um erro maior, da ordem de 3,5%, no entanto, é obtido nas análises do potássio.

5 - Algumas conclusões podem ser tiradas a partir dos resultados obtidos com o MS-2, usando-se o método isocrônico. Dados tão precisos quanto, 1,7% (critério 1 G) podem ser obtidos em amostras favoráveis (Morretes e Antonina). Mesmo em amostras bastante desfavoráveis, sobretudo metamórficas, a precisão é ainda em média melhor que 10%. No caso das rochas ígneas, devido à maior homogeneidade das amostras, e portanto u'a melhor disposição dos pontos no gráfico, a precisão analítica na idade é da ordem de 2,5%. Da mesma forma, a razão inicial determinada nas rochas ígneas tem um erro médio melhor do que as obtidas em metamórficas, respectivamente de 0,5% e 1,1%.

Nenhuma conclusão definitiva pode ser tirada na datação de rochas sedimentares em vista de o método ter sido aplicado sómente para folhelhos do Grupo Bambuí.

6 - Finalmente, como sugestão, alguns refinamentos podem ser introduzidos no MS-2, como flange na parte coletora de íons, semelhante à existente na de acesso à fonte iônica, bem como adaptação de uma bomba Vac-Ion e sistema de filamento múltiplo.

VIII - RESUMO

Um espectrômetro de massa de fonte sólida, de alta sensibilidade e construído de vidro Pyrex é descrito com detalhe. Um sistema de vácuo convencional, constituído de uma bomba mecânica e uma bomba de difusão de mercúrio de duplo estágio, possibilita obter-se, após cerca de 6 horas de contínuo bombeamento, pressão adequada para início de análise de materiais sólidos pela técnica de ionização térmica. Por esta técnica, quantidades tão pequenas quanto alguns micromicrogramas de potássio ou rubídio podem ser analisadas, enquanto que para estrôncio, quantidades tão pequenas quanto 0,1 μg podem ser dosadas. É apresentada também a precisão média obtida na análise desses elementos, bem como a precisão na medida das razões isotópicas.

Finalmente, uma série de resultados obtidos em diferentes tipos de rochas empregando-se tal aparelho, é submetida a estudos estatísticos para melhor aquilatar o comportamento do mesmo.

IX - BIBLIOGRAFIA

- ALDRICH, L. T., DAVIS, G. L., TILTON, G. R., and WETHERILL, G. W. - 1956 - Radioactive ages of mineral from Brown Derby Mine and the Quartz Creek granite near Gunnison, Colorado - Jour. Geophysical Research, v. 61 (2), 215-232.
- AMARAL, G. e KAWASHITA, K. - 1967 - Determinação da idade do Grupo VBambui pelo método Rb-Sr - Anais do XXI Congresso Brasileiro de Geologia, 214-217.
- COMPSTON, W. and JEFFERY, P. M. - 1961 - Metamorphic Chronology by the Rubidium-Strontium method - Annals of N. Y. Acad. Sci., 91, 185-191.
- CORDANI, U. e KAWASHITA, K. - 1968 - Estudo geocronológico preliminar da região de Antonina, Pr - Publicado no resumo das comunicações do XXII Congresso Brasileiro de Geologia - Belo Horizonte, MG, p. 85.
- FAIRBAIN, H. W., HURLEY, P. M. and PINSON, W. H. - 1963 - Progress Report on Inicial Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ in Igneous Rocks - MIT Progress Report, 133-134.
- FERREIRA, C. S. e GONZALEZ, B. B. - 1967 - Notas sobre o quartzo-pórfiro de Castro, Pr - Bol. da Soc. Bras. de Geologia - v. 16(2) 5-12.
- GUIMARÃES, D. - 1964 - Geologia do Brasil - Memória nº 1 do DNPM, 674 pp.
- HURLEY, P. M. - 1963 - Interlaboratory Comparison of Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ in Eimer and Amend Standard and General Improvement in Precision - MIT Progress Report, pp 161.
- INGHRAM, M. G. - 1954 - Stable Isotope dilution as an Analytical tool - Annual Review of Nuclear Science, n. 4, 81-91.
- INGHRAM, M. G. and HAYDEN, R. J. - 1954 - A Handbook on mass Spectroscopy, p. 311 - Nat. Acad. Sci., Nat. Res. Council Publ.
- LEINZ, V. - 1936 - Os Porphyros de Castro - An. Acad. Bras. de Cien., Tomo VIII, n. 4, 305-310.
- NICOLAYSEN, L. O. - 1961 - Graphyc interpretation of discordant age measurements on metamorphyc rocks - Annals of the N. Y. Acad. Sci., 91, pp 198-206.
- NIER, A. O. - 1950 - Physical Rev. 77, p 789.
- PALMER, J. L., HURLEY, P. M. and FAIRBAIN, H. W. - 1962 - Isotopic Composition of Strontium in Carbonatites-Nature, v. 196, n. 4859, pp 1085-1086.

- PALMER, G. H. - 1959 - High sensitivity solid source mass spectrometry - Advances in Mass Spectrometry, Edited by Waldron, Y. D., Perg. Press, pp 89-102.
- REYNOLDS, J. H. - 1956 - High sensitivity mass spectrometer for noble gas analysis - Rev. Sci. Instrum., v. 27, 928-934.
- SATO, S., HZUMI, S. and KAGAMI, H. - Variance in measurements of Rb and Sr Isotopic ratios of the same sample, and its effect to the age determinations (as to the Standard - Sample SG-1).
- SHIELDS, R. M. - 1963 - A computer Program to Calculate a Least Squares Isochron and Associated Errors - MIT Progress Report - 149-152.
- SHIELDS, W. R., GARNER, E. L., HEDGE, C. E. and GOLDICH, S. S. - 1963 - Survey of Rb⁸⁵/Rb⁸⁷ Ratios in Minerals - Jour. Geophysical Res. v. 68 (8), 2331-2334.
- TREIN, E. e FUCK, R. A. - 1967 - O Grupo Castro - Bol. Paranaense de Geociências n. 23 a 25.
- VIANNA COUTINHO, J. M. - 1968 - Petrologia do Pré-Cambriano em São Paulo - Tese para provimento de Cátedra (no prelo).
- YOUNDEN, W. J. - 1951 - Statistical methods for chemists; John Wiley and Sons, Inc., New York, 126 pp.

X - AGRADECIMENTOS

O Autor expressa sua profunda gratidão ao Prof. Dr. Viktor Leinz, pelo estímulo e orientação. Agradeço também à todas as pessoas, que de forma direta ou indireta, auxiliaram na realização desse trabalho.

A National Science Foundation se deve a aquisição do tubo principal e todo equipamento eletrônico auxiliar do MS-2; ao Conselho Nacional de Pesquisas se deve a instalação e manutenção dos mesmos; à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo se deve parcialmente a instalação e à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo se deve todo o material de consumo utilizado nas análises.

APÊNDICE I

DETERMINAÇÃO DE K:

Da equação básica

$$(1) \quad \left(\frac{K^{39}}{K^{41}} \right)_X = \frac{\frac{K^{39}}{T} + \frac{K^{39}}{N}}{\frac{K^{41}}{T} + \frac{K^{41}}{N}} \quad \text{podemos obter}$$

$$(2) \quad \frac{K^{41}}{N} = K^{41}_T \cdot r +$$

$$\text{onde } r = \frac{\left(\frac{K^{39}}{K^{41}} \right)_X - \left(\frac{K^{39}}{K^{41}} \right)_T}{\left(\frac{K^{39}}{K^{41}} \right)_N - \left(\frac{K^{39}}{K^{41}} \right)_X} = \frac{(39/41)_{X-T}}{(39/41)_{N-X}}$$

 $K^{41}_T = q_T^{41}$, quantidade de traçadores

 $q_T^{41} = \text{concentração de traçadores de } K^{41}$

$\text{e } K_{\text{total}} = \frac{K^{41}_N}{0,0691}$

DETERMINAÇÃO DE Rb:

De forma análoga podemos obter a expressão para determinação de rubídio, ou seja:

$$(3) \quad Rb_{\text{total}} = \frac{Rb^{87}_T \cdot r}{0,2785}$$

$\text{onde } r = \frac{\left(Rb^{85}/Rb^{87} \right)_X - \left(Rb^{85}/Rb^{87} \right)_T}{\left(Rb^{85}/Rb^{87} \right)_N - \left(Rb^{85}/Rb^{87} \right)_X} = \frac{(85/87)_{X-T}}{(85/87)_{N-X}}$

 $T = \text{traçador}$ $N = \text{normal}$ $X = \text{traçador + normal}$

APÊNDICE 2

Fórmulas utilizadas para cálculo do erro cometido na determinação do teor de Rb e K em função respectivamente de $(Rb^{85}/Rb^{87})_X$ e $(K^{39}/K^{41})_X$ para diferentes misturas com traçador combinado Rb-K.

a) Potássio:

Da fórmula (2) (apêndice 1), usando-se a teoria geral da propagação dos erros obtemos desvio padrão ($\sigma_{K^{41}}$) para o K^{41} :

$$\sigma_{K^{41}} = \left[(\sigma_{K_T}^{41})^2 \sigma_r^2 + \sigma_r^2 \cdot (\sigma_{K_T}^{41})^2 \right]^{1/2}$$

$$\sigma_n^2 = \frac{(39/41)^2_{A-T}}{(39/41)^2_{A-X}} \cdot \sigma_X^2 + \frac{\sigma_T^2}{(39/41)^2_{A-X}} + \frac{(39/41)^2_{A-T}}{(39/41)^2_{A-X}} \sigma_A^2$$

valores empregados para a obtenção do Gráfico 2:

$$(39/41)_A = 14,16 \pm 0,13 (0,92\%) \quad \text{média de 15 determinações}$$

$$\sigma_A = 0,13$$

$$(39/41)_T = 0,0346 \pm 0,010 (28\%) \quad \text{média de 8 determinações}$$

$$\sigma_T = 0,010$$

$$\sigma_X (\%) = 0,25\%$$

$$q_T^{41} = 2,004 \cdot 10^{-7}$$

$$\sigma_{q_T}^{41} = 0,065 \cdot 10^{-7}$$

APÊNDICE 3

a) Determinação de estrôncio normal (Sr_N^{84})

Considerando d como fator de discriminação para 2 diferenças de massa teremos:

$$(Sr^{84}/Sr^{88})_{\text{mistura}} = (Sr^{84}/Sr^{88})_m (1+2d) = (Sr_N^{84} + Sr_T^{84})/(Sr_N^{88} + Sr_T^{88})$$

$$(Sr^{86}/Sr^{88})_{\text{mistura}} = (Sr^{86}/Sr^{88})_m (1+d) = (Sr_N^{86} + Sr_T^{86})/(Sr_N^{88} + Sr_T^{88})$$

Destas 2 equações básicas obtemos:

$$\frac{Sr_N^{88}}{Sr_T^{88}} = \frac{Sr_T^{84}}{Sr_N^{84}} \cdot \frac{1 + (84/86)_m (88/84)_T^{-2} (84/86)_m (86/84)_T}{2 (84/86)_m (86/88)_N - (84/88)_N - (84/88)_m} = Sr_T^{84} \cdot r$$

$$\text{de onde obtemos (1)} \quad Sr_N^{88} = Sr_N^{84} \cdot r / 0,826$$

onde $(84/86)_m = (Sr^{84}/Sr^{86})$ medido por exemplo, e os demais sub-índices indicam razões isotópicas do Sr normal ou Sr traçador conforme seja N ou T.

b) Determinação do Sr^{87} radioativo

O teor de Sr^{87} radioativo pode ser obtido de

$$(2) \quad Sr_{\text{rad.}}^{87} = Sr_{\text{atual(total)}}^{87} - Sr_{\text{inicial}}^{87} = Sr_N^{84} \cdot 0,09863 \cdot$$

$$\cdot \left[(Sr^{87}/Sr^{86})_{\text{atual}} - (Sr^{87}/Sr^{86})_{\text{inicial}} \right]$$

c) Determinação $(Sr^{87}/Sr^{86})_{\text{atual}}$

$$1) \quad \text{Para amostra não traçada: } (Sr^{87}/Sr^{86})_{\text{atual}} = (Sr^{87}/Sr^{86})_x \cdot \left(1 - \frac{\epsilon}{2} \right) \quad (\text{normalizada})$$

$$\text{onde } d \text{ pode ser obtido de } (Sr^{86}/Sr^{88})_m / (Sr^{86}/Sr^{88})_N = 1 + \epsilon$$

$$\text{Em geral } (Sr^{86}/Sr^{88})_N = 0,1194 \quad (\text{Nier, 1938}).$$

continuação do Apêndice 3.

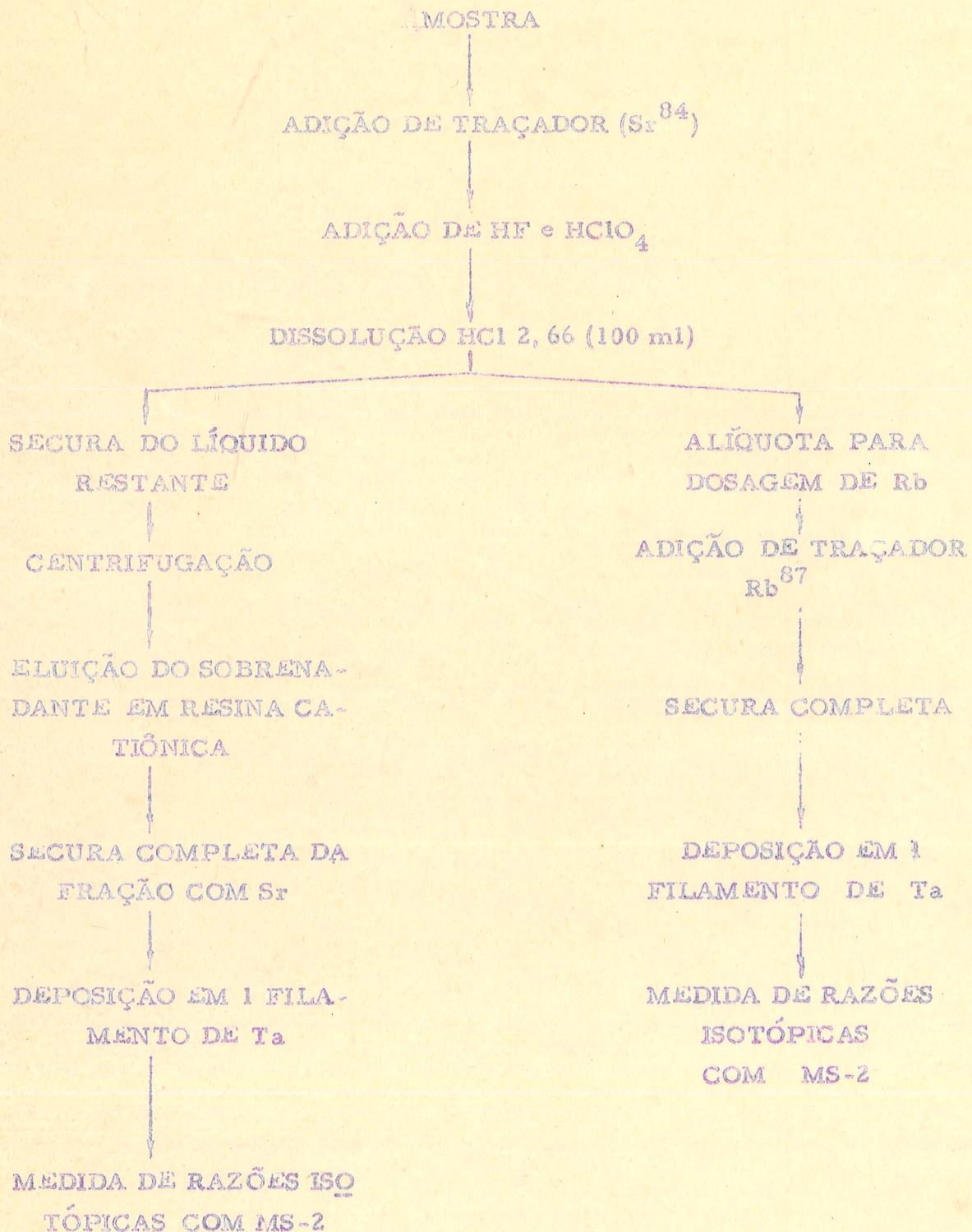
2) Para amostra traçada:

Com procedimento semelhante ao empregado para cálculo de Sr_N^{87} e levando em conta que

$$(Sr^{87}/Sr^{86})_{\text{atual}} = \frac{Sr^{87}_{\text{rad}} + Sr^{87}_N}{Sr^{86}_N} = y \quad \text{obtemos}$$

$$y = (87/86)_m \left[0,5 + \frac{(86/88)_m \cdot r + (86/84)_T + (86/88)_m (88/84)_T^{-2} (87/84)_T / (87/86)_N}{2 (86/88)_N \cdot r} \right]$$

APÊNDICE 4
ESQUEMA DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO Rb/Sr



7COMPILE PCRONO FORTAN CHARGE 2201 FILE CARDS=PCRONO FILE LINES=PCRONO
 ?DATA= PCRONO
 HOLL
 FILE 5=PCRONO
 FILE 6=PCRONO
 C CALCULO DA ISOCRONA POR MINIMOS QUADRADOS
 DIMENSION RY(50),RX(50),K(50),RB(50),SR(50),TITL(12),NOCAM(50),
 1NOCA(50)
 ALPHA TITL,NOCAM,NOCA
 10 READ(5,11) TITL,N
 11 FORMAT(12A6,14)
 IF(TITLE(1).EQ.'6H999999') STOP
 DO 1 I=1,N
 1 READ(5,2) K(I),RB(I),SR(I),RX(I),RY(I),NOCAM(I),NOCA(I)
 2 FORMAT(14,2F6.2,2F7.4,2A6)
 DC1=1.47E-5
 DC2=1.39E-5
 AN=N
 SOMY=0.
 SOMX=0.
 SPXY=0.
 QRY=0.
 QRX=0.
 DO 4 I=1,N
 SOMY=SOMY+RY(I)
 SOMX=SOMX+RX(I)
 SPXY=SPXY+(RY(I)*RX(I))
 QRY=QRY+(RY(I)**2)
 QRX=QRX+(RX(I)**2)
 4 CONTINUE
 AINC=(AN*SPXY-(SOMY*SOMX))/(AN*QRX-(SOMX**2))
 RYO=(SOMY/AN)-(AINC*SOMX/AN)
 AGE1=(ALOG(AINC+1.))/DC1
 AGE2=(ALOG(AINC+1.))/DC2
 VDPY=(QRY-(SOMY**2/AN)-(AINC*((AN*SPXY)-(SOMY*SOMX))/AN))/(AN-2.)
 DPY=SQRT(ABS(VDPY))
 DPY2=2.*DPY
 DPY3=3.*DPY
 DPINC=DPY/SQRT(ABS(QRX-(SOMX**2/AN)))
 DPINC2=DPY2/SQRT(ABS(QRX-(SOMX**2/AN)))
 DPINC3=DPY3/SQRT(ABS(QRX-(SOMX**2/AN)))
 PAC=AN*QRX
 UVA=SQRT(ABS(QRX/(PAC-SOMX**2)))
 DPRY0=DPY*UVA
 DPRY02=DPY2*UVA
 DPRY03=DPY3*UVA
 DPAGE1=DPINC/(DC1*(AINC+1.))
 DPAGE2=DPINC/(DC2*(AINC+1.))
 DAGE21=DPINC2/(DC1*(AINC+1.))
 DAGE22=DPINC2/(DC2*(AINC+1.))
 DAGE31=DPINC3/(DC1*(AINC+1.))
 DAGE32=DPINC3/(DC2*(AINC+1.))
 EINC=DPINC*100./AINC
 EINC2=DPINC2*100./AINC
 EINC3=DPINC3*100./AINC
 ERY0=DPRY0*100./RY0
 ERY02=DPRY02*100./RY0
 ERY03=DPRY03*100./RY0
 EAGE1=DPAGE1*100./AGE1
 EAGE2=DPAGE2*100./AGE2
 EAGE21=DAGE21*100./AGE2

```
EAGE2=DAGE2*100./AGE2  
EAGE21=DAGE21*100./AGE2  
EAGE22=DAGE22*100./AGE2  
EAGE31=DAGE31*100./AGE1  
EAGE32=DAGE32*100./AGE2  
WRITE(6,5)(TITL(I),I=1,12)  
5 FORMAT(1H0,1X,12A6)  
WRITE(6,3)  
3 FORMAT(/,1X,7HNO,LAB.,5X,BHNO,CAMPO,8X,7HPPM, RB,7X,7HPPM, SR,7X,  
19HRB87/SR86,8X,9HSR87/SR86)  
DO 21 I=1,N  
21 WRITE(6,6) K(I),NOCAM(I),NOCA(I),RB(I),SR(I),RX(I),RY(I)  
6 FORMAT(/,1X,3HSPR,15,2X,2A6,3X,F9.2,3X,F9.2,5X,F10.4,5X,F10.4)  
WRITE(6,7)  
7 FORMAT(///,20X,24HRESULTADOS PARA UM SIGMA)  
WRITE(6,8)DPY,AGE1,DAGE1,EAGE1,AGE2,DAGE2,EAGE2,RY0,DPRY0,ERY0,  
1AINC,DPINC,EINC  
WRITE(6,9)  
9 FORMAT(///,20X,26HRESULTADOS PARA DOIS SIGMA)  
WRITE(6,8)DPY2,AGE1,DAGE21,EAGE21,AGE2,DAGE22,EAGE22,RY0,DPRY02,  
1ERY02,AINC,DPINC2,EINC2  
WRITE(6,20)  
20 FORMAT(///,20X,26HRESULTADOS PARA TRES SIGMA)  
WRITE(6,8)DPY3,AGE1,DAGE31,EAGE31,AGE2,DAGE32,EAGE32,RY0,DPRY03,  
1ERY03,AINC,DPINC3,EINC3  
8 FORMAT(//,3X,15HDESVIO PADRAO =,F10.4,/,3X,28HIDADE PARA LAMBDA 1 •  
247E-11 =,F9.3,5X,8HDESVIO =,F9.3,5X,6HERRO =,F7.3,/,3X,28HIDADE PA  
3RA LAMBDA 1 • 39E-11 =,F9.3,5X,8HDESVIO =,F9.3,5X,6HERRO =,F7.3,/,3X  
4,25HRAZAO SR87/SR86 INICIAL =,F8.6,9X, 8HDESVIO =,F9.6,5X,6HE  
5RRO =,F7.3,/,3X,24HINCLINACAO DA ISOCRONA =,F10.6,8X,8HDESVIO =,F9  
6.6,5X,6HERRO =,F7.3)  
GO TO 10  
END  
7END  
7DATAB DCRONO  
999999  
(END)
```