

ESTUDOS PRELIMINARES PARA A IMPLANTAÇÃO DA METODOLOGIA ISOTÓPICA Pb/Pb. APLICAÇÃO A MIGMATITOS DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS, SP.

Babinski, M. – IPEN/CNEN-SP

Iyer, S.S. – IPEN/CNEN-SP

Kawashita, K. – Instituto de Geociências – USP

ABSTRACT

Preliminary chemical and instrumental procedures were tested with a view to establish the most efficient technique for the analysis of rock samples to be dated by Pb-Pb isotope method. Two different chemical procedures, both involving the acid digestion and lead separation by ion exchange chromatography using anionic resins, were tested. The samples were deposited in a single rhenium filament and the VG 354 mass spectrometer of IG/USP was employed in the isotope analysis.

Twelve whole rock samples, five neosomes and seven paleosomes were utilized initially to verify the experimental procedures. The five neosomes have already been analysed in the Geochronology Laboratory of the Oxford University, England, and their results served as a comparative parameter.

Initially the tests were made in the conventional chemical laboratory, using the two methods of sample preparation. The isotopic ratios of the neosome and paleosome samples were determined and plotted in the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram, where the data points showed a chaotic pattern, typical for such type of rocks. The isotopic ratios of neosome alone, when regressed, yielded an isochron age of 1.594(+385 ou -520)M.a.. In the second part of the work the neosome samples alone were prepared by the chemical method that showed better efficiency in the first step. The analysis were carried out in clean laboratory of class 100 and the resulting isochron age was 1.276(+291 ou -360)M.a. The same samples analysed in Oxford yielded an isochron age of 1.268(+245 ou -292)M.a.. Considering the fact that isotopic ratios determined by us is not based on a standard and uniform analytical procedure and further as the procedure is being in the process of establishment, these preliminary results obtained appear very satisfactory.

INTRODUÇÃO

O pioneiro da datação Pb/Pb por isócrona foi Sobotovich, em 1961 (in Faure, 1977) mas só a partir de 1970 é que seu emprego em rocha-total e feldspatos potássicos tem sido intensificado graças ao avanço na capacidade analítica dos laboratórios, que atualmente operam em condições de rigorosa limpeza (laboratório limpo-classe 100), obtenção de reagentes ultra-puros, e acoplamento de microcomputadores em espectrômetros de massa possibilitando determinação de medidas com alta precisão (Basei e Kawashita, 1981).

Esta metodologia caracteriza-se por permitir o cálculo de idade, sem ter nenhum conhecimento da concentração de urânio, pois a razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ que seria necessária no cálculo, é uma constante atual e igual a 1/137,88 (Shields in Jäger e Hunziker, 1979). Nesta sistemática, sugere-se a derivação de precursores magmáticos de uma região fonte com razão $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ (μ) relativamente uniforme, próxima a uma evolução num único estágio, desde a época de formação da Terra até a isocrônica medida. Maiores detalhes e exemplos podem ser vistos em vários trabalhos publicados principalmente pelo grupo de geocronólogos da Universidade de Oxford (Moorbath et al, 1969; Taylor, 1975; Taylor et al, 1984). Um

exemplo bastante sugestivo é aquele também apresentado por Rosholt et al (1973) em rochas graníticas do Wyoming, Estados Unidos, onde houve perda de até 88% de urânio, no entanto a isócrona Pb/Pb em rocha-total mostrou um bom alinhamento e com idade bastante concordante com a obtida pelo método U/Pb em zircões. Gulson et al (1987) relatam que o método Pb/Pb pode ser aplicado em rochas alteradas intempericamente, onde outras técnicas não forneceria bons resultados. Recentemente esta metodologia está sendo utilizada também para a determinação da idade de deposição de rochas carbonatadas (Moorbath et al, 1987; Jahn, 1988).

Atualmente os estudos dos isótopos de Pb estão voltados não somente aos aspectos geocronológicos, mas também são utilizados para a caracterização de processos de evolução crustal (Basei e Kawashita, 1981; Doe e Zartman, 1979 e Zartman e Doe, 1981).

No Brasil somente as metodologias K/Ar e Rb/Sr são disponíveis rotineiramente. Com a aquisição de modernos espectrômetros automáticos, acoplados a microcomputadores e aliados às técnicas modernas e adequadas de preparação química das amostras, novas e sofisticadas metodologias deverão ser implantadas em breve. Neste trabalho, a metodologia isocrônica Pb/Pb é aplicada a migmatitos de São José dos Campos, testando-se dois diferentes procedimentos químicos de preparação de amostras.

As amostras de rochas migmatíticas utilizadas neste trabalho foram coletadas na Rodovia Tamoios, entre as cidades de São José dos Campos e Paraibuna. Doze amostras foram coletadas, sendo sete de paleossoma (63 a 68 e 74) e cinco de neossoma (69 a 73). Regionalmente estas rochas fazem parte do chamado Complexo Embú definido por Hasuí e Sadowski (1976), e também estudado por Carneiro (1977), Fonseca et al (1979), Hasuí et al (1980), Hasuí et al (1981), Campos Neto e Basei (1983), Fernandes (1987).

PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Este trabalho foi desenvolvido em duas etapas, sendo que a 1ª compreendeu a realização de testes de preparação química das amostras de rocha, em laboratório químico convencional, empregando duas diferentes técnicas, e determinação das razões isotópicas de Pb por espectrometria de massas. Os resultados foram comparados com aqueles determinados no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Oxford, Inglaterra, onde algumas amostras foram feitas em paralelo, e definimos a melhor técnica para preparação da amostra e separação de Pb. Durante a 2ª etapa as amostras foram preparadas em laboratório limpo-classe 100, utilizando reagentes suprapuros, empregando a técnica que mostrou melhores resultados na etapa anterior. Também foi feita a comparação entre os resultados obtidos na 1ª e 2ª etapas com aqueles determinados em Oxford, Inglaterra.

O trabalho realizado em ambas as etapas compreendeu fundamentalmente a dissolução de cerca de 300mg de rocha, via digestão ácida, separação de Pb por colunas de troca iônica, deposição da fração contendo Pb em filamento, e determinação das razões isotópicas de Pb ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) em um espectrômetro de massas. O método de regressão linear empregado nos cálculos de idade, foi aquele preconizado por York (1969).

DESENVOLVIMENTO E RESULTADOS DA ETAPA I

A partir das 12 amostras de migmatitos foram feitas 17 separações químicas de Pb. Nesta etapa testamos dois métodos de dissolução de rochas, Método I, baseado em Shihomatsu et al (1987), e Método II, baseado em Teixeira (com. verbal, empregado no laboratório de Geocronologia da Universidade de Oxford, Inglaterra).

O Método I de dissolução consiste na digestão da rocha, em bomba de teflon, adicionando-se à amostra HF e HNO₃, e mantendo-a em mufla por 24 horas, a 140°C. A seguir a amostra é evaporada e tratada através de estágios sucessivos com HClO₄, HNO₃ conc. e HCl 8N. No final são adicionados 5ml de HCl 1N e a amostra estará pronta para ser passada na coluna de troca iônica para separação do Pb dos outros elementos constituintes da rocha (fig. 1).

No Método II, após digestão em bomba de teflon, a amostra é evapo-

rada e tratada também através de estágios sucessivos, porém utilizando HBr 1M, HCl 6M, seguida de nova adição de HBr 1M, centrifugação da amostra, e então o sobrenadante é passado pela coluna de troca iônica (fig. 2).

Para o Método I de dissolução de amostras há um respectivo método de separação de Pb, Método A, baseado em Johnson e Pohlill (1957). Por este método a amostra é passada por uma coluna contendo resina aniônica AG 1-X8, 200-400 mesh, com uma altura de 80mm de resina, e onde o Pb é eluído com 10ml de HCl 0,01N. A calibração desta coluna foi feita coletando 10 frações de 2ml do eluído, e o teor de Pb determinado por absorção atômica.

Para o Método II de dissolução foi aplicado o Método B de separação de Pb, baseado em Teixeira (com.verbal) no qual também é utilizada resina aniônica AG 1-X8, 200-400 mesh, com uma altura de 70mm de resina, e o Pb é eluído com 4ml de HCl 6M. Por este método a amostra é passada 3 vezes pela coluna, sendo que no Método A é passada uma única vez.

Após a obtenção da fração contendo Pb, esta é evaporada até a secura e uma gota de HNO₃ 1N é adicionada. Esta solução juntamente com uma gota de ácido fosfórico 0,75N e uma gota de sílica gel (Richards, com.verbal) é depositada em filamento de rênio de arranjo simples e levada ao espectrômetro de massas.

A tabela I mostra o número da amostra (naquelas em que uma letra acompanha o número, trata-se da mesma amostra, só que feita por outro método), método de dissolução, método de separação de Pb e ácido eluente.

O espectrômetro de massas utilizado para a determinação das razões isotópicas de Pb foi o VG-354 do Instituto de Geociências da USP. Como estas foram as primeiras análises a serem executadas no novo aparelho, não houve um procedimento padrão constante, acarretando em erros externos relativamente altos, cerca de 0,2%.

As razões isotópicas foram obtidas utilizando-se detector Faraday, mas preliminarmente utilizou-se detector Daly, que apresenta maior sensibilidade. As correntes iônicas totais foram, em geral, de $2,0 \times 10^{-12}$, $5,0 \times 10^{-12}$, $1,0 \times 10^{-11}$ e $2,0 \times 10^{-11}$ A, e geralmente, com 2 a 3 blocos (1 bloco = 10 medidas) para cada uma dessas correntes. As correntes de filamento foram entre 1,6 a 1,9 A. O número de razões obtidas nas amostras foram, em média, de 100, com exceção das amostras 65,64-X, 66 e 68 que foram obtidas apenas 10 razões (1 bloco), e na amostra 72-X, 50 razões (5 blocos).

Das dezessete amostras analisadas nesta 1ª etapa, três não apresentaram emissões mensuráveis de Pb (63, 64, 67-X), quatro (64-X, 65, 66, 68) mostraram resultados não satisfatórios (apenas 10 razões foram obtidas), enquanto dez amostras mostraram resultados satisfatórios.

Na tabela II constam as razões isotópicas obtidas em amostras preparadas pelo método I de dissolução e método A de separação de Pb (com exceção das amostras 72-X, 64-X e 73-X nas quais o Pb foi eluído com HNO₃ 1,0N, em todas as outras o eluente foi HCl 0,01N), e também as razões obtidas em amostras preparadas pelo método II de dissolução e método B de separação de Pb.

Nas amostras em que foram determinados mais que uma série de razões (repetições), e em amostras preparadas por dois métodos, foi feita uma média dos valores obtidos e estas médias é que foram usadas para a construção das isócronas.

Como tentativa primeira lançamos no gráfico $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \times ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ os resultados de todas as amostras de migmatitos (neossoma e paleossoma); na figura 3.a podemos observar a isócrona que nos forneceu uma idade de 2.542 (+122 ou -134)M.a., com MSWD = 52,39. Nessa errônea podemos observar um padrão caótico, típico para este tipo de rocha. Na figura 3.b em que somente as amostras de neossoma (69 a 72) são lançadas foi observado um bom alinhamento dos pontos. A isócrona correspondente a uma idade de 1.594 (+385 ou -520)M.a., com MSWD = 0,17.

Como resultados da primeira etapa de trabalho, a partir das razões isotópicas obtidas, concluímos que o melhor método de preparação de amostras para análises isotópicas de Pb é o método II de dissolução de amostras e o método B de separação de Pb. Todas as amostras preparadas por este método mostraram resultados satisfatórios, assim como uma

melhor eficiência de ionização térmica durante a análise com espectrômetro de massas. Possivelmente isto se deve ao fato que o Método A de separação de Pb, baseado em Johnson e Polhill (1957) foi originalmente empregado para separação de Pb em alimentos, e posteriormente adaptado para rochas, enquanto que o Método B foi desenvolvido para separação de Pb em amostras de rocha-total, onde a matriz é, indiscutivelmente, mais complexa.

DESENVOLVIMENTO E RESULTADOS DA 2ª ETAPA

Durante esta segunda etapa do trabalho, foram preparadas somente as amostras de neossoma dos migmatitos (69 a 73). Todo o procedimento químico de preparação das amostras foi realizado em laboratório limpo-classe 100, empregando ácidos suprapuros e todos os cuidados exigidos em análises isotópicas de Pb. As amostras foram preparadas pelos Métodos II de dissolução e B de separação de Pb, o qual havia se mostrado mais eficiente durante a primeira etapa do trabalho.

Aqui novamente as frações portadoras de Pb foram depositadas em filamento de rênio de arranjo simples, com adição de sílica gel e ácido fosfórico 0,75N. A deposição foi feita em capela de fluxo laminar-classe 100. Todas as amostras, com exceção da 73, foram depositadas em duplicata.

As razões isotópicas de Pb determinadas nesta etapa, devido a uma certa padronização nos procedimentos das análises espectrométricas, exibiram resultados com erros externos menores que 0,1%, comparáveis aos erros obtidos em Oxford.

Também nestas amostras foi feita uma análise preliminar com detector Daly, onde a corrente iônica foi ao redor de $1,5 \times 10^{-13}$ A e a corrente de filamento em torno de 1,5 A.

Nas análises com Faraday Cup as correntes iônicas totais foram em geral de $5,0 \times 10^{-12}$, $7,0 \times 10^{-12}$, $1,0 \times 10^{-11}$ e $2,0 \times 10^{-11}$ A. As correntes de filamento foram entre 1,6 e 2,5 A. O número de razões obtidas nas amostras foram em média de 100, com exceção da amostra 73, que não havia duplicata, e após 55 razões foi abortada pelo aparelho devido à evaporação total da amostra.

Na tabela III podem ser observadas as razões isotópicas de Pb obtidas nas amostras preparadas em laboratório limpo-classe 100, durante esta segunda etapa.

Tomando-se a média das razões isotópicas da tabela III a idade isocônica calculada é de 1.386(+263 ou -318)M.a., com MSWD = 3,47. Excluindo-se a amostra 73 que não foi analisada em duplicata e que foi abortada pelo aparelho conforme comentado anteriormente, a idade isocônica correspondente é de 1.276(+291 ou -360)M.a., com MSWD = 1,31 (figura 4).

COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NA ETAPA 1, ETAPA 2 E DE OXFORD

Na etapa 1 o melhor resultado que obtivemos nos forneceu uma idade de 1.594(+385 ou -520)M.a. para as amostras de neossoma (figura 3.b). Este resultado foi obtido através de amostras preparadas em laboratório químico convencional, sem os cuidados exigidos em tais análises; também temos que considerar a falta de um procedimento constante tanto na preparação da amostra, como na determinação de suas razões isotópicas de Pb, com o espectrômetro de massas VG-354 que se encontrava em fase de calibração.

Na etapa 2 os resultados já se mostraram consideravelmente melhores. A isocrona obtida nesta segunda etapa foi definida pelas amostras 69 a 72, onde a idade calculada foi de 1.276(+291 ou -360)M.a. (figura 4).

Comparando os resultados da etapa 2 com aqueles de Oxford, podemos concluir que nossas determinações se mostraram satisfatórias. A idade obtida em Oxford, para o neossoma dos migmatitos de São José dos Campos, utilizando determinação das razões isotópicas de 5 amostras (69 a 73) foi de 1.275(+241 ou -280)M.a. com MSWD = 1,34, e outra idade, também calculada em Oxford, agora com quatro amostras (69 a 72) foi de 1.268(+245 ou -292)M.a. com MSWD = 1,95 (figura 5).

Na tabela IV e V podem ser observadas as comparações entre as idades e razões isotópicas obtidas, respectivamente, para o neossoma dos migmatitos durante a etapa 1 e 2 deste trabalho com aquelas determinadas pelos geocronólogos da Universidade de Oxford, Inglaterra.

Em termos de razões isotópicas pode-se observar, com raras exceções, que as nossas determinações, tanto na primeira como na segunda etapas, são sistematicamente mais baixas que aqueles determinados na Universidade de Oxford. No nosso entender atribuímos este fato ao diferente método de deposição de amostra em filamento, já que em Oxford as amostras foram depositadas por técnica de eletrodeposição, conforme descrito por Arden e Gale (1974).

CONCLUSÕES

Considerando estes resultados aqui obtidos como preliminares podemos descrevê-los como satisfatórios quando comparados com aqueles determinados na Universidade de Oxford, Inglaterra, já que houve uma boa concordância nas idades isocrônicas, mesmo sem correção para efeito de fracionamento isotópico.

Um fato de reconhecida importância é a utilização de laboratório limpo-classe 100 e reagentes purificados. Comparando os resultados obtidos a partir de amostras preparadas em laboratório químico convencional e laboratório limpo, observamos sensíveis variações nas razões isotópicas, bem como nas idades determinadas. Face a falta de um traçador de Pb, não foi possível avaliar o grau de contaminação das duas etapas.

Um outro fator que certamente influenciou nos resultados foi a pureza dos reagentes utilizados durante a digestão química, e dos aditivos (sílica-gel e ácido fosfórico) empregados na deposição da amostra em filamento. Embora sem meios de avaliar corretamente, pareceu-nos que o Pb contido nos aditivos, os quais não foram preparados adequadamente na 1ª etapa, foi mais significativo, talvez quase comparável ao Pb contido nas amostras de paleossoma, e nas quais não logramos análises isotópicas precisas.

Quanto à idade isocrônica Pb/Pb de aproximadamente 1,3 B.a. para o neossoma, parece ser a idade da migmatização, face à concordância com a idade isocrônica Rb/Sr de aproximadamente 1,4 B.a. (Tassinari, com verbal).

AGRADECIMENTOS

Somos agradecidos ao Dr. Spero Penha Morato, chefe do Departamento de Processos Especiais do IPEN, pelo grande incentivo a este trabalho. Ao físico Kei Sato pelas determinações espectrométricas. À FAPESP pela bolsa concedida ao primeiro autor (Proc. 86/1213-9), e ao CNPq pelo auxílio financeiro (Proc. 403582/84-GL).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARDEN, J. W. and GALE, N. H. - 1974 - New electrochemical technique for the separation of lead at trace levels from natural silicates. *Anal. Chem.*, 46 (1): 1-9.
- BASEI, M. A. S. e KAWASHITA, K. - 1981 - Novos rumos em Geocronologia. *Ciências da Terra*, 1:31-40.
- CAMPOS NETO, M. C. e BASEI, M. A. S. - 1983 - Evolução estrutural brasileira no nordeste de São Paulo: dobramento superpostos e esboço estratigráfico e tectônico. *Atas 49 Simp. Reg. Geol.*, p. 61-78.
- CARNEIRO, C. D. R. - 1977 - Geologia e Evolução Geológica da Folha de São José dos Campos, SP (Tese de Mestrado IG-USP) 106 p.
- DOE, B. R. and ZARTMAN, R. E. - 1979 - Plumbotectonics, the Phanerozoic. In Barnes L. (Editor) *Geochemistry of Hydrothermal ore Deposits*. Wiley Interscience Publication, NY. p.22-70.
- FAURE, G. - 1977 - *Principles of Isotope Geology*. 1 ed. John Wiley & Sons., 464 p.
- FERNANDES, A. J. - 1987 - Terceiro Relatório Semestral enviado à FAPESP. Proc. 85/2937-8. Inédito.
- FONSECA, M. J. G. et al. - 1979 - Texto Explicativo. Folhas Rio de Janeiro/Vitória/Iguape, SF23/SF/24/SG23. Carta geográfica do Brasil ao milionésimo, DNPM, Brasília.
- GULSON, B. L., VAASJOKI, M. e CARR, G. R. - 1987 - Geocronology in deeply weathered terrains using Lead-Lead isochrons. *Chem. Geol.*, 59:273-282.

- HASUI, Y. e SADOWSKI, G. R. - 1976 - Evolução geológica do pré-cambriano na região sudeste do Estado de São Paulo. *Rev. Bras. Geoc.* 6(3): 180-200.
- HASUI, Y., CARNEIRO, C. D. R. e BISTRICHI, C. A. - 1980 - Estruturas e tectônica do pré-cambriano de São Paulo e Paraná. *An. Acad. Bras. Ciências*, Rio de Janeiro, 52:61-76.
- HASUI, Y. et al. - 1981 - O embasamento pré-cambriano e o eopaleozóico em São Paulo. In: *Mapa Geológico do Estado de São Paulo*, v. II, p. 4-45.
- JÄGER, E. and HUNZIKER, J. C. - 1979 - *Lectures in Isotope Geology*. Springer-Verlag, Berlin, p.106.
- JAHN, B. - 1988 - Pb-Pb dating of young marbles from Taiwan. *Nature*, 332:429-432.
- JOHNSON, E. I. and POLHILL, R. D. A. - 1957 - The use of an anion-exchange resin in determination of traces of lead in food. *Analyst*, 8:238-241.
- MOORBATH, S., WELKE, H. e GALE, N. H. - 1969 - The significance of lead isotope studies in ancient, high grade metamorphic basement complexes, as exemplified by the Lewisian rocks of northwest Scotland. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 6:245-256.
- MOORBATH, S., TAYLOR, P. N., ORPEN, J. L., TRELOAR, P. and WILSON, J.F. - 1987 - First direct radiometric dating of Archean stromatolitic limestone. *Nature*, 326:865-867.
- OVERSBY, V. M., - 1975 - Lead isotope systematics and ages of Archaean acid intrusives in the Kalgoorlie-Norseman area, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39:1107-1125.
- ROSHOLT, J. N., ZARTMAN, R. E. e NKOMO, I. T. - 1973 - Lead isotope systematics and uranium depletion in the Granite Mountains, Wyoming. *Geol. Soc. America Bull.*, 84:989-1002.
- SHIHOMATSU, H. M., KAKAZU, M. H. and IYER, S. S. - 1987 - Uranium determination in geological materials by isotope dilution mass spectrometry with ^{233}U as isotope tracer. *Isotopenpraxis*, 23(1):35-37.
- TAYLOR, P. N. - 1975 - An early Precambrian age for migmatitic gneisses from Viken, Vesteralen, North Norway. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 27:35-42.
- TAYLOR, P. N., CHADWICK, B., MOORBATH, S., RAMAKRISHNAN, M. e VISWANATHA, M. N. - 1984 - Petrography, chemistry and isotopic ages of Peninsular gneiss, Dharwar acid volcanic rocks and the Chitadurga granite with special reference to the Late Archean evolution of the Karnataka Craton, Southern India. *Precambrian Res.*, 23:349-375.
- YORK, D. - 1969 - Least squares fitting of a straight line with correlated errors. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 5:320-324.
- ZARTMAN, R. E. and DOE, B. R. - 1981 - Plumbotectonics - the model. *Tectonophysics*, 75:135-162.