

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**METODOLOGIA ISOTÓPICA Pb/Pb. APLICAÇÃO AOS MIGMATITOS E ROCHAS  
ASSOCIADAS DA REGIÃO DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS, SP.**

**MARLY BABINSKI**

**Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Tecnologia Nuclear.**

**Orientador: Dr. Sundaram Sankara Subba Iyer**

**SÃO PAULO**  
**1988**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**METODOLOGIA ISOTÓPICA Pb/Pb. APLICAÇÃO AOS MIGMATITOS E ROCHAS  
ASSOCIADAS DA REGIÃO DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS, SP.**

**MARLY BABINSKI**

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Tecnologia Nuclear.

Orientador: Dr. Sundaram Sanjara Subba Iyer



**SÃO PAULO**  
**1988**

Aos meus pais Wanda e Affonso

Ao meu irmão Nelson

---

# METODOLOGIA ISOTÓPICA $Pb/Pb$ . APLICAÇÃO AOS MIGMATITOS E ROCHAS ASSOCIADAS DA REGIÃO DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS, SP.

MARLY BABINSKI

## RESUMO

O estabelecimento de procedimentos químico-analíticos, purificação de reagentes e montagem de um laboratório limpo-classe 100 para datação  $Pb/Pb$  em amostras de rocha-total e minerais são discutidos neste trabalho. Inicialmente dois métodos de dissolução de rochas e separação química de chumbo empregando resina aniônica foram testados em amostras de neossoma e paleossoma de migmatitos, utilizando reagentes de grau analítico, em laboratório químico convencional. Baseando-se nos resultados obtidos foi escolhido o melhor método. Em uma segunda etapa foram preparadas somente as amostras de neossoma, em laboratório limpo-classe 100, utilizando reagentes purificados pela técnica "sub-boiling". Os resultados obtidos neste trabalho mostraram-se concordantes com aqueles determinados, nas mesmas amostras, no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Oxford, Inglaterra.

Com o método estabelecido, amostras de paleossoma e neossoma dos migmatitos de São José dos Campos, e de gnaisses facoidais e protomiloníticos associados foram submetidos à datação  $Pb/Pb$ . Em algumas amostras também foram realizadas análises  $Rb/Sr$ . A idade isocrônica  $Pb/Pb$  determinada para as rochas do paleossoma foi de  $2335 \pm 85$  M.a., com  $\mu_1 = 8,33$ , que pode ser interpretada como a época do metamorfismo, sendo que a formação destas rochas foi, provavelmente, no Arqueano. Os gnaisses facoidais associados possivelmente tenham sido formados na mesma época, e também sofreram um evento metamórfico em torno de 2300 M.a. atrás.

Para os gnaisses protomiloníticos associados aos migmatitos foi obtida uma idade de  $2414 \pm 800$  M.a., com grande dispersão dos pontos em relação à reta, demonstrando que o sistema Pb/Pb foi perturbado durante um evento deformacional. Em relação aos biotita gnaisses associados aos metassedimentos do Complexo Embu não foram obtidos dados suficientes para possíveis interpretações. As amostras do neossoma mostram uma idade isocrônica de  $1388 \pm 290$  M.a., interpretada como a época da migmatização. Os cristais de feldspato alcalino pertencentes a um neossoma mais jovem aquele datado em rocha-total, submetidos à datação Pb/Pb mostraram idades, em princípio, destituídas de significado geológico. As idades Rb/Sr determinadas em amostras de neossoma e paleossoma dos migmatitos concordam dentro de erro experimental com as idades Pb/Pb, porém mostram isócronas que, sem comparação com outros métodos, não podem ser interpretadas de forma confiável.

# LEAD-LEAD ISOTOPE METHOD. APPLICATION TO MIGMATITES AND ASSOCIATED ROCKS OF THE REGION OF SÃO JOSÉ DOS CAMPOS, SP.

MARLY BABINSKI

## ABSTRACT

Establishment of chemical and analytical procedures, preparation and purification of reagents and the mounting of a clean laboratory (class 100) for the Pb-Pb isotope dating of whole rock and mineral samples are discussed in this work. Initially, two different methods of dissolution of rock samples and chemical separation of lead using anionic resin were tried in a conventional chemical laboratory using analytical grade reagents. The samples analysed were paleosome and neosome of migmatites from São José dos Campos, SP, and from the results obtained the analytical method to be employed was chosen. This method was applied to neosome samples in a clean laboratory using acids distilled by sub-boiling technique. The results obtained by this method agree well with those of the Geochronology Laboratory at Oxford, for the same samples.

Applying the established analytical procedure, migmatites and associated gneisses from the region of São José dos Campos were dated by Pb/Pb method. Some of the samples were also dated by Rb-Sr method. The lead-lead isochron age of  $2355 \pm 85$  M.a. ( $\mu_1 = 8.33$ ) for the paleosome may be interpreted as the age of the metamorphism for these rocks, which were formed probably during the Archean. The age data for the phacoidal gneisses show a similar geological evolution, whereas the  $2414 \pm 800$  M.a. Pb-Pb isochron age for the protomylonitic gneisses indicates a disturbed Pb-Pb isotope system. The neosome

samples define a Pb-Pb isochron age of  $1388 \pm 290$  M.a. ( $\mu_1 = 8.15$ ), which may be interpreted as the age of migmatization. The calculated Pb-Pb ages for two alkali feldspars from the migmatites are devoid of any geological significance. The age values obtained by the Rb-Sr isotope system for the neosome and paleosome of the migmatites agree with the Pb/Pb data within experimental errors. However, the study shows that results of the Rb-Sr data alone cannot be interpreted unambiguously without comparison with data from other isotope systems.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. SUNDARAM SANKARA SUBBA IYER, orientador deste trabalho, pelo apoio, colaboração e valiosas discussões. Ao co-orientador Prof. Dr. KOJI KAWASHITA pela dedicação e inestimáveis sugestões e críticas a este trabalho.

### AGRADEÇO AINDA:

Dr. SPERO PENHA MORATO, pelo incentivo e confiança em mim depositada.

MAURÍCIO H. KAKAZU, pela ajuda na montagem do laboratório e na fase inicial deste trabalho.

VERA LÚCIA R. SALVADOR, MARIA INÊS C. CANTAGALLO e LÚCIA PRADO, pelas análises realizadas para avaliação dos procedimentos desenvolvidos.

Profs. Drs. WILSON TEIXEIRA e COLOMBO C.G. TASSINARI, pelas informações dos procedimentos e resultados das análises isotópicas de Pb realizadas na Universidade de Oxford, Inglaterra.

AMÉLIA J. FERNANDES, pela colaboração na coleta e descrição petrográfica das amostras, e sugestões prestadas na redação.

Ao Corpo Técnico do Centro de Pesquisas Geocronológicas da USP, especialmente a IVONE e HELEN SONOKI, KEI SATO e LILIANE PETRONILHO pela indispensável ajuda durante este trabalho.

Prof. Dr. MARIO CAMPOS NETO, pelas proveitosas discussões na interpretação geológica dos dados obtidos.

HELENA MIHO SHIHOMATSU, pela colaboração e sugestões durante a realização deste trabalho.

OLAIR VILLA REAL JR., JOÃO C. ULRICH, ISABEL MORENO e ANA MARIA RODRIGUEZ, pelo auxílio na parte experimental.

MARY ELIZABETH C.B.G. BABINSKI, pelo incentivo e auxílio na revisão do manuscrito.

**MELISSA**, pelos trabalhos datilográficos e sugestões na montagem final do texto.

**AOS COLEGAS DO IPEN e IG-USP**, pelo incentivo.

**A FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO**, pela bolsa concedida.

**AO INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**, pelo apoio material.

**MARLY**

# ÍNDICE

	PÁGINA
<b>I. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....</b>	<b>6</b>
<b>II.1 Princípios da Metodologia Isotópica Pb/Pb .....</b>	<b>6</b>
<b>II.1.1 Considerações Gerais .....</b>	<b>6</b>
<b>II.1.2 Método Isocrônico Pb/Pb .....</b>	<b>9</b>
<b>II.1.3 Aplicação da Metodologia a Pb Comum ....</b>	<b>12</b>
<b>II.1.4 Método Isocrônico Pb/Pb em rocha-total e Feldspato Potássico .....</b>	<b>15</b>
<b>II.1.5 Utilização do Parâmetro <math>^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}</math> .....</b>	<b>18</b>
<b>II.2 Espectrometria de Massa Termoiónica .....</b>	<b>19</b>
<b>II.2.1 Processo de Termoionização .....</b>	<b>20</b>
<b>II.2.1.1 Material de Filamento .....</b>	<b>21</b>
<b>II.2.1.2 Arranjos de Filamento .....</b>	<b>22</b>
<b>II.2.2 Efeito de Fracionamento Isotópico .....</b>	<b>23</b>
<b>II.2.3 Espectrômetro de Massa .....</b>	<b>24</b>
<b>III. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>28</b>
<b>III.1 Introdução .....</b>	<b>28</b>
<b>III.2 Montagem do Laboratório Limpo .....</b>	<b>30</b>
<b>III.3 Purificação de Reagentes pela Técnica "Sub-boiling" .....</b>	<b>34</b>
<b>III.4 Procedimentos Químicos de Preparação de Amostras de Rocha para Análises Isotópicas de Chumbo .....</b>	<b>36</b>
<b>III.4.1 Dissolução de Rochas .....</b>	<b>36</b>
<b>III.4.1.1 Método I de Dissolução .....</b>	<b>37</b>
<b>III.4.1.2 Método II de Dissolução ....</b>	<b>37</b>
<b>III.4.2 Separação Química de Chumbo .....</b>	<b>40</b>
<b>III.4.2.1 Método "A" de Separação de Chumbo .....</b>	<b>40</b>
<b>III.4.2.2 Método "B" de Separação de Chumbo .....</b>	<b>41</b>
<b>III.4.3 Deposição de Amostra em Filamento ....</b>	<b>43</b>
<b>III.5 Determinação das Razões Isotópicas de Chumbo por Espectrometria de Massa .....</b>	<b>44</b>
<b>III.6 Determinação do Fator de Fracionamento dos Isótopos de Chumbo .....</b>	<b>45</b>

III.7	Avaliação das Técnicas Químico-Analíticas e Estabelecimento da Metodologia Isotópica Pb/Pb .....	47
III.7.1	Etapa I .....	48
III.7.2	Etapa II .....	49
IV.	DADOS GEOLÓGICOS E GEOCRONOLÓGICOS REGIONAIS E DA ÁREA EM ESTUDO .....	54
IV.1	Dados Geológicos do Complexo Embu .....	54
IV.2	Dados Geocronológicos Anteriores .....	57
IV.3	Geologia e Localização da Área em Estudo ....	60
V.	APLICAÇÃO DA METODOLOGIA ISOTÓPICA Pb/Pb ÀS ROCHAS EM ESTUDO E COMPARAÇÃO COM ALGUNS DADOS Rb/Sr ....	63
V.1	Introdução .....	63
V.2	Dados Geocronológicos Pb/Pb .....	64
V.3	Dados Geocronológicos Rb/Sr .....	71
V.4	Interpretação e Discussão dos Dados Obtidos ..	74
VI.	CONCLUSÕES .....	77
	APÊNDICE 1 .....	80
	APÊNDICE 2 .....	82
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	91

## I. INTRODUÇÃO

A Geocronologia mostra-se de grande importância e aplicabilidade nas Ciências da Terra, porque fornece subsídios tanto para a montagem do arranjo cronoestratigráfico de uma determinada área, como também, da sequência histórico-evolutiva da crosta terrestre. Esta sequência ou arranjo é montado com base nas idades obtidas em função do tempo de decaimento radioativo de vários sistemas isotópicos, a saber: K-Ar, Rb-Sr, U-Th-Pb, Sm-Nd, Lu-Hf e Re-Os. As determinações das idades podem ser feitas em amostras de rocha-total ou apenas em alguns minerais constituintes da rocha.

Devido às limitações inerentes a cada sistema radioativo, sua metodologia pode fornecer dados que datam apenas um dos diferentes eventos geológicos a que uma área esteve submetida através do tempo geológico. Assim, os dados de K-Ar, geralmente, fornecem a idade do resfriamento relativo ao último evento térmico importante que afetou a região; idades isocrônicas Rb/Sr em rocha-total podem evidenciar a época de formação da rocha, ou a de um evento metamórfico posterior.

O método Sm/Nd, que é mais usado na determinação cronológica de rochas básicas e ultrabásicas, para as quais a técnica Rb/Sr não é viável, fornece resultados interpretados anteriormente como idades de formação da rocha ou de residência crustal, já que pensava-se serem estes elementos não fracionados, mesmo quando submetidos a eventos metamórficos de alto grau. No entanto, pesquisas recentes de Whitehouse (1988) no Complexo Lewisiano, Escócia, mostraram que o sistema Sm-Nd não se manteve fechado durante um evento metamórfico de fácies granulito, há 2.600 M.a.,

e as idades Sm/Nd obtidas nestas rochas mostraram-se concordantes com idades Pb/Pb, em rocha-total, e U/Pb, em zircões. Portanto, considerando que estes elementos podem apresentar mobilidade durante eventos metamórficos de alto grau, seus dados, atualmente, podem ter outras interpretações.

O sistema U-Th-Pb pode ser dissociado em três diferentes metodologias: U/Pb, Th/Pb, Pb/Pb. Técnicas isocrônicas não são aplicadas na determinação de idades U/Pb devido à alta mobilidade química do U durante o processo de intemperismo; embora a mobilidade do Th seja menor, isócronas Th/Pb não são de uso corrente. Para determinar idades U/Pb, são utilizados diagramas concórdia (Wetherill, 1956), e comumente são datadas fases minerais resistentes à alteração, como por exemplo zircões, que, no geral, refletem a época de formação da rocha. Idades isocrônicas em amostras de rocha-total são determinadas com o emprego da metodologia isotópica Pb/Pb, e seus resultados podem corresponder à idade de formação da rocha ou de um evento metamórfico de alto grau, geralmente fácies anfibolito alto. Segundo Moorbath (1984), esta metodologia pode determinar a época em que uma rocha sofreu grande empobrecimento de U em tempos pretéritos, correspondente a um metamorfismo de fácies granulito, o qual é detectado por esta metodologia. Por outro lado, o sistema Pb/Pb não é perturbado por perdas recentes de U sofridas pela rocha.

As técnicas Re/Os e Lu/Hf ainda se encontram em estágio inicial de pesquisa, com estudos direcionados às rochas extraterrestres.

Um fator que restringe o uso da maioria dos métodos radiométricos em rochas pré-cambrianas, é sua frequente alteração superficial. Gulson et al. (1986) relatam de suas observações que os sistemas isotópicos Rb/Sr e U/Pb são perturbados pelo intemperismo, e a limitada variação quantitativa dos elementos

terras raras em alguns tipos de rocha, pode resultar em diferenças muito pequenas nas razões Sm/Nd, tornando a determinação de idades por este método muito difícil em terrenos com rochas alteradas. Entretanto, os estudos realizados por esses pesquisadores mostraram que o sistema Pb/Pb não é perturbado pelo intemperismo, principalmente por três razões:

- 1) Os isótopos de Pb são semelhantemente afetados em relação às trocas geoquímicas que ocorrem durante o intemperismo;
- 2) Contrariamente às outras técnicas de datação, o resultado depende somente da determinação das razões isotópicas de Pb; não de medidas de concentração de dois diferentes elementos;
- 3) Os eventos intempéricos são relativamente recentes (pós-Terciário), e em rochas mais antigas, os erros introduzidos pelo intervalo de tempo entre o intemperismo e a época atual, tornam-se pequenos.

Por estas razões a metodologia isotópica Pb/Pb nos últimos anos tem recebido muita atenção por parte dos geocronólogos, e sua extensiva aplicação tem resultado em maiores progressos.

Uma lacuna muito ampla nos estudos geocronológicos relaciona-se à determinação de idades de deposição de rochas sedimentares. Para isto são empregados os métodos K/Ar e Rb/Sr em minerais autigênicos, o que restringe bastante a obtenção de tais dados. Um trabalho bastante recente de Moorbath et al. (1987) mostra novas perspectivas, já que com o emprego do método Pb/Pb em rocha-total, obtiveram a idade de deposição de rochas carbonáticas. Um segundo trabalho em rochas carbonáticas sedimentares foi realizado por Jahn (1988) que determinou, também pelo método Pb/Pb em rocha-total, a época de um evento termal de 170 M.a. que

4  
ocorreu sobre rochas carbonáticas de Ilha Formosa.

Como outros exemplos de aplicabilidade da metodologia isotópica Pb/Pb, podem ser citados os trabalhos de Barton et al. (1986) que determinaram a idade de deposição de formações ferríferas analisando amostras afetadas por metamorfismo de fácies xisto-verde. Já ao analisarem amostras afetadas por metamorfismo de fácies anfibolito foi obtida a idade deste evento. Também de Brévar et al. (1986) que empregaram essa metodologia na determinação de idades de lavas komatiíticas, onde alguns resultados se mostraram concordantes com dados Sm/Nd.

Em estudos geocronológicos, os dados isotópicos de Pb, assim como de Sr e Nd, além de fornecerem a datação de eventos, geram importantes inferências de cunho petrogenético que são empregados na caracterização de processos de evolução crustal. Ao contrário do que ocorre com a razão Rb/Sr, a relação U/Pb mostra um empobrecimento muito grande na crosta continental inferior, em comparação ao manto superior. Esse comportamento, evidenciado pelas razões isotópicas de Pb, permite caracterizar se o material é de origem mantélica (juvenil) incorporado à crosta durante o evento estudado, ou se é produto de retrabalhamento de rochas crustais pré-existentes. Também, dados sobre o ambiente de formação de rochas podem ser obtidas através do modelo de Plumbotectônica (Doe e Zartman, 1979; Zartman e Doe, 1981).

No Brasil a geocronologia teve seu início em 1964, com a criação do Centro de Pesquisas Geocronológicas - CPGeo - na Universidade de São Paulo, que inicialmente desenvolveu o método K/Ar. Posteriormente, com a obtenção do espectrômetro de massa Varian, tipo MAT-THS, iniciaram-se as determinações de idades Rb/Sr. Atualmente, estes dois métodos são empregados de forma rotineira por aquele Centro.

A não implantação de outras técnicas radiométricas

no Brasil, restringindo o campo de aplicação de estudos geocronológicos, devia-se, principalmente, à indisponibilidade de laboratórios sofisticados, conhecidos como laboratórios limpos, reagentes extremamente puros e de espectrômetros de alta resolução.

Este trabalho foi realizado, objetivando principalmente o estabelecimento de um método radiométrico para datação de rochas: a metodologia isotópica Pb/Pb. Para isto foi montado um laboratório limpo-classe 100 no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e desenvolvidos procedimentos químicos de preparação de amostras e de purificação de reagentes. O espectrômetro de massa empregado na determinação das razões isotópicas de Pb foi o VG-354, recentemente instalado no CPGeo-USP, com capacidade de fornecer a precisão e exatidão necessárias para este tipo de estudo.

O material estudado é procedente da região de São José dos Campos, SP.

Com a finalidade de avaliar a precisão dos procedimentos químico-analíticos desenvolvidos neste trabalho, foram utilizados, comparativamente, resultados analíticos de mesmas amostras de neossoma de migmatitos daquela área, determinados no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Oxford, Inglaterra. Verificada a concordância dos resultados, foi, então, o presente estudo estendido a rochas de paleossoma destes migmatitos, e a gnaisses facoidais e protomiloníticos associados.

## II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### II.1 PRINCÍPIOS DA METODOLOGIA ISOTÓPICA Pb/Pb

#### II.1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A metodologia isotópica  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  é derivada de du as metodologias radiométricas independentes do sistema U/Pb.

O urânio tem três isótopos naturais:  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$ , todos radioativos. Na tabela II.1 são mostradas as abundâncias isotópicas, meias-vidas e constantes de decaimento dos mes mos..

TABELA II.1 - Abundâncias isotópicas, meias-vidas e constantes de decaimento dos isótopos de urânio natural (Fau re, 1986).

ISÓTOPO	ABUNDÂNCIA {	MEIA-VIDA (anos)	CONSTANTE DE DECAIMENTO (ano <sup>-1</sup> )
$^{238}\text{U}$	99,2743	4,468 x 10 <sup>9</sup>	1,55125 x 10 <sup>-10</sup>
$^{235}\text{U}$	0,7200	0,7038 x 10 <sup>9</sup>	9,8485 x 10 <sup>-10</sup>
$^{234}\text{U}$	0,0057	2,47 x 10 <sup>5</sup>	2,806 x 10 <sup>-6</sup>

A série de decaimento do  $^{238}\text{U}$ , que inclui o  $^{234}\text{U}$  co mo um filho intermediário, termina em  $^{206}\text{Pb}$  estável, após a emis são de oito partículas alfa e seis partículas beta conforme es quema simplificado abaixo:



onde:  $Q = 47,4 \text{ MeV/átomo}$  ou  $0,71 \text{ cal/g.ano}$  = energia total de decaimento.

O  ${}^{235}\text{U}$  tem como produto final o  ${}^{207}\text{Pb}$  estável, após emissão de sete partículas alfa e quatro partículas beta conforme segue:



onde:  $Q = 45,2 \text{ MeV/átomo}$  ou  $4,3 \text{ cal/g.ano}$ .

Considerando-se um sistema fechado que tenha atingido o equilíbrio secular, pode-se dizer que a taxa de produção dos filhos estáveis finais é igual à taxa de decaimento dos respectivos pais, em vista da grande disparidade das constantes de decaimento dos radionuclídeos intermediários. Dessa forma pode-se tratar do decaimento dos isótopos de urânio diretamente para seus respectivos filhos radiogênicos estáveis:



Em consequência disto, o crescimento de chumbo radiogênico em minerais de urânio e rochas pode ser relacionado por meio de equações convencionais, como será visto adiante.

O chumbo comum tem quatro isótopos naturais:  ${}^{208}\text{Pb}$ ,  ${}^{207}\text{Pb}$ ,  ${}^{206}\text{Pb}$  e  ${}^{204}\text{Pb}$ . Os três primeiros são produtos da desintegração do  ${}^{232}\text{Th}$ ,  ${}^{235}\text{U}$  e  ${}^{238}\text{U}$ , respectivamente. O último não é radiogênico e é considerado como um isótopo estável de referência. As razões isotópicas dos  ${}^{207}\text{Pb}$  e  ${}^{206}\text{Pb}$  relativas ao  ${}^{204}\text{Pb}$ , em sistemas fechados, pode ser expressa em função do tempo conforme:

$$\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} = \left( \frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_i + \frac{{}^{238}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb}} (e^{\lambda_1 t} - 1) \quad \text{II.1}$$

$$\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}} = \left( \frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}} \right)_i + \frac{{}^{235}\text{U}}{{}^{206}\text{Pb}} (e^{\lambda_2 t} - 1) \quad \text{II.2}$$

onde:

$$\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \text{ e } \frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}} = \text{razões isotópicas atuais de Pb na amostra;}$$

$$\left( \frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_i \text{ e } \left( \frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}} \right)_i = \text{razões isotópicas iniciais de Pb incorporado na rocha na época de sua formação;}$$

$$\frac{{}^{235}\text{U}}{{}^{206}\text{Pb}} = \mu \text{ e } \frac{{}^{238}\text{U}}{{}^{206}\text{Pb}} = \frac{\mu}{137,88} = \text{razões atuais na amostra;}$$

$$\lambda_1 \text{ e } \lambda_2 = \text{constantes de decaimento do } {}^{238}\text{U} \text{ e } {}^{235}\text{U}, \text{ respectivamente;}$$

t = tempo decorrido desde o fechamento do sistema para U e Pb e todos os filhos intermediários.

Dividindo-se a equação II.2 pela equação II.1 resulta a conhecida equação da metodologia  ${}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}$ :

$$\frac{\left( \frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}} \right)_h - \left( \frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}} \right)_i}{\left( \frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_h - \left( \frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_i} = \frac{1}{137,88} \cdot \frac{(e^{\lambda_2 t} - 1)}{(e^{\lambda_1 t} - 1)} \quad \text{II.3}$$

em que pode-se observar que a razão  ${}^{235}\text{U}/{}^{238}\text{U}$  é uma constante atual e igual a  $1/137,88$ , para qualquer urânio de composição natural, seja qual for sua procedência (Terra, Lua ou meteoritos). Desta forma, a idade  ${}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}$  pode ser calculada sem nenhum conhecimento da concentração de urânio.

Na equação II.3 observa-se que:

$$\frac{\left( \frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}} \right)_h - \left( \frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}} \right)_i}{\left( \frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_h - \left( \frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_i} = \left( \frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}} \right)_i \quad \text{II.4}$$

ou seja, é a razão dos chumbos radiogênicos  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}$ . Esta razão é então calculada assumindo razões iniciais apropriadas. As razões iniciais  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  podem ser, em geral, inferidas medindo-se a composição isotópica do chumbo em feldspato coexistente, ou estimadas a partir de um dos modelos de evolução do chumbo terrestre. O modelo mais comumente utilizado no último decênio é aquele sugerido por Stacey e Kramers (1975), em que as razões iniciais evoluíram segundo:

$$(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i = 12,998 + 0,070641 (38,2424 - e^{0,98485 \cdot T}) \quad \text{II.5}$$

$$(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i = 11,152 + 9,74 (1,77529 - e^{0,155125 \cdot T}) \quad \text{II.6}$$

onde T é uma idade assumida (aproximada), em bilhões de anos, da amostra, e sendo válida para amostras com idades inferiores a 3,7 G.a..

A idade t na equação II.3, por esta ser transcendental, não pode ser calculada algebricamente; é determinada com o auxílio de tabelas  $(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})^* \times t$ , ou, atualmente, com a utilização de computadores, mediante uma série de sucessivas aproximações para t, até que a diferença com a razão  $(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})^*$  esteja dentro de um desejado nível de precisão, em geral 0,1%.

### II.1.2 MÉTODO ISOCRÔNICO Pb/Pb

No sistema U/Pb rochas ou minerais cogenéticos podem ter a sua idade Pb/Pb determinada através de um diagrama isocrônico, onde na abcissa devem constar as razões  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e na ordenada as razões  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ .

Na equação II.3 se t for uma constante, a mesma representa uma família de retas passando todas por um ponto comum cujas coordenadas são  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$  e  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$ .

Esta equação pode ser reescrita a partir das equações II.1 e II.2 como:

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_h = \left[ \frac{1}{137,88} \cdot \frac{e^{\lambda_2 t} - 1}{e^{\lambda_1 t} - 1} \right] \cdot \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_h + \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i - \frac{1}{137,88} \cdot \frac{e^{\lambda_2 t} - 1}{e^{\lambda_1 t} - 1} \cdot \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i$$

II.7

Os termos dentro dos colchetes são constantes para um determinado conjunto de amostras que foram isotopicamente homogêneas há  $t$  anos atrás. Se o sistema se manteve fechado deste então, a equação II.7 é uma relação linear entre  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_h$  e  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_h$ , e cuja inclinação é:

$$m = \frac{1}{137,88} \cdot \frac{(e^{\lambda_2 t} - 1)}{(e^{\lambda_1 t} - 1)} = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

II.8

O alinhamento dos pontos para um dado conjunto de rochas ou minerais, não é afetado por perdas recentes de urânio e chumbo, mas depende tão somente de algumas condições:

- a) todas as amostras terem a mesma idade  $t$ ;
- b) todas as amostras terem as mesmas razões iniciais para o chumbo;
- c) o sistema estar fechado até ser exposto ao intemperismo superficial;

A idade  $t$  da suite de amostras pode ser calculada em função da inclinação ( $m$ ) da reta, e interpolando em tabelas já estabelecidas (Faure, 1986), ou utilizando recursos propiciados por um computador.

Foi Patterson (1956) quem pela primeira vez utilizou esta técnica isocrônica, ao analisar a composição isotópica do chumbo em dois meteoritos de ferro e em três meteoritos líticos.

A equação seria neste caso:

$$\frac{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - b_0}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - a_0} = \frac{1}{137,88} \left[ \frac{e^{\lambda_2 T_0} - 1}{e^{\lambda_1 T_0} - 1} \right] = m = \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad \text{II.9}$$

Se  $T_0$  é uma constante, ter-se-á uma reta de inclinação  $m$  definida, e que deverá passar por um ponto cujas coordenadas ( $a_0$  e  $b_0$ ) representam a composição do chumbo primordial.

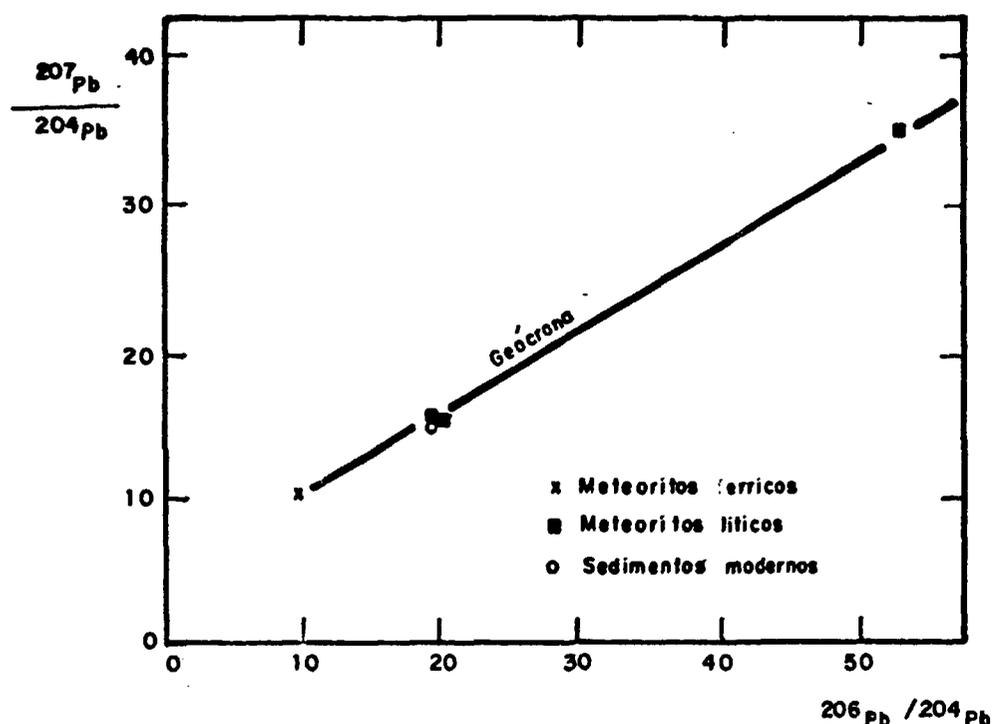


FIGURA II.1 - ISÓCRONA Pb/Pb PARA METEORITOS E SEDIMENTOS OCEÂNICOS MODERNOS. A INCLINAÇÃO DA RETA (EQUAÇÃO II.9) FORNECEU UMA IDADE DE  $4,55 \pm 0,07$  G.a., PARA  $\lambda_1 = 1,537 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$   $\lambda_2 = 9,72 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$  (PATTERSON, 1956).

Ao usar estes argumentos, Patterson (op cit) obteve realmente uma reta, conforme a figura II.1, cuja idade calculada foi de  $4,55 \pm 0,07$  G.a., e confirmada com diferenças que não superam em geral, 50 M.a. por outras metodologias isotópicas. Nesta reta designada como "Geócrona 0" ou "meteorítica", Patterson

verificou também que o chumbo de sedimentos oceânicos recentes, que refletiria a composição média da Terra, ajustou-se perfeitamente dentro do erro experimental. Isto levou à confirmação da idéia de que estes continham chumbo com a mesma composição isotópica primordial. As melhores razões para esse chumbo primordial são as obtidas por Tatsumoto et al. (1973) em uma troilita meteorítica conhecida como Canyon Diablo, que são apresentadas na tabela II.2.

TABELA II.2 - Composições isotópicas de chumbo determinadas para o meteorito de Canyon Diablo.

$(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0$	$(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0$	$(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0$	REFERÊNCIA
9,56	10,42	29,71	Murthy e Patterson (1962)
9,310	10,296	29,57	Tilton (1973)
9,307	10,294	29,476	Tatsumoto et al. (1973)
$\pm 0,006$	$\pm 0,006$	$\pm 0,018$	

### II.1.3 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA A Pb COMUM

Os valores das razões isotópicas iniciais de chumbo expostas na tabela II.2 associadas à idade da Terra, permitiram a elaboração de uma série de idades-modelo para chumbo comum, como o modelo de Holmes-l'outermans (apud Faure, 1977) em que o chumbo com essas composições primordiais teria evoluído até a sua remoção (mineralização) há  $t_m$  e parametricamente segundo va

lores de  $\mu$  como ilustrado na figura II.2.

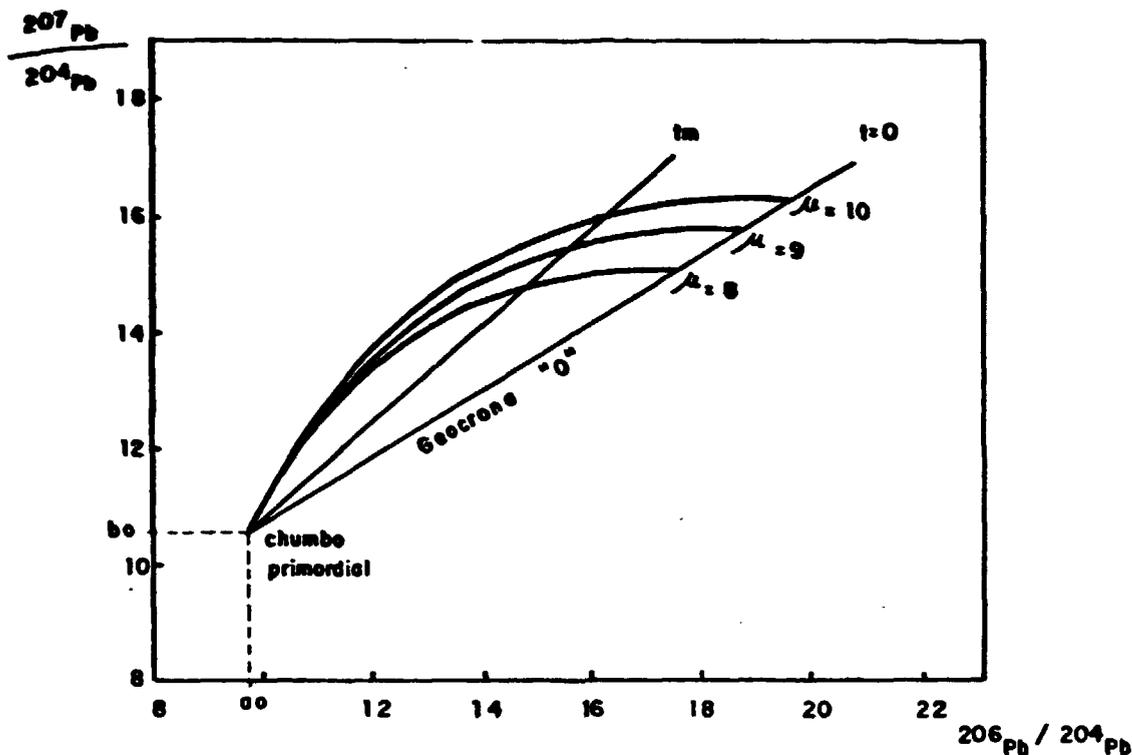


FIGURA II.2 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO MODELO DE HOLMES-HOUTERMANS, ONDE A EVOLUÇÃO DOS ISÓTOPOS DE CHUMBO SE DÁ EM UM ÚNICO ESTÁGIO.

Neste modelo, que é de estágio simples, as razões isotópicas de todos os chumbos que foram removidos de suas fontes, ao mesmo tempo  $t_m$ , devem alinhar-se segundo uma reta de inclinação definida conforme:

$$m = \frac{1}{137,88} \left[ \frac{e^{\lambda_2 T_0} - e^{\lambda_2 t_m}}{e^{\lambda_1 T_0} - e^{\lambda_1 t_m}} \right] = \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad \text{II.10}$$

Um outro modelo de duplo estágio para chumbo comum, e bastante utilizado ultimamente, é o de Stacey e Kramers (1975).

Neste modelo a composição isotópica do chumbo evoluiria a partir de razões primordiais entre 4,57 até 3,7 G.a. em um reservatório cujo valor para  $\mu$  seria de 7,192. A partir de

3,7 G.a., conforme a figura II.3, as razões evoluíram segundo um novo valor para  $\mu = 9,735$ , atribuído à uma diferenciação geoquímica. Assim, o ponto P da figura corresponde às razões médias do chumbo crustal atual.

As isôcronas deste modelo, partem agora do ponto Q e a equação isocrônica respectiva será:

$$\frac{(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) - 12,998}{(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) - 11,152} = \frac{1}{137,88} \left[ \frac{e^{\lambda_2 T'} - e^{\lambda_2 t_m}}{e^{\lambda_1 T'} - e^{\lambda_1 t_m}} \right] \quad \text{II.11}$$

onde  $T' = 3,70$  G.a., é o início do segundo estágio de evolução isotópica, quando as razões médias para  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  eram respectivamente 12,998 e 11,152.

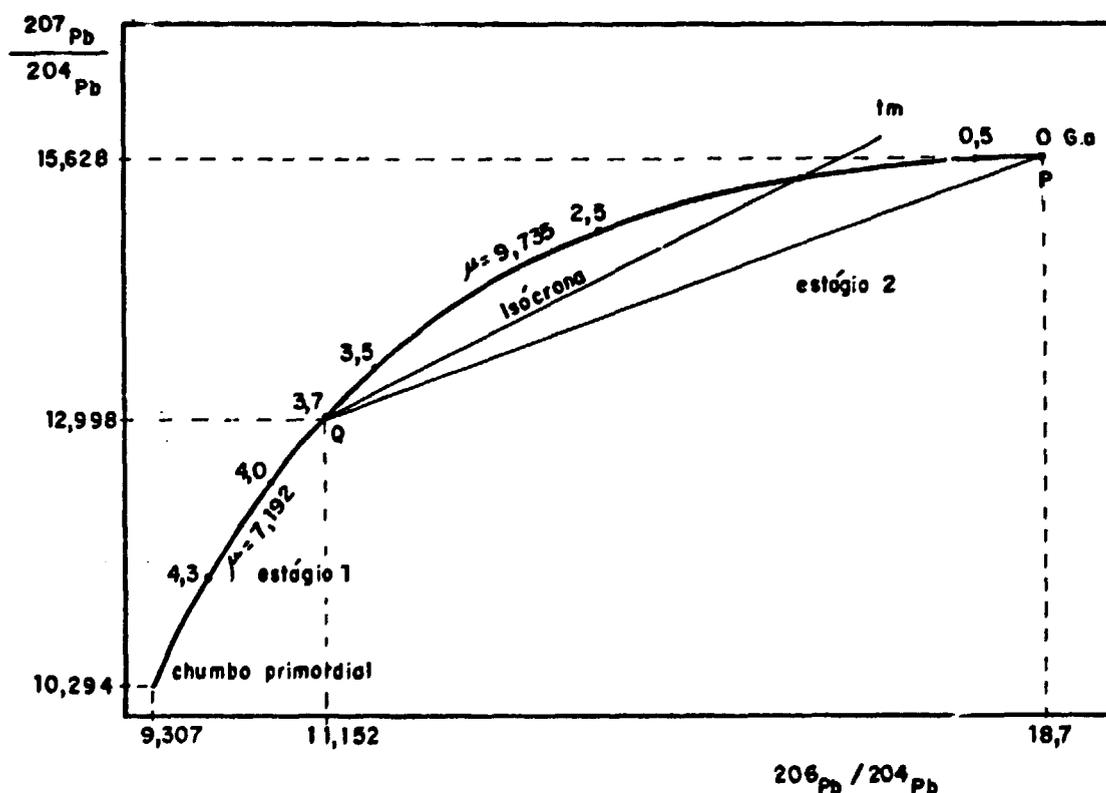


FIGURA II.3 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO MODELO DE STACEY E KRAMERS (1975) COM EVOLUÇÃO DO CHUMBO EM DUPLO ESTÁGIO.

A equação II.11, bem como a II.10, de Holmes-Houtermans, é também transcendental e as idades podem ser obtidas através de tabelas (Faure, 1986), ou usando recursos interativos.

Um exemplo da aplicação do modelo de Stacey e Kramers (1975) encontra-se no Apêndice 1.

#### II.1.4 MÉTODO ISOCRÔNICO Pb/Pb EM ROCHA-TOTAL E FELDSPATO POTÁSSICO

Consideremos um magma isotopicamente homogêneo, portanto com valor de  $\mu$  bem definido, evoluindo desde  $T_0$ , com razões primordiais  $a_0$  e  $b_0$ , até um certo tempo  $t_1$ , de forma semelhante ao estágio 1 do modelo preconizado por Stacey e Kramers (1975). Este magma cristaliza-se para formar uma suite de rochas tendo diferentes razões U/Pb e Th/Pb. As razões isotópicas do chumbo deverão evoluir segundo um conjunto de curvas com diferentes valores de  $\mu$  das amostras, semelhantemente à figura II.2 já vista anteriormente. Se esta evolução se processar em um sistema fechado até um tempo  $t_2$  ou hoje, os pontos no diagrama  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \times ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  devem-se dispor ao longo de uma reta, conforme ilustrado na figura II.4.

A equação de tal reta ou isócrona será:

$$\frac{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i} = \frac{1}{137,88} \left[ \frac{e^{\lambda_2 t_1} - e^{\lambda_2 t_2}}{e^{\lambda_1 t_1} - e^{\lambda_1 t_2}} \right] \quad \text{II.12}$$

onde os índices  $i$  são correspondentes às razões isotópicas iniciais do chumbo, ou seja do momento do fechamento do sistema há  $t_1$  anos, e  $t_2$  o tempo em que cessou o crescimento isotópico. Se o crescimento continuar até hoje, isto é,  $t_2 = 0$  como na figura

II.4, a inclinação dessa isócrona será dada por uma equação já conhecida anteriormente:

$$m = \frac{1}{137,88} \left[ \frac{e^{\lambda_2 t} - 1}{e^{\lambda_1 t} - 1} \right] \quad \text{II.13}$$

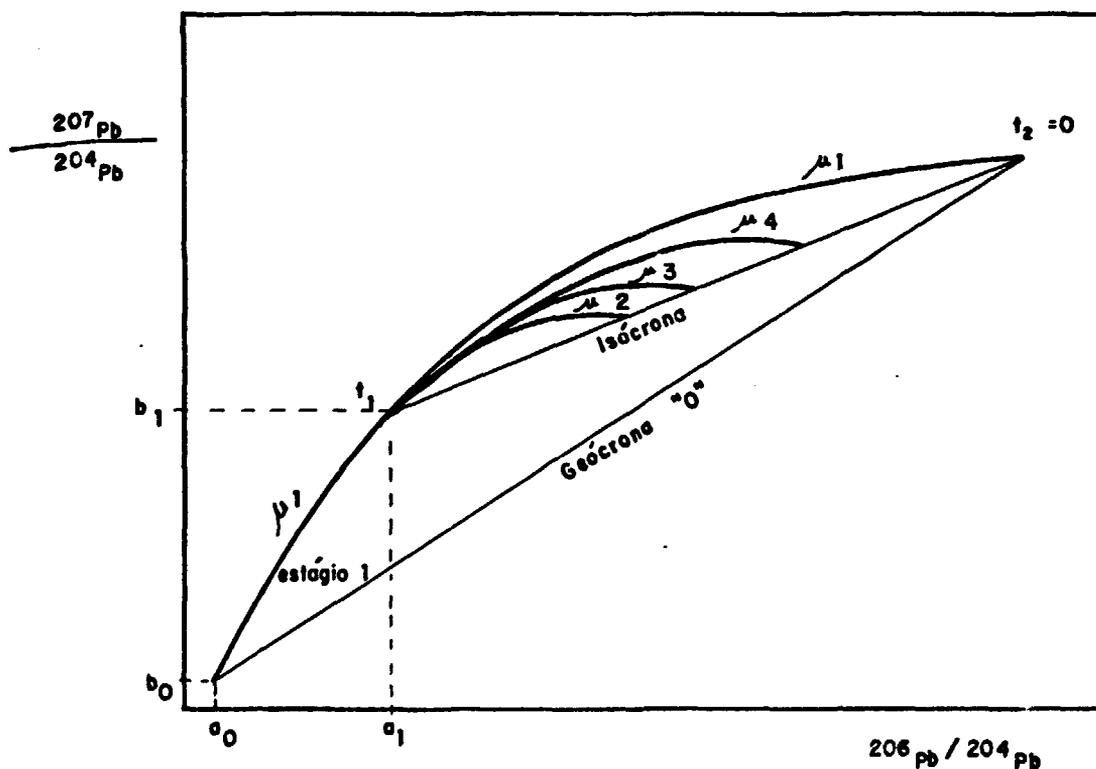


FIGURA II.4 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO MODELO ISOCRÔNICO COM EVOLUÇÃO ISOTÓPICA DE CHUMBO EM DUPLO ESTÁGIO.

Esta metodologia foi inicialmente aplicada por Sobolevich (1961) em estudos geocronológicos de rochas graníticas, onde as idades isocrônicas U/Pb em rocha-total não mostraram resultados satisfatórios, principalmente devido à significativa perda de urânio sofrida pela rocha quando exposta a intemperismo químico. Uma aplicação que mostra a eficiência deste método foi feita por Rosholt et al. (1973) em rochas graníticas do Wyoming, EUA, onde houve perda de até 88% de urânio, no entanto a isócro

crona Pb/Pb em rocha-total mostrou bom traçado, o que reflete a estabilidade dos isótopos de chumbo. Um trabalho recente de Gulson et al. (1986) mostra que a metodologia isotópica Pb/Pb pode ser aplicada mesmo em rochas alteradas intempericamente, onde outras técnicas não forneceriam resultados confiáveis.

A simplicidade da sistemática Pb/Pb tem sido intensamente explorada pelo grupo de geocronólogos de Oxford. Excelentes isócronas em rocha-total, principalmente em ortognaisses cálcio-alcálicos, têm frequentemente concordado dentro do erro analítico com as idades Rb/Sr em rocha-total correspondentes.

Quanto aos feldspatos potássicos, devido as suas altas razões Pb/U, podem ser interpretados como chumbo comum. As concentrações de U e Th são, em geral, menores do que 1 ppm, enquanto que as do chumbo alcançam desde algumas dezenas até centenas de ppm. Isto faria com que a composição isotópica do Pb não variasse com o tempo, e gerasse informações sobre a petrogênese das rochas.

No entanto, um número significativo de dados obtidos em feldspatos tem apresentado valores menores do que os obtidos por outras metodologias, indicando que as premissas não são verificadas. Tal fato, à semelhança das idades-modelo em chumbo comum, pode ser atribuído à incorporação posterior de chumbo radiogênico ao mineral, ou seja, após sua cristalização.

Além das potencialidades desta metodologia isotópica em relação à datação de eventos, importantes subsídios de caráter petrogenético são fornecidos através da razão  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  ( $\mu_1$ ).

### II.1.5 UTILIZAÇÃO DO PARÂMETRO $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ ( $\mu_1$ )

A crosta continental inferior possui uma razão U/Pb mais baixa que aquela encontrada no manto superior e na crosta continental superior. A distribuição diferencial destes elementos pode ser usada como um critério para a identificação da fonte magmática de uma suite de amostras. As possíveis fontes de magma seriam: manto, crosta granulítica inferior e crosta continental superior.

Para se identificar a fonte de magma é utilizada a razão  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ , também conhecida por  $\mu_1$  que, segundo Moorbath e Taylor (1981), mostra valores característicos para cada uma dessas fontes. O valor de  $\mu_1$  ( $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ ) é obtido assumido o modelo de evolução isotópica de Pb em um único estágio, desde a formação da Terra até a idade isocrônica medida.

Assim, magmas diferenciados a partir do manto superior mostram valores de  $\mu_1$  entre 7,5 e 8,0; variações neste intervalo são reflexos da heterogeneidade do manto. Por outro lado uma suite de amostras com valores de  $\mu_1$  consideravelmente menores que 7,5 pode significar que estas tenham sido geradas a partir da fusão parcial da crosta granulítica inferior. Rochas formadas através da fusão da crosta continental superior, enriquecida em U, mostram valores de  $\mu_1$  maiores que 8,0.

Convém lembrar que os valores de  $\mu_1$  não podem ser tomados como limites fixos, devido a heterogeneidade dessas fontes. Dessa forma, é conveniente que sejam utilizados outros parâmetros para a interpretação genética das rochas em estudo. Dados adicionais podem ser obtidos pelas razões iniciais  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , extraídas dos diagramas isocrônicos Rb/Sr. Na tabela II.3 pode ser observada a relação entre os valores de  $\mu_1$  e razões iniciais de Sr para as diferentes fontes de magma.

TABELA II.3 - Comparação entre os valores de  $\mu_1$  ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )<sub>i</sub> para as diferentes fontes de magma.

FONTE	$\mu_1$ ( $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ )	( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) <sub>i</sub>
Manto Superior	7,5 a 8,0	< 0,704
Crosta Inferior	< 7,5	< 0,704
Crosta Superior	> 8,0	> 0,708

Pode ocorrer, em alguns casos, que rochas cogenéticas analisadas por ambos os métodos não mostrem valores de  $\mu_1$  e razões iniciais de Sr concordantes. Isto pode estar relacionado com perdas de U e Rb durante eventos metamórficos de alto grau, em épocas posteriores à formação da rocha em questão, ou mesmo por contaminação do material durante sua ascensão através da crosta continental superior.

## II.2 ESPECTROMETRIA DE MASSA TERMOIÔNICA

A técnica de espectrometria de massa é aplicada para a obtenção de medidas precisas de composição isotópica de um dado elemento. A concentração deste pode ser determinada com o auxílio da técnica de diluição isotópica.

O processo que ocorre em uma análise por espectrometria de massa termoiônica envolve a formação de íons, através da evaporação térmica dos átomos da amostra depositada em um filamento, os quais são acelerados por um campo elétrico, e separados por um campo magnético de acordo com a razão massa/carga dos íons. Os feixes de íons separados e transformados em corrente elétrica pelo detetor são amplificados e registrados. Atualmente,

estes são armazenados e processados automaticamente por um micro computador, que é acoplado "on line" ao espectrômetro de massa.

### II.2.1 PROCESSO DE TERMOIONIZAÇÃO

A termoionização caracteriza-se pela emissão de íons a partir de uma amostra sólida depositada sobre a superfície homogênea de um metal de alta função trabalho (Stevens, 1964). Com o aquecimento desta superfície há evaporação de moléculas e átomos neutros, e também de íons positivos formados pela perda de um elétron para a superfície. A razão entre a quantidade de íons positivos ( $n^+$ ) e neutros ( $n^0$ ) para uma dada temperatura T (K) da superfície é dada pela equação de Saha-Langmuir (Elliot, 1963; McDowell, 1963; Kiser, 1965):

$$\frac{n^+}{n^0} = A \exp - \left[ \frac{(I - \phi)e}{kT} \right] \quad \text{II.14}$$

onde:

- $n^+/n^0$  = razão dos íons positivos e neutros;
- e = carga eletrônica;
- k = constante de gás de Boltzman;
- T = temperatura absoluta;
- I = potencial de ionização da molécula ou átomo;
- $\phi$  = função trabalho da superfície do filamento,
- e
- A = constante de proporcionalidade.

Pela equação II.14 pode ser observado que a eficiência de ionização está relacionada com a diferença entre a função trabalho da superfície ( $\phi$ ) e o potencial de ionização (I) do elemento a ser analisado. Assim, maior eficiência será obtida quando  $\phi > I$ . Se  $I > \phi$  a elevação da temperatura pode aumentar a efi

ciência de ionização, mas este procedimento pode ocasionar a perda de uma grande fração da amostra depositada, como também instabilizar os feixes dos íons positivos. Uma alternativa, seria adicionar à amostra soluções capazes de aumentar a eficiência de ionização.

Em análises por espectrometria de massa, o objeto de ionização é um filamento de metal aquecido que pode ser de diferentes materiais e arranjos.

#### II.2.1.1 MATERIAL DE FILAMENTO

Algumas características devem ser consideradas quando da escolha do material do filamento, tais como, função trabalho, grau de pureza, insolubilidade em solventes comumente empregados na preparação das amostras, ponto de fusão e custo.

Comumente, os materiais de filamento são o tântalo, platina, tungstênio e rênio. Na tabela II.4 são apresentados os valores de função trabalho, ponto de fusão e resistência ao ácido nítrico destes quatro materiais.

TABELA II.4 - Propriedades físico-químicas dos materiais de filamento (Tyrrell, 1978).

FILAMENTO	FUNÇÃO TRABALHO $\phi$ (eV)	PONTO DE FUSÃO (K)	RESISTÊNCIA AO ÁCIDO NÍTRICO
Pt	5,36	1769	insolúvel
Ta	4,19	2996	insolúvel
W	4,52	3410	pouco solúvel
Re	5,10	3180	solúvel em ácido concentrado

Em sua maioria, as análises isotópicas por espectrometria de massa termoiônica empregam filamentos de rênio, que além de apresentar as melhores propriedades físicas (ver tabela II.3), é um material de alta pureza. O fato do mesmo ser solúvel em ácido nítrico concentrado não restringe seu uso, já que podem ser utilizadas soluções diluídas.

#### II.2.1.2 ARRANJOS DE FILAMENTO

Os arranjos de filamento podem ser, basicamente, de três tipos: simples, duplo e triplo.

Em arranjo de filamento simples, o processo de evaporação e ionização da amostra ocorre simultaneamente. Este tipo de arranjo é utilizado nas análises isotópicas de elementos cujas razões entre o potencial de ionização e temperatura de evaporação é pequena ( $I/T \ll 1$ ).

Em arranjo de filamento duplo, a amostra é depositada em um dos filamentos, no qual as moléculas sofrem um processo inicial de evaporação e posterior ionização ao colidirem com um segundo filamento aquecido a uma temperatura mais alta.

Para o caso de arranjo de filamento triplo, a amostra é depositada em um ou ambos os filamentos laterais, onde as moléculas sofrem um processo de evaporação, e posterior ionização no filamento central que se encontra aquecido a uma temperatura mais alta que a dos filamentos laterais (Inghram e Chupka, 1953; Mathews, 1976).

A vantagem dos filamentos múltiplos (duplos e triplos) é o controle independente da temperatura de evaporação e ionização, o que facilita as análises de amostras cuja ionização ocorre em temperatura superior àquela de evaporação.

Para o caso do chumbo a emissão termoiônica é dificultada devido ao elevado potencial de ionização deste elemento, e também pela sua característica volátil. Até meados da década de 50 a deposição era feita em arranjo de filamento simples com adição de boratos, oxalatos, etc, mas a quantidade de amostra exigida para uma análise estava em torno de dezenas de  $\mu\text{g}$ ; quantidades inferiores não apresentavam resultados confiáveis. Grandes progressos neste sentido foram obtidos pelos soviéticos (Aki shin et al., 1957), utilizando uma mistura de sílica gel e zircô nio, com traços de ácido fosfórico, como catalizador para melho rar a eficiência de ionização em análises isotópicas de chumbo por espectrometria de massa. Segundo estes autores, foi observada uma sensível melhoria nas medidas isotópicas, assim como uma redução no efeito de discriminação de massa, o que foi atribuído ao controle de evaporação do chumbo pela difusão do mesmo na superfície de vidro silicatado formada sobre o filamento; o ganho possível em temperatura, entre 1100 e 1400°C aumentou o rendimento da emissão iônica, além da ionização ser favorecida pela natu reza oxidante desta nova superfície.

Mais tarde, Cameron et al. (1969) descrevem um outro método de preparação de sílica gel, o qual é atualmente empregado pela maioria dos laboratórios.

Atualmente são utilizados para análises isotópicas de chumbo por espectrometria de massa filamentos de rênio com arranjo simples, empregando como catalizadores sílica gel e ácido fosfórico. Este procedimento tem mostrado medidas precisas, mesmo em amostras com alguns ng de chumbo.

## II.2.2 EFEITO DE FRACIONAMENTO ISOTÓPICO

As razões isotópicas obtidas por espectrometria de

47

massa devem ser corrigidas para o efeito de fracionamento isotópico. Este efeito é causado pela evaporação preferencial dos isótopos mais leves em relação aos mais pesados, e está intimamente relacionado à temperatura de evaporação e ionização no filamento, e às massas dos núclídeos envolvidos.

O fator de correção para o efeito de discriminação de massa pode ser determinado usando a técnica de normalização interna (Hamilton, 1965; Wasserburg et al., 1981). Esta correção pode ser feita em elementos que possuem, no mínimo, três isótopos não radiogênicos com razões conhecidas, por exemplo, Sr, Nd, Gd, etc.

Para corrigir o efeito de discriminação de massa em análises isotópicas de chumbo, que possui apenas um isótopo não radiogênico, a técnica de normalização interna é inviável. Por este motivo as correções podem ser feitas de forma externa, por duas maneiras:

- a) a correção é estimada com referência às medidas efetuadas, em condições equivalentes, em padrões internacionais (Catanzaro et al., 1968; Richards e Appel, 1987);
- b) com adição de duplo traçador de chumbo à amostra (Compston e Overby, 1969; Cooper et al., 1969; Russel, 1971).

A maneira mais usada para a correção do fracionamento isotópico é a primeira, onde se utilizam padrões internacionais. Neste trabalho foi empregado o padrão de Pb NBS-982.

### II.2.3 ESPECTRÔMETRO DE MASSA

Os espectrômetros de massa geralmente utilizados para análises isotópicas de elementos de interesse na geocronologia são os de focalização simples, do tipo Nier e com deflexão

iônica de 90 ou 60°. Até meados da década de 70 as determinações das razões isotópicas eram obtidas com espectrômetros de coletor simples, através de varreduras magnéticas repetitivas, ou técnica de "peak jumping", e os picos registrados em papel especial. Nesta técnica, que requer utilização de réguas adequadas e recursos interpolativos, para minimizar flutuações de correntes iônicas, os erros nas razões isotópicas são da ordem de 0,2 a 0,3%.

Durante a década de 70 e especialmente nesta, todos os espectrômetros passaram a vir acoplados a microcomputadores que, através de interfaces apropriadas, não só passaram a controlar as operações, antes manuais, mas principalmente, efetuar as aquisições e tratamento estatístico dos dados. Com isto melhorou-se consideravelmente a precisão das análises isotópicas.

Como último aperfeiçoamento tecnológico nesta década, surgiram espectrômetros totalmente automatizados, que podem abrigar em uma torre especial até 16 amostras, e dotados de um sistema de até 9 coletores independentes. Este sistema permite que todos os isótopos do elemento a ser analisado sejam medidos simultaneamente, de forma estática, compensando as flutuações de correntes iônicas e diminuindo também o tempo requerido na análise (Habfast, 1983). Na tabela II.5 são dados alguns resultados comparativos entre os sistemas de coletor simples e multicoletores, nas análises isotópicas de chumbo, estrôncio e neodímio.

Conforme pode ser observado nesta tabela, com sistema de multicoleção necessita-se, em geral, de menos de 1/3 do tempo para uma reprodutibilidade interna três vezes melhor.

O espectrômetro de massa empregado neste trabalho foi o VG-354 do Centro de Pesquisas Geocronológicas, dotado de 5 coletores, conforme esquema mostrado na figura II.5.

TABELA II.5 - Comparação de dados obtidos pelo sistema de multico<sup>le</sup>ção e coletor simples, em análises isotópicas de chumbo, estrôncio e neodímio.

ANÁLISE ISOTÓPICA	MULTICOLETOR	COLETOR SIMPLES
Chumbo SRM 981 (200µg)		
Reprodutibilidade interna	0,002%	0,01%
Tempo de aquisição de dados	5 minutos	15 minutos
Reprodutibilidade externa	0,05%	0,05%
Estrôncio SRM 987 (1,0µg)		
Reprodutibilidade interna	0,001%	0,003%
Tempo de aquisição de dados	60 minutos	200 minutos
Reprodutibilidade externa	0,003%	0,003%
Neodímio (300µg)		
Reprodutibilidade interna	0,001%	0,003%
Tempo de aquisição de dados	20 minutos	150 minutos
Reprodutibilidade externa	0,003%	0,003%

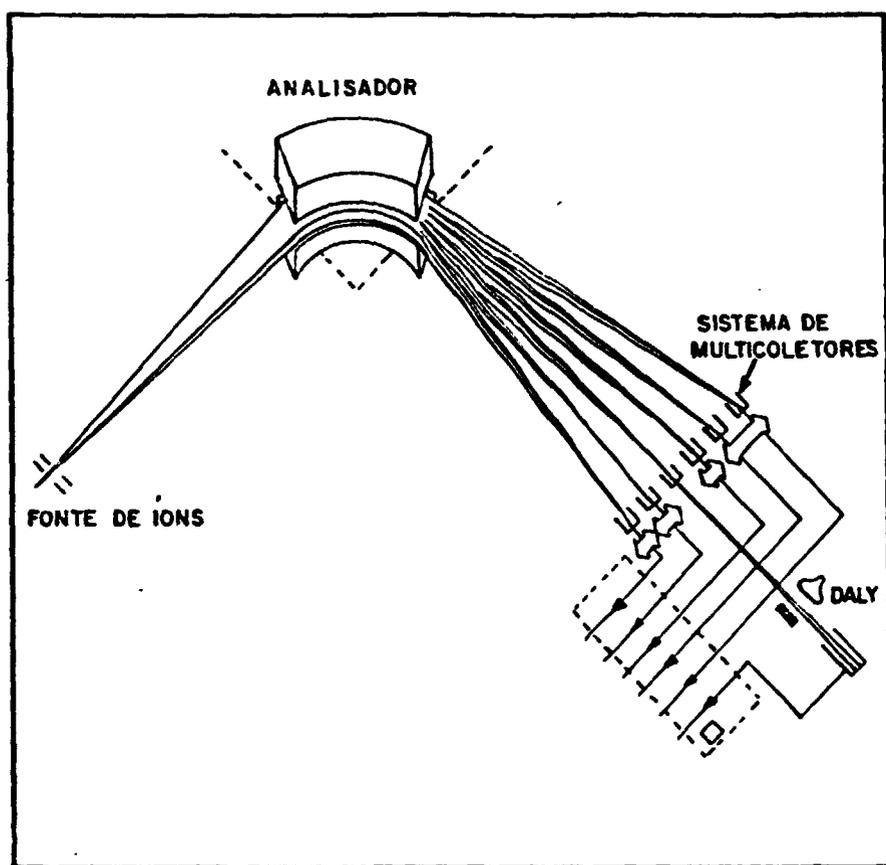


FIGURA II - 5 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO ESPECTRÔMETRO DE MASSA VG-354.

### III. PARTE EXPERIMENTAL

#### III.1 INTRODUÇÃO

A parte experimental desenvolvida neste trabalho teve como objetivo o estabelecimento de procedimentos químico-analíticos empregados na metodologia isotópica Pb/Pb.

Esta metodologia requer cuidados especiais nos procedimentos empregados para se obter uma melhor precisão e exatidão. Quatro fatores podem afetar os resultados das análises isotópicas de chumbo, a saber: contaminação ocorrida durante a preparação química da amostra; nível de pureza do chumbo em relação aos outros constituintes da rocha; emissão iônica durante a análise por espectrometria de massa; e efeito de fracionamento isotópico ocorrido durante a análise.

Com relação à contaminação que ocorre durante a preparação química da amostra, segundo a literatura, são quatro os principais agentes: o ambiente onde a amostra é preparada; os reagentes empregados; os aparatos utilizados; e o próprio analista (Mitchell, 1973; Zief e Nesher, 1974; Zief e Horvath, 1976; Murphy, 1976). A falta de controle sobre estes agentes causadores da contaminação, pode levar a resultados incertos, principalmente em amostras onde a concentração do elemento a ser determinado for muito baixa. A contaminação ambiental pode ser bastante reduzida se as amostras foram preparadas em um local desprovido de partículas e outras impurezas do ar; este local seria um laboratório limpo-classe 100 (Federal Standard - EUA - 1973). A contaminação provinda de reagentes e aparatos utilizados pode ser minimizada com o emprego de técnicas apropriadas de destilação

(Mitchell, 1982 a,b), e rigorosa limpeza do material através de ácidos de alta concentração (Little e Brooks, 1974, Moody e Lindstrom, 1977).

Um outro fator que pode afetar os resultados é o grau de pureza do chumbo obtido na separação química. Em análises isotópicas por emissão termoiônica o elemento a ser analisado deve se encontrar na forma mais pura possível, devido a possíveis interferências isobáricas e/ou inibições na emissão iônica. Várias técnicas foram desenvolvidas para purificação de chumbo (Johnson e Polhill, 1957; Gray e Oversby, 1972; Krogh, 1973; Arden e Gale, 1974; Tera e Wasserburg, 1975; Ludwig, 1979; Andersen e Taylor, 1988), sendo a maioria através da técnica de troca iônica.

Outros fatores que se levados em consideração podem mostrar melhores resultados nas análises isotópicas de chumbo são a emissão iônica e correção do fracionamento isotópico, já descritos no capítulo anterior.

Tendo em vista estes quatro fatores, a parte experimental desse trabalho foi realizada em duas etapas:

- . Primeira Etapa - testes de procedimentos químico-analíticos (dissolução de amostras de rocha; separação química de chumbo, e medida das razões isotópicas do elemento), em laboratório químico convencional com emprego de reagentes de grau analítico.
- . Segunda Etapa - otimização dos procedimentos usando um laboratório limpo-classe 100 e reagentes purificados.

Os resultados obtidos em ambas as etapas deste trabalho foram comparados com dados determinados no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Oxford, Inglaterra.

Neste capítulo serão discutidos a montagem do laboratório limpo-classe 100, purificação de reagentes, técnicas químicas

30  
mico-analíticas empregadas, os resultados obtidos e sua avaliação.

### III.2 MONTAGEM DO LABORATÓRIO LIMPO

Por definição um ambiente limpo é um local fechado onde se tem controle sobre a matéria que se encontra sob a forma de partículas, e também sobre a temperatura, umidade e pressão.

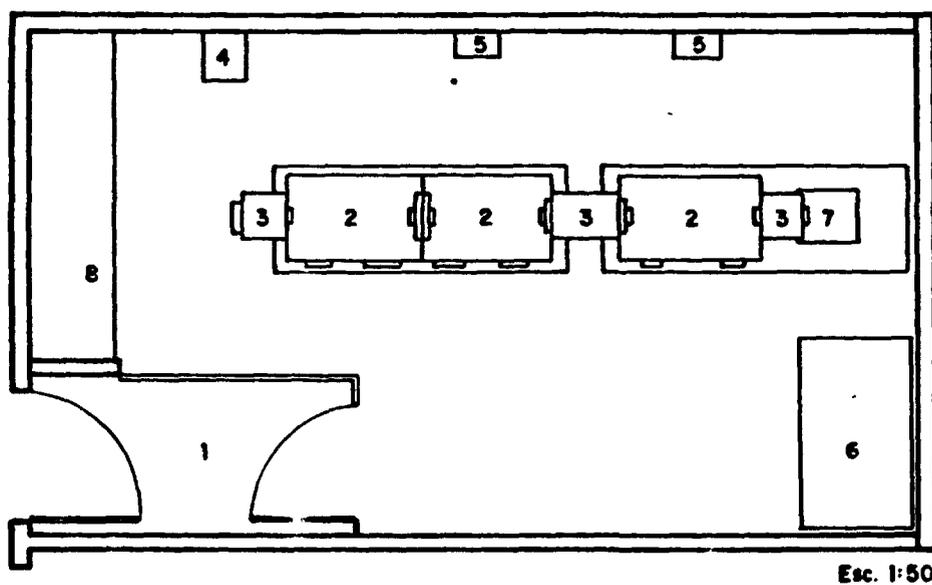
A temperatura recomendada para estes ambientes é de aproximadamente 22°C e a umidade do ar ao redor de 40%. Também é mantida pressão positiva para garantir que o fluxo de ar seja de dentro para fora da sala, diminuindo a possibilidade de contaminação externa.

Segundo a norma 209-B do Federal Standard - EUA - (1973) são três as classes de limpeza do ar, sendo a classificação baseada na contagem de partículas de tamanhos determinados.

- . Classe 100 - O número de partículas com tamanho  $\geq 0,5\mu$  não deve exceder a 100/pé cúbico;
- . Classe 10.000 - O número de partículas com tamanho  $\geq 0,5\mu$  não deve ser maior que 10.000pé/cúbico, ou, 65 partículas/pé cúbico com tamanho  $\geq 0,5\mu$ ;
- . Classe 100.000 - O número de partículas de tamanho  $\geq 0,5\mu$  não deve exceder a 100.000/pé cúbico, ou 700 partículas com tamanho  $\geq 5,0\mu$ .

Devido ao alto custo de um laboratório com estas características, foi montado no Departamento de Processos Especiais do IPEN um microlaboratório-classe 100 usando o princípio dos conceitos que caracterizam este ambiente.

A planta do laboratório montado pode ser observada na figura III.1, o qual é constituído por uma ante-sala, para que não haja um contato direto entre o laboratório e o exterior, e pelo laboratório propriamente dito. O ar é tomado da atmosfera



Esc. 1:50

- 1- ANTE-SALA
- 2- GLOVE BOX
- 3- ANTE-CAMARA
- 4- SISTEMA DE FILTROS ABSOLUTOS
- 5- DESTILADOR
- 6- CAPELA DE FLUXO LAMINAR - CLASSE 100
- 7- PIA
- 8- ARMÁRIO

FIG. III.1 - PLANTA DO LABORATÓRIO LIMPO - CLASSE 100

e insuflado para a sala sofrendo uma purificação inicial através de um sistema de pré-filtros (figura III.2), que resulta em um ambiente com classe de limpeza ao redor de 10.000, e pressão positiva. Dentro desta sala foram instaladas três "glove-boxes" e uma capela de fluxo laminar classe 100, e dois destiladores de quartzo. Esta sala teve suas paredes e teto revestidos com papel de parede e os materiais metálicos, em sua maioria, substituídos por plásticos ou pintados com tinta epoxi.

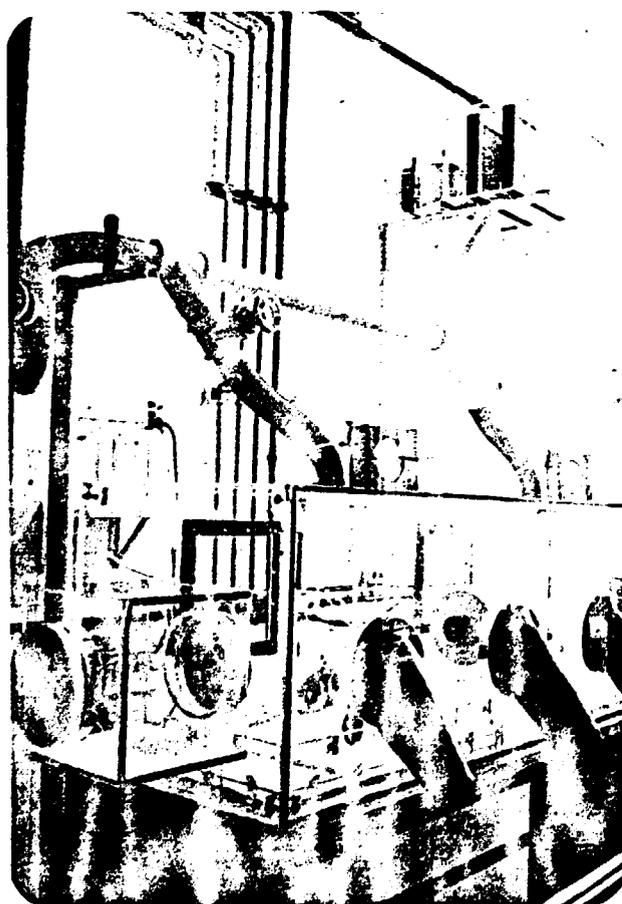


Figura III.2 - Vista parcial do laboratório limpo-classe 100, onde pode ser observado o sistema de pré-filtros.

As "glove-boxes" foram construídas com acrílico e são interligadas através de ante-câmaras. O ar que alimenta estas câmaras é absorvido da sala (classe 10.000) e novamente puri

ficado com o emprego de dois filtros absolutos tipo HEPA ligados em série, fornecendo classe 100 de limpeza (figura III.3). Nessas "glove-boxes" é mantida pressão positiva, em um intervalo de 5 a 10 mmca, o que propicia uma melhor troca de ar. Em cada compartimento é desenvolvida uma atividade, ou seja, secagem de material plástico, coleta de ácidos destilados pela técnica "sub-boiling", e tratamento inicial de amostras (fase de dissolução e preparação para posterior purificação de chumbo).

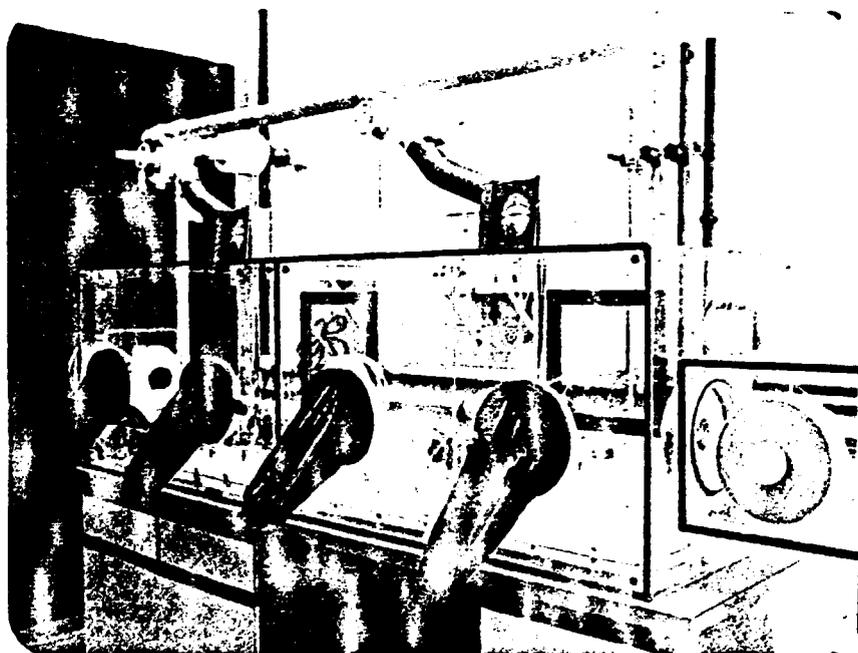


Figura III.3 - Sistema de purificação do ar através de filtros absolutos.

A capela de fluxo laminar, que integra este laboratório, também possui um filtro de ar absoluto, assim que seu interior é caracterizado por classe 100 de limpeza do ar. Nesta capela é realizada a separação de chumbo pela técnica de troca iônica e a deposição de amostras em filamento, assim como a preparação de reagentes diluídos.

Também nesta sala foram instalados dois destiladores

de quartzo que são empregados na purificação de reagentes utilizados nas análises isotópicas de chumbo. O produto destilado é coletado no interior de uma "glove-box", sendo que a conexão destilador-frasco de coleta é feita por um tubo de teflon.

### III.3 PURIFICAÇÃO DE REAGENTES PELA TÉCNICA "SUB-BOILING"

A técnica de destilação "sub-boiling" foi inicialmente desenvolvida por pesquisadores do National Bureau of Standards (EUA), devido a necessidade de reagentes ultrapuros que seriam utilizados na determinação de elementos-traço (Kuehner et al., 1972).

A purificação do ácido é baseada na evaporação quiescente do líquido através de aquecimento, que é feito por resistências elétricas introduzidas no destilador, situadas em um nível superior em relação ao líquido a ser destilado, e não provocando a ebulição deste. O material que compõe o destilador é quartzo; para o caso de ácido fluorídrico é utilizado politetrafluoretileno (Mitchell, 1982 a,b).

A eficiência do método está no fato de que não havendo ebulição, não há formação de bolhas, as quais poderiam durante sua ruptura interagir partículas na corrente de vapor, o que acarretaria em contaminação do líquido destilado (Kuehner et al., 1972).

Algumas recomendações são dadas para a destilação de ácidos nítrico e clorídrico. Para o caso do ácido nítrico concentrado é sugerida uma destilação à baixa temperatura para prevenir a formação de  $\text{NO}_2$ . Para o ácido clorídrico é recomendado que o ácido esteja diluído (~ 10N); ácido concentrado ao ser aquecido formaria bolhas que podem contaminar o produto final.

Para a purificação de água, o produto mostra melhor

qualidade quando houver prévia deionização através de colunas de troca iônica, e posterior destilação "sub-boiling" (Murphy, 1976).

A destilação de ácido fluorídrico é feita com o emprego de dois frascos de teflon conectados por um bloco do mesmo material, como sugerido por Mattinson (1972). Uma lâmpada fornece calor para uma lenta evaporação, sem ebulição, no frasco alimentador, e o vapor condensa num frasco receptor que é resfriado com gelo.

A vantagem do uso de destiladores de quartzo em relação à técnica de dois frascos, como sugerido por Mattinson (op cit), é o rendimento. A produção diária de ácidos nítrico e clorídrico obtida em destilador de quartzo é de 150 a 300mL, respectivamente, enquanto que a de ácido fluorídrico é de 15mL.

Os ácidos nítrico, clorídrico e fluorídrico, e água destilados pela técnica "sub-boiling" e usados na preparação de amostras foram analisados pela técnica de voltametria por redissolução anódica (Giolito, 1980), para determinação do teor de chumbo. O ácido bromídrico intensamente usado durante a preparação química das amostras, não foi purificado devido seu alto nível de toxicidade; foi empregado aquele mais puro encontrado no mercado, HBr suprapur Merck, com 5 ppb de chumbo.

Na tabela III.1 são mostrados os teores de chumbo nos ácidos destilados pela técnica "sub-boiling" e nos disponíveis no mercado, em grau analítico (PA) e suprapuro (SP), marca Merck. A concentração de chumbo encontrada na água destilada pela técnica "sub-boiling" é de 0,02 ppb.

TABELA III.1 - Teor de chumbo (ppb) nos ácidos destilados pela técnica "sub-boiling" e nos comerciais grau supra puro (SP) e analítico (PA).

REAGENTE	DESTILADO "SUB-BOILING"	COMERCIAL SP	COMERCIAL PA
HNO <sub>3</sub>	0,1	5,0	10,0
HF	0,32	10,0	50,0
HCl	0,4	5,0	20,0

#### III.4 PROCEDIMENTOS QUÍMICOS DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE ROCHA PARA ANÁLISES ISOTÓPICAS DE CHUMBO

Neste trabalho dois diferentes procedimentos químicos de preparação de amostras para análises isotópicas de chumbo foram testados. Ambos os procedimentos baseiam-se na dissolução da rocha via ácida, separação de chumbo empregando a técnica de troca iônica, e deposição da fração de chumbo em filamento.

##### III.4.1 DISSOLUÇÃO DE ROCHAS

Na literatura são vários os métodos utilizados para a dissolução de amostras de minerais e rochas (Gray e Oversby, 1972; Krogh, 1973; Croudace, 1980; Thirlwall, 1982; Trocki et al., 1984; Shihomatsu et al., 1987).

Neste trabalho dois métodos de dissolução foram testados: Método I baseado em Shihomatsu et al. (1987), e Método II baseado em Teixeira (com. verbal, 1987) o qual é empregado pelo Laboratório de Geocronologia da Universidade de Oxford.

Para testar ambos os métodos cerca de 300mg de amostra foram dissolvidos em bomba de pressão, composta por um becker e tampa de teflon e carcaça de aço-inoxidável.

#### III.4.1.1 MÉTODO I DE DISSOLUÇÃO

O procedimento de dissolução de amostra encontra-se resumido na figura III.4.

A dissolução se inicia com a introdução de 1,0ml de ácido nítrico concentrado e 10,0ml de ácido fluorídrico 40% no becker de teflon contendo a amostra. O becker é vedado com fita de teflon e submetido a uma agitação no ultra-som por 10 minutos. Posteriormente, é colocado na carcaça de aço-inoxidável e levado à mufla durante 24 horas à 140°C.

Após o resfriamento da bomba de digestão e evaporação da solução em chapa elétrica, a amostra é tratada através de estágios sucessivos com 1,0ml de ácido perclórico concentrado; 5,0ml de ácido nítrico concentrado, e 10,0ml de ácido clorídrico 8N. Após estas etapas o resíduo é dissolvido em 5,0ml de ácido clorídrico 1N, estando a amostra preparada para ser submetida à etapa de separação química de chumbo.

#### III.4.1.2 MÉTODO II DE DISSOLUÇÃO

Um esquema do procedimento deste método pode ser observado na figura III.5.

A primeira etapa deste método é igual a do Método I, isto é, adição de ácidos nítrico e fluorídrico à amostra e aquecimento em mufla por 24 horas à 140°C.

Após o resfriamento e evaporação da solução a amostra é tratada, também através de estágios sucessivos, com 2,0ml

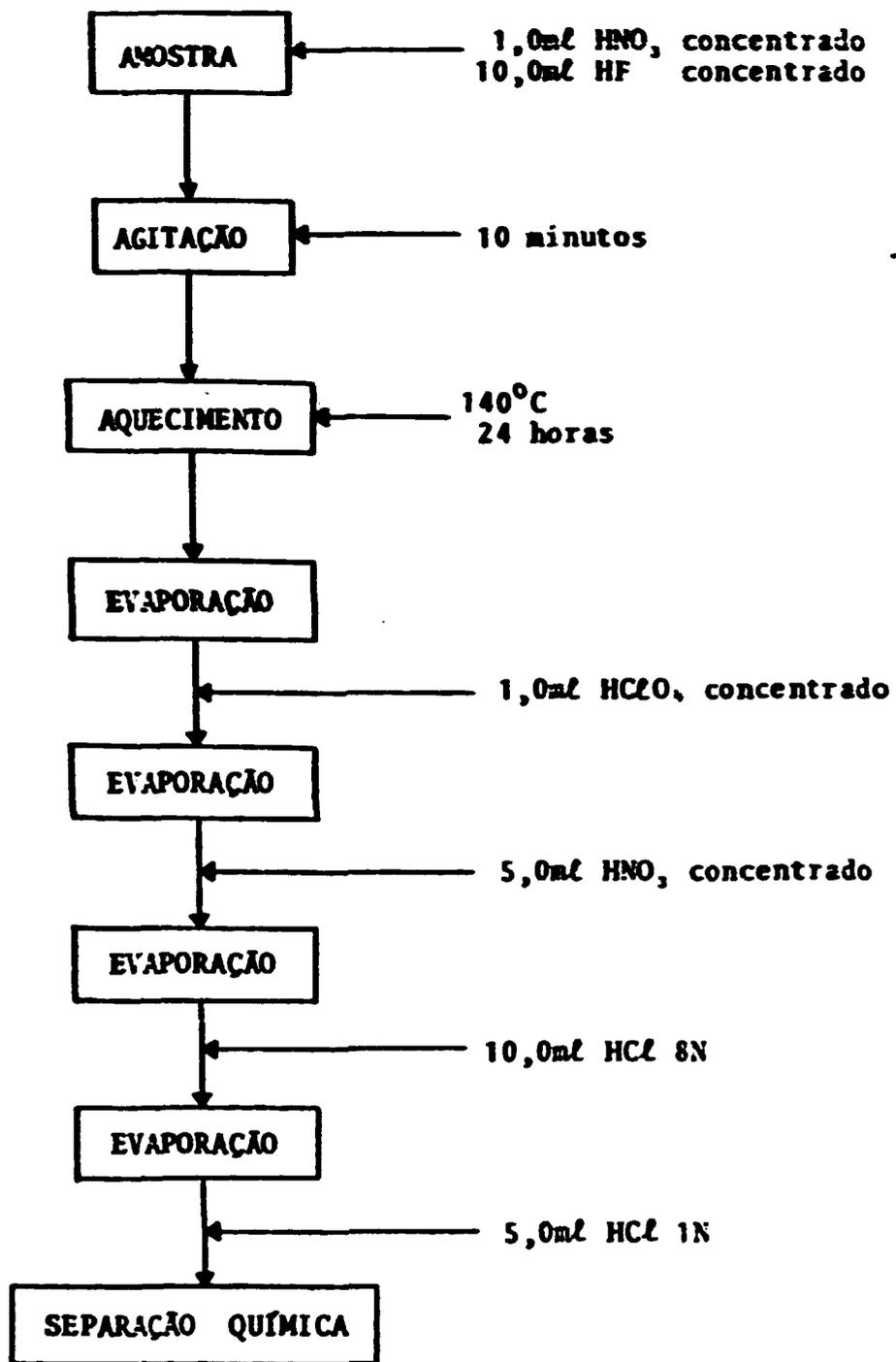


FIGURA III.4 - Esquema do procedimento químico do Método I de dissolução de rochas (baseado em Shihomatsu et al., 1987).

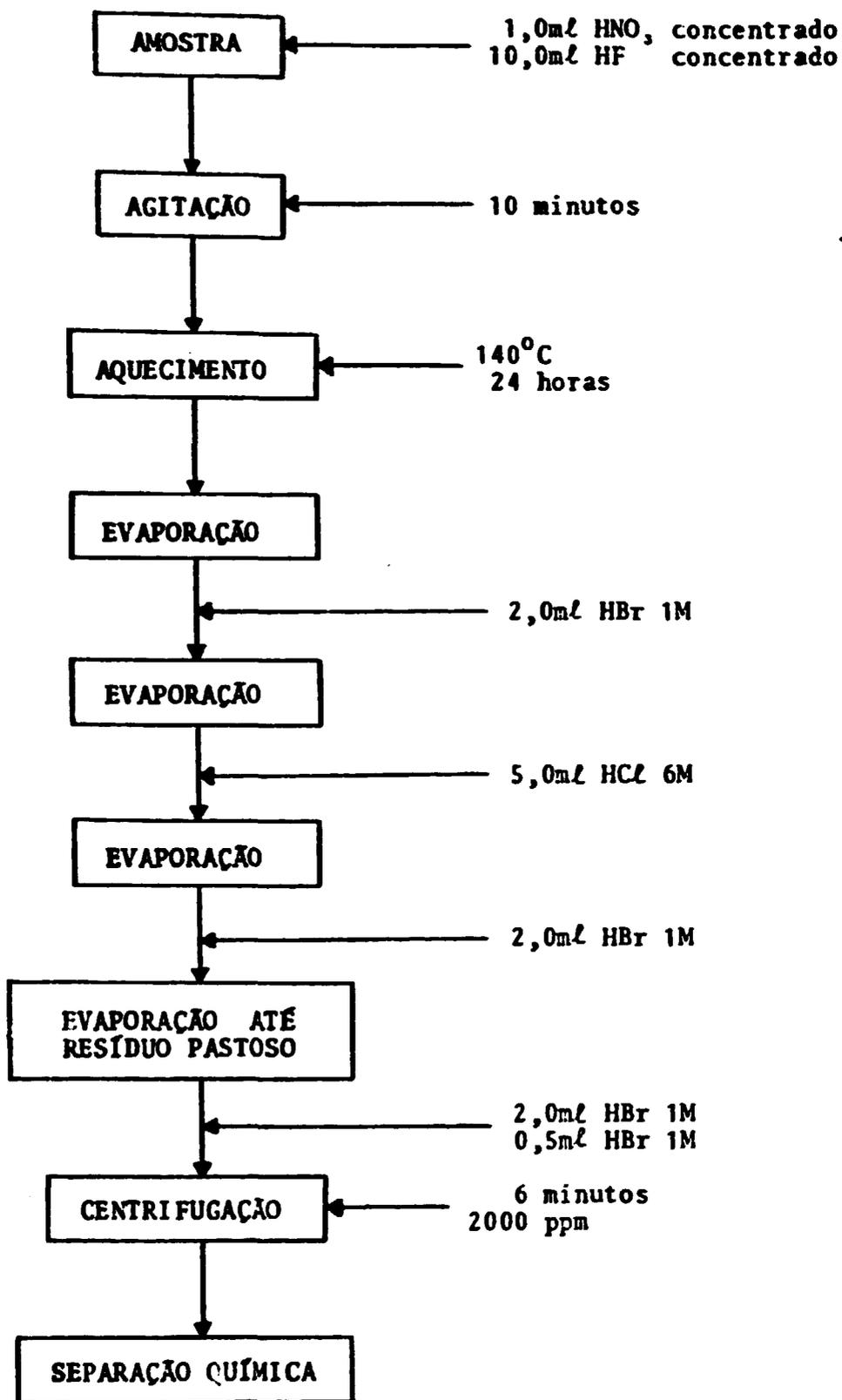


FIGURA III.5 - Esquema do procedimento químico do Método II de dissolução de rochas (baseado em Teixeira, com. verbal, 1987).

de ácido bromídrico 1,0M; 5,0ml de ácido clorídrico 6M; 2,0ml de ácido bromídrico 1,0M. Nesta fase a amostra não é evaporada até a secura, mas até a formação de uma pasta vermelho-acastanhada, e a esta são adicionados 2,0ml de ácido bromídrico 1M; a solução de amostra é transferida para um tubo de ensaio. O becker é lavado com 0,5ml do mesmo ácido e esta solução é adicionada a anterior. A amostra é centrifugada por 6 minutos a uma velocidade de 2.000 rpm. O sobrenadante da solução é que será levado à etapa de separação e purificação de chumbo empregando a técnica de troca iônica.

#### III.4.2 SEPARAÇÃO QUÍMICA DE CHUMBO

Através da técnica de troca iônica, com o emprego de resina aniônica, dois métodos de separação química de chumbo foram testados. O Método A é baseado em Johnson e Polhill (1957); as amostras sujeitas a este procedimento de purificação de chumbo foram previamente tratados pelo Método I de dissolução de rochas. O Método B de separação de chumbo baseia-se em Teixeira (com. verbal, 1987) e as amostras foram preparadas pelo Método II de dissolução.

##### III.4.2.1 MÉTODO "A" DE SEPARAÇÃO DE CHUMBO

- Resina empregada: Bio Rad, AG 1-X8, 200-400 mesh, Cl<sup>-</sup>.
- Dimensões da coluna de quartzo:
  - . comprimento : 150mm
  - . diâmetro interno: 8mm
- Altura da coluna de resina: 80mm

## Preparação da Resina e Condicionamento da Coluna

- 1) Pesar cerca de 1,0g de resina;
- 2) Adicionar cerca de 40ml de ácido clorídrico 2N;
- 3) Agitar no ultra-som por 20 minutos;
- 4) Descansar por 1 noite;
- 5) Retirar o sobrenadante;
- 6) Adicionar cerca de 20ml de ácido clorídrico 2N e agitar;
- 7) Colocar um "plug" de lã de quartzo na parte inferior da coluna;
- 8) Percolar água destilada e preencher a coluna com a resina até uma altura de ~ 90mm;
- 9) Percolar pela coluna 30ml de ácido clorídrico 1N e acertar o menisco em 80mm;
- 10) Percolar 20ml de ácido clorídrico 0,01N;
- 11) Percolar 10ml de ácido clorídrico 1N.

## Separação de Chumbo

Após a coluna estar condicionada da forma descrita acima:

- 1) Percolar os 5,0ml de solução da amostra em meio ácido clorídrico 1N (ver ítem III.4.1.1);
- 2) Lavar as paredes da coluna com 5 x 10,0ml de ácido clorídrico 1N;
- 3) Eluir o chumbo com ácido clorídrico 0,01N, desprezando os 2 primeiros ml e recolhendo os últimos 8ml.

### III.4.2.2 MÉTODO "B" DE SEPARAÇÃO DE CHUMBO

- Resina empregada: Bio Rad, AG 1-X8, 200-400 mesh,  $Cl^-$ .

- Dimensões da coluna de vidro:
  - . comprimento : 85mm
  - . diâmetro interno: 5mm
- Altura da coluna de resina: 70mm

#### Preparação da Resina e Condicionamento da Coluna

- 1) Pesar cerca de 1,0g de resina;
- 2) Adicionar cerca de 40ml de água destilada;
- 3) Agitar no ultra-som por 20 minutos;
- 4) Repousar por ~ 3 horas;
- 5) Retirar o sobrenadante;
- 6) Adicionar cerca de 20ml de água destilada e agi  
tar;
- 7) Colocar um "plug" de lã de quartzo na parte infe  
rior da coluna;
- 8) Percolar água e preencher a coluna com a resina até uma altura de ~ 80mm;
- 9) Percolar 2,0ml de água;
- 10) Percolar 2,0ml de ácido bromídrico 1M e acertar o menisco em 70mm.

#### Separação de Chumbo

Com a coluna preparada como descrito acima:

- 1) Percolar os 2,5ml de solução de amostra em meio  
ácido bromídrico 1M (ver item III.4.1.2);
- 2) Lavar as paredes da coluna com 3,0ml de ácido bro  
mídrico 1M (0,5; 0,5 e 2,0ml);
- 3) Eluir o chumbo com 4,0ml de ácido clorídrico 6M;
- 4) Evaporar e dissolver o resíduo com 2,0ml de ácido  
bromídrico 1M;
- 5) Recondicionar a coluna com 2,0ml de água destilada e 2,0ml de ácido bromídrico 1M;

6) Percolar pela coluna a solução do item 4;

7) Repetir o processo a partir do item 2.

O processo de purificação de chumbo é repetido 3 vezes.

As calibrações das colunas, em ambos os métodos, foram feitas através da detecção de Pb nas frações coletadas, empregando a técnica de absorção atômica.

### III.4.3 DEPOSIÇÃO DE AMOSTRA EM FILAMENTO

Após a obtenção da fração de chumbo purificado como descrito no item anterior a amostra é evaporada, e o resíduo dissolvido com algumas gotas de ácido nítrico 0,1N. Esta concentração é suficientemente diluída para não afetar as propriedades físico-químicas do filamento.

O filamento empregado nas análises isotópicas de chumbo é de rênio refinado por zona com dimensões de 0,001" x 0,025" (espessura x largura), previamente degaerificado a uma corrente de 4A sob uma pressão de  $10^{-6}$  Torr durante 30 minutos, com a finalidade de eliminar as impurezas (sódio, potássio, etc) adquiridas na montagem.

Para uma melhor ionização de chumbo durante a análise isotópica é necessária a deposição de aditivos ao filamento, tais como: solução de sílica-gel e ácido fosfórico, os quais foram preparados da seguinte forma:

#### Solução de Sílica-Gel

Esta solução foi preparada pelo método sugerido por Richards (com. verbal, 1978). Em um becker de teflon foram adicionadas ~ 15,0g de sílica-gel Merck "60 HR extra pure" e ~ 100ml de

água destilada, e esta solução sofreu agitações periódicas por uma semana. Após este período a mistura ficou repousando por 3 dias, e então o sobrenadante foi retirado e estocado em um frasco de polietileno. Esta solução é agitada antes de usar.

#### Preparação e Purificação de Ácido Fosfórico

Devido a notável quantidade de chumbo presente no ácido fosfórico, é recomendável que o mesmo seja purificado. Para isto foram utilizadas colunas de polietileno preenchidas com resina catiônica Dowex 50W-X8, 200-400 mesh (Richards, com. verbal, 1978).

O ácido fosfórico concentrado foi diluído a 0,15N e purificado pela técnica de troca iônica e posteriormente reconcentrado a 0,75N.

A deposição da amostra em filamento segue o seguinte procedimento:

- 1) Depositar no filamento 5 $\mu$ l de solução de sílica-gel e 1 $\mu$ l de ácido fosfórico 0,75N;
- 2) Evaporar a uma corrente de 0,6A, até quase seca;
- 3) Depositar 1 gota de amostra em meio nítrico;
- 4) Evaporar a uma corrente de 0,6A até seca;
- 5) Elevar a corrente até o filamento ficar levemente rubro e observar a formação de fumaças brancas (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), causada pela eliminação do excesso de ácido fosfórico no filamento;
- 6) Manter a corrente por 10 segundos e em seguida desligar.

#### III.5 DETERMINAÇÃO DAS RAZÕES ISOTÓPICAS DE CHUMBO POR ESPECTROMETRIA DE MASSA

As medidas das razões isotópicas de chumbo

( $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ), foram obtidas utilizando-se a técnica de multicoleção simultânea.

Inicialmente foram tomadas medidas com detetor Daly, que é tipicamente empregado nos casos em que a corrente iônica é menor que  $5,0 \times 10^{-13}\text{A}$ . A corrente iônica no presente caso foi de 1,5 a  $2,0 \times 10^{-13}\text{A}$ , e a corrente de filamento em torno de 1,5A. Estas razões preliminares obtidas com a técnica de "peak jumping" não entraram no cômputo final, mas tão somente serviram para comparação e também para uma focalização iônica inicial.

Nas medidas com detetor Faraday as correntes iônicas totais foram em geral, de  $2,0 \times 10^{-12}$ ,  $5,0 \times 10^{-12}$ ,  $1,0 \times 10^{-11}$  e  $2,0 \times 10^{-11}\text{A}$ , e geralmente com 2 a 3 blocos para cada uma dessas correntes (cada bloco corresponde a 10 razões medidas). As correntes de filamento ficaram entre 1,6 a 2,0A e o número de razões determinadas para cada amostra foi em torno de 100. Os erros internos foram, em geral, menores que 0,03%.

### III.6 DETERMINAÇÃO DO FATOR DE FRACIONAMENTO DOS ISÓTOPOS DE CHUMBO

A determinação do fator de fracionamento isotópico inerente à técnica de termoionização foi realizada com o emprego do padrão de Pb NBS-982.

Frações deste padrão foram depositadas em doze filamentos e tiveram suas razões determinadas em épocas diferentes, a fim de registrar as possíveis variações que poderiam ocorrer no aparelho. O número de razões isotópicas de chumbo obtidas foi ao redor de 1300, e os valores médios destas razões medidas, assim como os valores NBS tabelados podem ser observados na Tabela III.2.

TABELA III.2 - Valores das razões isotópicas de Pb tabelados e medidos para o padrão NBS-982.

RAZÕES	VALOR TABELADO NBS	VALOR MEDIDO
$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	36,744318	36,638675
$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	17,159457	17,129212
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	36,738453	36,684816

O cálculo para a determinação do fator de discriminação para  $DM = 1$  u.m.a., levando-se em consideração as razões isotópicas  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  é exemplificado abaixo:

$$DM (\%) = \left[ 1 - \left( \frac{(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{med}}}{(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{tab}}} \right) \right] \frac{100}{4}$$

$$DM (\%) = \left[ 1 - \left( \frac{36,638675}{36,744318} \right) \right] \frac{100}{4}$$

$$DM = 0,072\% / \text{u.m.a.}$$

Admitindo-se que o fracionamento isotópico seja diretamente linear à diferença do número de massa dos isótopos de Pb, os fatores multiplicativos para as razões 208/204, 207/204 e 206/204 serão respectivamente: 0,288, 0,216 e 0,144%. Estes fatores estão muito próximos e concordantes, dentro do erro experimental das medidas, se a discriminação de massa foi calculada tomando-se por base as razões 206/204. O fator, neste caso, para 208/204 é 0,292%, o que comprova a validade de se admitir uma correção linear em função das diferenças de massa.

III.7 AVALIAÇÃO DAS TÉCNICAS QUÍMICO-ANALÍTICAS E ESTABELE  
CIMENTO DA METODOLOGIA ISOTÓPICA Pb/Pb.

A avaliação dos procedimentos químico-analíticos desenvolveridos neste trabalho foi realizada em duas etapas com o emprego de seis amostras de migmatitos de São José dos Campos, SP; destas, cinco são de neossoma e uma de paleossoma. Estas mesmas amostras foram analisadas no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Oxford, Inglaterra, e seus resultados foram utilizados como um parâmetro comparativo. Esta comparação foi feita, principalmente, em função das idades calculadas a partir das razões isotópicas medidas, já que podem ocorrer variações entre as razões individuais como reflexo da heterogeneidade das composições isotópicas de chumbo nas amostras, e também porque as razões isotópicas medidas, nesta fase do trabalho, não foram corrigidas para o efeito de fracionamento isotópico.

Na primeira etapa dois diferentes métodos de dissolução e dois respectivos métodos de separação de chumbo foram empregados. As amostras tiveram suas razões isotópicas determinadas no espectrômetro de massa, e a idade calculada foi comparada com aquela da Universidade de Oxford.

Com base aos dados da etapa anterior foi desenvolvida a segunda etapa, com otimização dos procedimentos e nova comparação dos resultados. Nesta etapa foi definida a técnica que seria empregada para a datação de rochas pela metodologia isotópica Pb/Pb.

A seguir serão descritos os procedimentos realizados em ambas as etapas, os resultados obtidos e sua avaliação.

Nesta primeira etapa todo o procedimento químico envolvido foi realizado em laboratório químico convencional, com utilização de reagentes grau P.A., já que a finalidade desta fase era a de testar os métodos e não o nível de contaminação.

Desta forma, as cinco amostras de neossoma e uma de paleossoma foram submetidas aos Métodos I de dissolução e "A" de separação de chumbo, enquanto que pelos Métodos II de dissolução e "B" de separação foram preparadas três destas amostras de neossoma e a de paleossoma. Estas amostras foram depositadas em filamento de rênio de arranjo simples com adição de sílica-gel e ácido fosfórico 0,75N, e tiveram suas razões isotópicas determinadas no espectrômetro de massa VG-354 do Centro de Pesquisas Geocronológicas da USP, o qual se encontrava em fase inicial de implantação. Na Tabela III.3 podem ser observadas as razões isotópicas de chumbo obtidas em amostras preparadas pelos dois métodos desenvolvidos neste trabalho e as razões obtidas em Oxford.

A partir das razões isotópicas determinadas para as amostras de neossoma foi traçada uma isócrona Pb/Pb e a idade obtida foi de  $1.604 \pm 440$  M.a. (figura III.6a). Com as razões determinadas em Oxford, nas mesmas amostras, a idade isocrônica Pb/Pb foi de  $1.275 \pm 260$  M.a. (figura III.6b).

Pelas razões isotópicas fornecidas por ambos os métodos aplicados concluímos que para amostras com teor médio a alto de chumbo, como é o caso dos neossomas, ambos os métodos mostraram-se adequados. Deve-se aqui esclarecer que o Método "A" de separação de chumbo, baseado em Johnson e Polhill (1957) foi inicialmente desenvolvido para purificação de chumbo em alimentos, onde a matriz é bem menos complexa que a de uma rocha; este método foi aplicado por Leroy e Holliger (1984) para separação de

chumbo em minerais de urânio e mostrou-se satisfatório. No entanto, para amostras de rocha-total, principalmente aquelas com menor teor de chumbo como é o caso do paleossoma dos migmatitos, este método não é aplicável, já que não foi possível detectar Pb durante a análise por espectrometria de massa (ver Tabela III.3). Já o Método "B" de separação de chumbo mostrou bons resultados mesmo quando se tratando de amostra de paleossoma.

Tendo em vista estes fatores optou-se pelos Métodos II de dissolução e "B" de separação de chumbo para a continuação do trabalho, em uma segunda etapa.

Em relação à diferença entre a idade obtida nesta etapa com aquela de Oxford, pode ser explicada pela grande contaminação existente, tanto ambiental quanto a nível de reagentes utilizados. Um fato que deve ser levado em consideração é que o espectrômetro de massa utilizado estava em fase inicial de implantação e que estas eram as primeiras análises isotópicas de chumbo determinadas em amostras de rocha, o que acarretou em um procedimento analítico não padronizado e com erros externos bastante altos, ao redor de 0,2%.

### III.7.2 ETAPA II

Nesta segunda etapa, já tendo conhecimento da capacidade dos procedimentos químico-analíticos, os trabalhos foram direcionados para os possíveis efeitos de contaminação das amostras, por chumbo estranho, provindo principalmente do ambiente e dos reagentes empregados. Neste sentido as cinco amostras de neossoma analisadas nesta etapa foram preparadas em laboratório limpo-classe 100 e com reagentes destilados pela técnica "sub-boiling"; somente o ácido bromídrico empregado foi de grau P.A., devido a indisponibilidade no mercado do reagente em nível de

maior pureza. Também nesta etapa as amostras foram somente preparadas pelos Métodos II de dissolução e "B" de separação de chumbo, o qual havia se mostrado mais eficiente na etapa anterior.

As razões isotópicas obtidas nesta segunda etapa e sua comparação com aquelas obtidas em Oxford, podem ser observadas na Tabela III.4.

A idade isocrônica Pb/Pb obtida pelas razões isotópicas determinadas nesta segunda etapa foi de  $1.386 \pm 290$  M.a. (figura III.6c) um valor mais próximo e concordante com os 1.275 M.a. (figura III.6b) determinados pelo Laboratório de Oxford.

Esta concordância das idades, dentro do erro experimental, pode ser explicada pelos procedimentos empregados, como o uso de um laboratório limpo-classe 100 e do emprego dos reagentes de grau bastante puro. Também nesta etapa os procedimentos para a obtenção das razões isotópicas foram padronizados, diminuindo com isso o erro externo para menos de 0,1%, valor este totalmente concordante com o de Oxford.

Assim sendo, pode-se concluir da grande importância do laboratório limpo-classe 100 montado para desenvolver este trabalho, e do alto grau de pureza dos reagentes exigidos nas análises isotópicas de chumbo. Igualmente, o procedimento químico é bastante importante, e neste sentido os Métodos II de dissolução e "B" de separação de chumbo mostraram-se plenamente adequados para o desenvolvimento rotineiro da metodologia isotópica Pb/Pb.

TABELA III.3 - Razões isotópicas de chumbo obtidas na Etapa I deste trabalho e as razões determinadas na Universidade de Oxford, Inglaterra.

AMOSTRA	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	OBS.
1*	16,6824	15,4289	38,2598	I/A
	-	-	-	II/B
	16,735	15,544	38,632	Oxford
2*	16,3924	15,4099	37,3599	I/A
	16,5162	15,4160	37,3510	II/B
	16,484	15,513	37,646	Oxford
3*	19,6521	15,7233	49,0203	I/A
	-	-	-	II/B
	19,806	15,791	49,648	Oxford
4*	17,7772	15,5564	40,8747	I/A
	17,7734	15,5595	40,7038	II/B
	17,860	15,664	41,341	Oxford
5*	18,1920	15,6005	41,4100	I/A
	18,1799	15,5827	41,1328	II/B
	18,222	15,675	41,754	Oxford
6**	S/deteccção	S/deteccção	S/deteccção	I/A
	19,9418	15,9066	42,5536	II/B
	20,390	16,082	43,660	Oxford

\* - Neossoma

\*\* - Paleossoma

**TABELA III.4 - Razões isotópicas de chumbo obtidas em amostras de neossoma na Etapa II deste trabalho e razões determinadas na Universidade de Oxford, Inglaterra.**

<b>AMOSTRA</b>	<b><math>^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}</math></b>	<b><math>^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}</math></b>	<b><math>^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}</math></b>	<b>OBS.</b>
1	16,835	15,444	38,120	N.T.
	16,735	15,544	38,632	Oxford
2	16,496	15,410	37,315	N.T.
	16,484	15,513	37,646	Oxford
3	19,256	15,639	47,455	N.T.
	19,806	15,791	49,648	Oxford
4	17,811	15,548	40,465	N.T.
	17,860	15,664	41,341	Oxford
5	18,262	15,613	41,161	N.T.
	18,222	15,675	41,754	Oxford

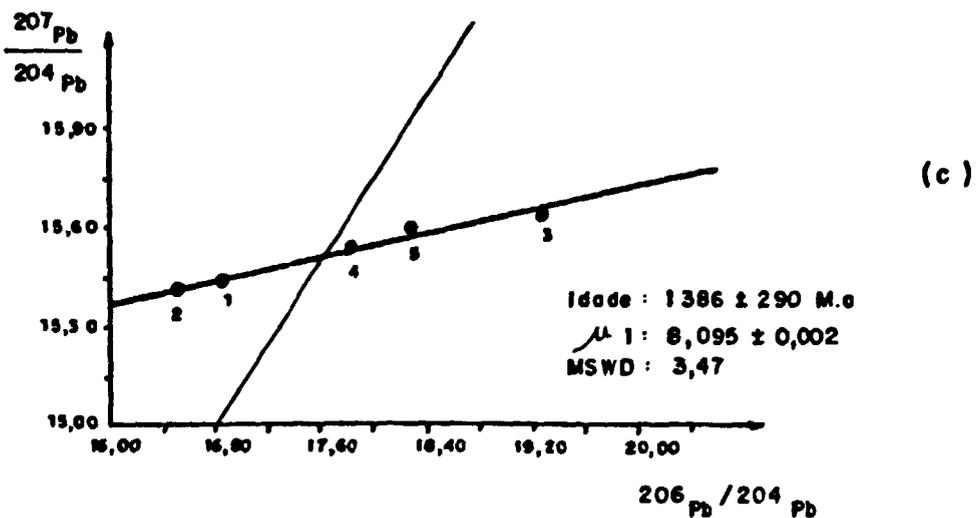
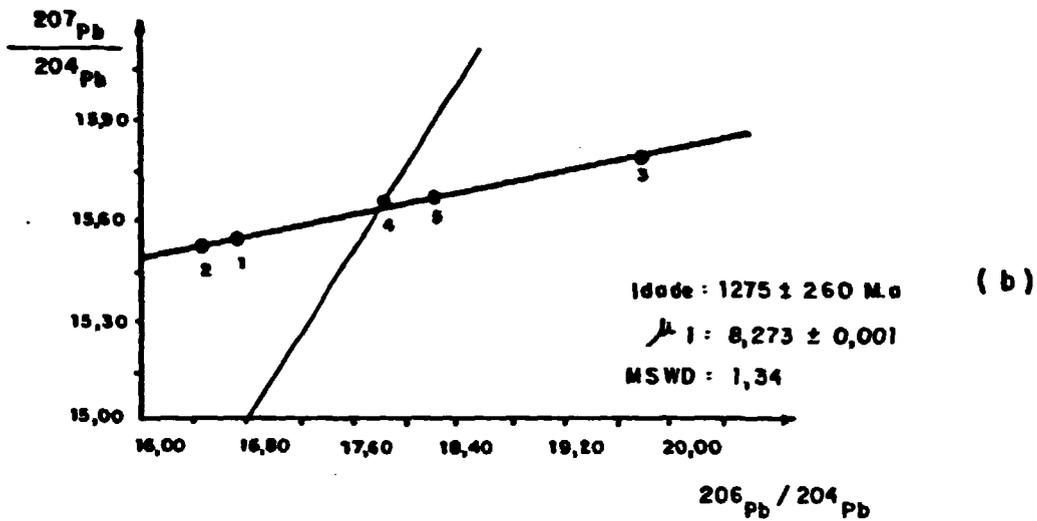
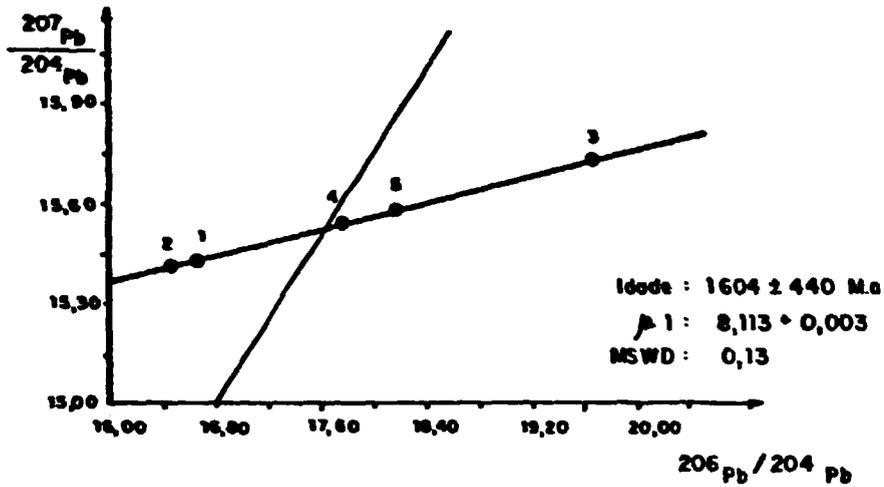


FIGURA III.6 - DIAGRAMA ISOCRÔNICO  $\hat{Pb}/Pb$  PARA AMOSTRAS DE NEOSSOMA OBTIDO COM AS RAZÕES ISOTÓPICAS DETERMINADAS NA ETAPA I DESTE TRABALHO (a), EM OXFORD, INGLATERRA (b) E NA ETAPA II DESTE TRABALHO (c).

#### IV. DADOS GEOLÓGICOS E GEOCRONOLÓGICOS REGIONAIS E DA ÁREA EM ESTUDO

As rochas datadas neste trabalho tratam-se de migmatitos, gnaisses facoidais e gnaisses protomiloníticos da região de São José dos Campos, SP. Todas estas rochas estão situadas na região de domínio do Complexo Embu.

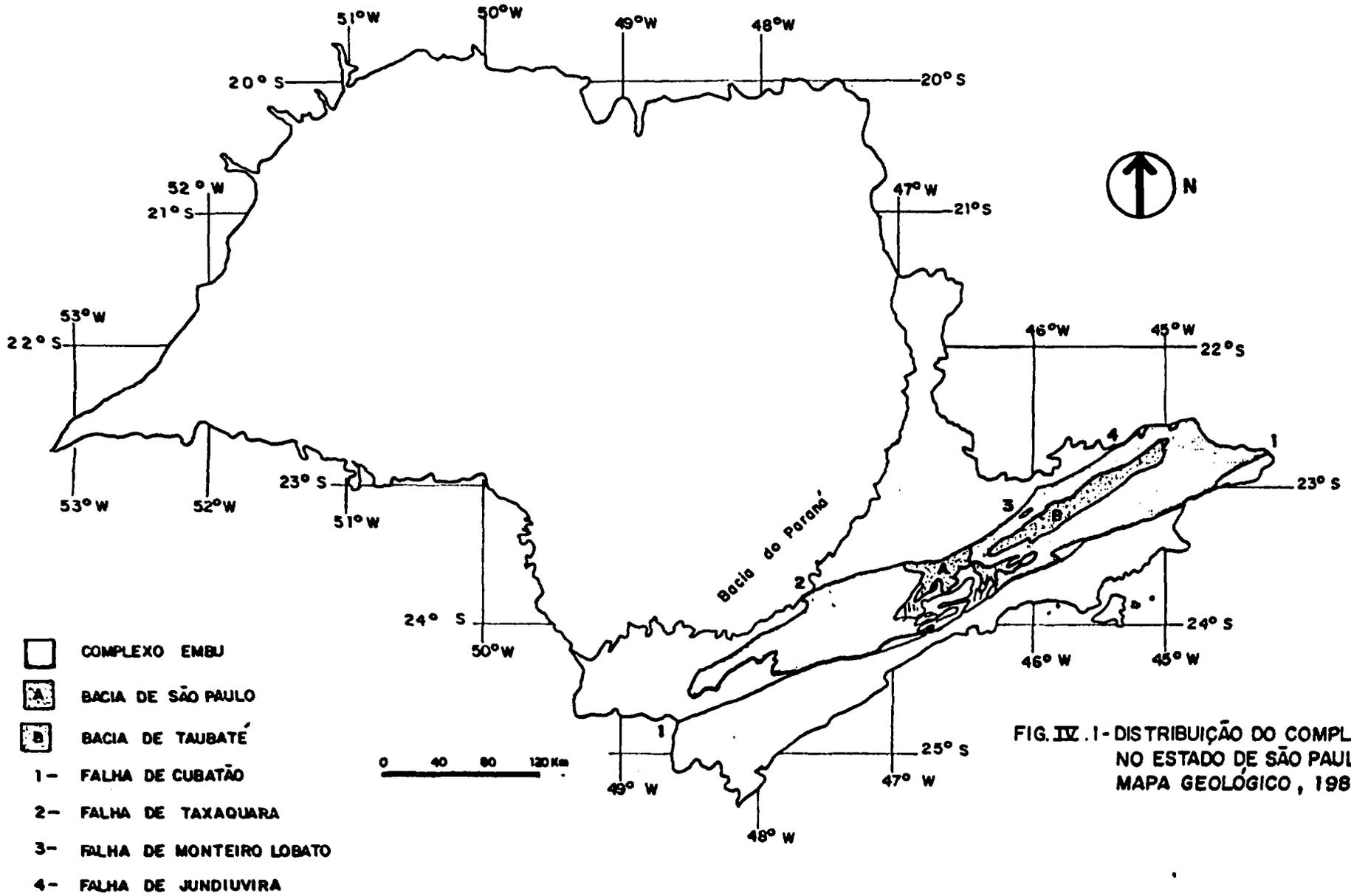
A seguir será dada uma visão geral e sucinta da geologia do Complexo Embu, dados geocronológicos disponíveis na literatura para o mesmo, assim como a localização e descrição litológica da área em estudo.

##### IV.1 DADOS GEOLÓGICOS DO COMPLEXO EMBU

O Complexo Embu foi definido por Hasui em 1975, e segundo este autor ele estaria inserido no Grupo Açungui, sendo constituído por rochas gnáissico-migmatíticas, enquanto que o Complexo Pilar do Sul, também dentro deste grupo, seria representado por sequências meta-vulcano-sedimentares no fácies xisto verde a anfibolito. O Grupo Açungui pertence à Faixa de Dobramentos Ribeira (Almeida et al., 1973) ou Faixa de Dobramentos Sudeste (Almeida et al., 1976), constituindo o Sistema Dobrado Apiaí (Hasui et al., 1975) do Ciclo Brasileiro.

Segundo o Mapa Geológico do Estado de São Paulo na escala 1:500.000 (1981), o Complexo Embu é delimitado a norte pelas Falhas de Taxaquara - Monteiro Lobato - Jundiuvira, e a sul pela Falha de Cubatão (figura IV.1).

Litologicamente o Complexo Embu é constituído por ortognaisses, migmatitos e metassedimentos. Granitóides brasileira



nos intrusivos são comuns.

Segundo Hasui et al. (1981) no citado Complexo predomina migmatitos, em geral do tipo estromático, onde o paleossoma pode ser gnáissico ou xistoso, e o neossoma é quartzo-feldspático de composição granítica ou pegmatítica. Carneiro (1977) estudando a Folha de São José dos Campos separou os migmatitos daquela região em heterogêneos e homogêneos, cujos paleossomas seriam xistosos e gnáissicos, respectivamente. Corpos metabasíticos irregulares com dimensões variadas podem ocorrer como núcleos paleossomáticos (Hasui et al., 1981). Associados a estes migmatitos podem ocorrer gnaisses facoidais cinzentos.

Os metassedimentos são representados por xistos predominantemente de granulação fina a muito fina, contendo quartzo, biotita e/ou muscovita, com intercalações de quartzitos, anfibolitos, rochas cálcio-silicáticas e lentes de mármore.

Muitos corpos granitóides intrusivos ocorrem no Complexo Embu, dispendo-se em geral segundo a direção regional NE-SW. Estas rochas foram objeto de vários estudos, dentre os quais destacam-se os de Hasui et al. (1978), Wernick (1979), e Janasi e Ulbrich (1985).

O fácies metamórfico generalizado destas litologias é anfibolito, com ocorrência muito comum de silimanita, e localmente anfibolito alto, que se manifesta através de migmatizações. O metamorfismo regional é considerado contemporâneo à fase de transposição (Sadowski, 1974; Carneiro, 1977).

Campos Neto et al. (1983) e Campos Neto e Basei (1983) denominam de Complexo Santa Isabel um conjunto de blastomilonitos limitados a norte com o Grupo São Roque através da zona de falha de Monteiro Lobato - Jaguari, e afetados pelas Falhas de Santa Luzia e Buquira. Deste modo a área de distribuição do Complexo Embu, segundo o Mapa Geológico de Estado em 1:500.000

(1981) seria modificada em parte. Neste conjunto de blastomilonitos duas unidades litoestratigráficas foram reconhecidas por Campos Neto et al. (1983): unidade dos blastomilonito-gnaisses facoidais na base e a unidade dos blastomilonito-gnaisses bandados no topo; o conjunto encontra-se parcialmente migmatizado.

Maiores detalhes sobre as ocorrências do Complexo Embu são descritas em: Coutinho (1971), Sadowski (1974), Carneiro (1977), Hasui e Sadowski (1976), Fonseca et al. (1979), Hasui et al. (1980), Sobreiro Neto et al. (1983) e Fernandes (1987,1988).

#### IV.2 DADOS GEOCRONOLÓGICOS ANTERIORES

Os dados geocronológicos disponíveis para as rochas do Complexo Embu, foram obtidos pelos métodos radiométricos Ar/Ar, K/Ar, Rb/Sr, Pb/Pb e U/Pb.

Vandoros e Franco (1966) analisando granitos da região de Mogi das Cruzes determinaram idades convencionais Rb/Sr em duas amostras de rocha total e em uma muscovita, e quatro idades K/Ar em minerais destes granitos. Segundo estes autores as idades Rb/Sr ao redor de 620 M.a. representariam a idade de crystalização dos granitos, enquanto que as idades K/Ar de 460 M.a. significariam um evento termal que afetou estas rochas.

Cordani e Bittencourt (1967) mostram idades K/Ar em minerais de rochas metassedimentares e gnáissico-migmatíticas do Grupo Açungui, e dos corpos graníticos intrusivos. Segundo estes autores, as idades variam em um intervalo de 450-650 M.a. que é interpretado como um evento térmico que poderia refletir um ciclo orogênico ocorrido na área nesta época. Idades significativamente mais antigas, em torno de 1400 M.a. foram obtidas em um anfólio pertencente ao migmatito que ocorre a SW de Jacupiranga, e em um plagioclásio do epidiorito de Penhinha; esta idade mos

Minioli (1971) obteve seis idades K/Ar em minerais micáceos e feldspato de rochas graníticas e migmatíticas do Complexo Embu, que ocorrem a sul de São José dos Campos. As idades de aproximadamente 470 M.a. são interpretadas pelo autor (op cit) como a época de resfriamento regional.

Cordani e Kawashita (1971) determinaram isócronas de referência Rb/Sr em rocha total, para os granitóides intrusivos do Grupo Açungui. Para os granitos de Mauá e Itaquera, que fazem parte do Complexo Embu, as idades Rb/Sr convencionais foram  $670 \pm 180$  M.a. e  $600 \pm 90$  M.a., respectivamente, e representariam a época de formação destes granitos. Estas idades foram calculadas usando  $\lambda_{Rb} = 1,47 \times 10^{-11}$  ano<sup>-1</sup>.

Kinoshita (1976) determinou idades pelo método Ar/Ar em minerais constituintes de três amostras de dioritos do Complexo Embu descritos por Coutinho (1972), que ocorrem na localidade de Penhinha, cidade de São Paulo. Para os plagioclásios a idade obtida foi de aproximadamente 1200 M.a., enquanto que para os anfíbios foi de 545 M.a. e para biotitas 515 M.a. Estas idades foram interpretadas, respectivamente, como o início da retenção de Ar na rede cristalina do plagioclásio, sendo que a cristalização do mineral ocorreu anteriormente, e como limites superior e inferior da época de resfriamento regional da área, considerando o evento Brasiliano ocorrido na região.

Cordani e Teixeira (1979) utilizando dados de Kawashita (1969) obtidos em rochas granito-gnáissicas e migmatitos da região da Serra da Mantiqueira, apresentam uma idade isocrônica Rb/Sr de, aproximadamente, 640 M.a., a qual é interpretada como a época de cristalização destas rochas.

Tassinari (1988) fez um amplo estudo geocronológico aplicando os métodos K/Ar, Rb/Sr, Pb/Pb e U/Pb, na porção sude

te do Estado. Em relação ao Complexo Embu os dados obtidos foram:

- . Migmatitos de São José dos Campos - idades isocrônicas Rb/Sr de  $1497 \pm 46$  M.a. para o leucossoma e  $2473 \pm 46$  M.a. para o melanossoma dos migmatitos; as mesmas amostras de leucossoma submetidas à análises isotópicas de Pb mostraram uma idade isocrônica Pb/Pb de  $1275 \pm 240$  M.a. Segundo o autor (op. cit) a idade de 2473 M.a. representaria a época de formação dos protólitos dos migmatitos, enquanto que as mais jovens, seriam a fase de migmatização.
- . Xistos da região de Embú-Guaçú - diagrama isocrônico Rb/Sr em rocha-total mostrou uma idade de  $750 \pm 20$  M.a., que representaria a época da fase sintectônica do evento Brasiliano ocorrido na região.
- . Blastomilonitos gnaisses do Complexo Santa Isabel - determinações feitas em 4 frações de zircões separadas de uma mesma amostra forneceram uma idade U/Pb de  $660 \pm 13$  M.a., que é interpretada como a idade de cristalização magmática, e consequentemente da formação da rocha. O autor (op cit) utilizando dados de Wernick et al. (1976), obtidos no mesmo conjunto de rochas pelo método Rb/Sr em rocha-total, determinou uma idade isocrônica de  $645 \pm 38$  M.a. para estas rochas, que mostrou-se concordante com a idade U/Pb em zircões.
- . Granitóides pós-tectônicos - para o Maciço Granítico de Embú-Guaçú, a idade isocrônica Rb/Sr de  $612 \pm 83$  M.a. é interpretada como a época de colocação deste corpo em níveis superiores da crosta. Neste mesmo corpo o autor (op cit) realizou uma análise K/Ar em cristais de muscovita de um veio pegmatítico associado, e obteve uma idade de  $552 \pm 15$  M.a., a qual é atribuída à época de formação de tal veio. Para o granito da Serra do Quebra Cangalha o autor (op cit) mostra dados Rb/Sr inéditos de Kawashita, que definiram uma idade isocrônica de  $713 \pm 43$  M.a. para o referido corpo.

O presente trabalho foi realizado em amostras de rochas que ocorrem ao longo da Rodovia Tamoios (SP-099) entre as cidade de São José dos Campos e Paraibuna (figura IV.2).

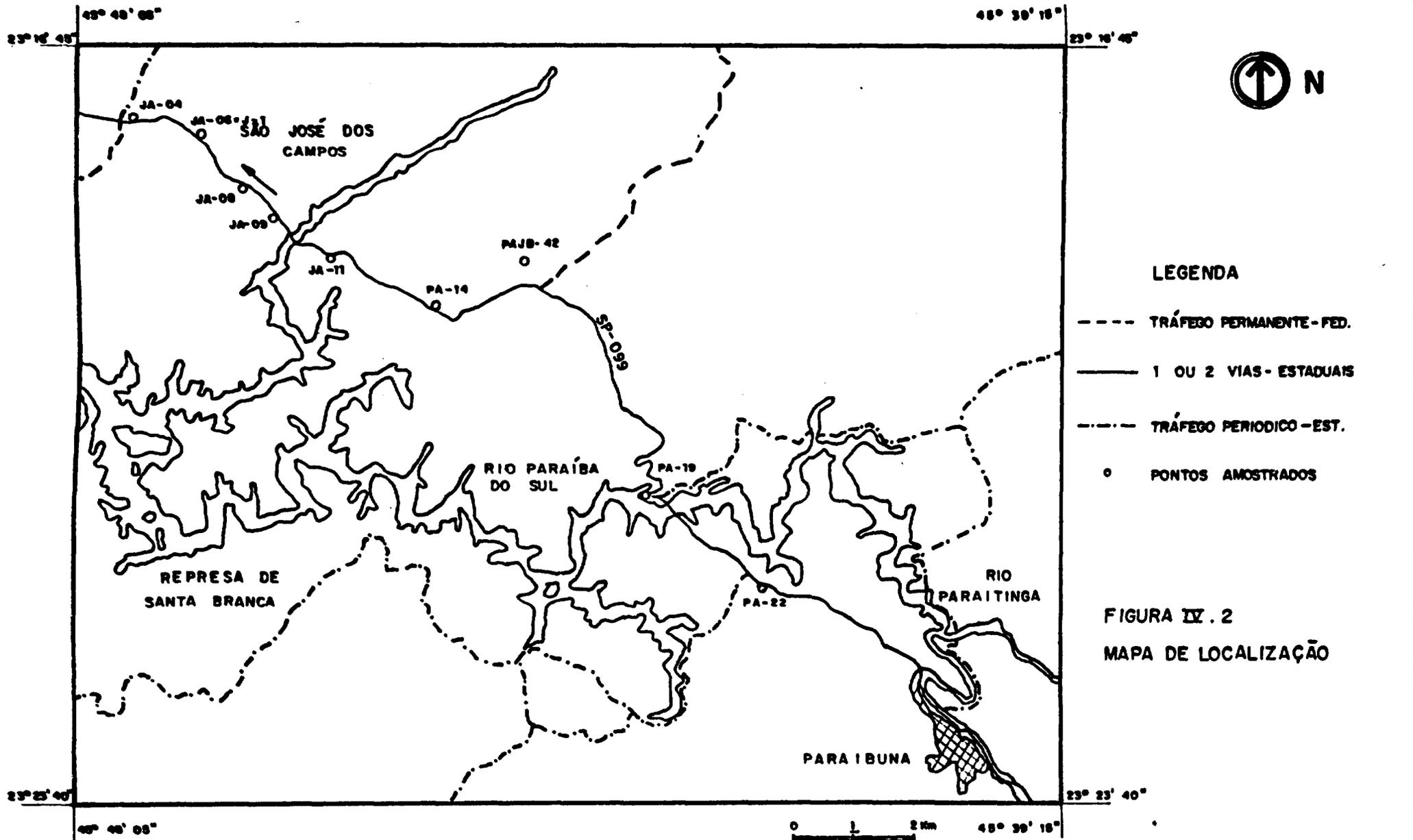
Segundo Fernandes (1988) que acompanhou a coleta de amostras para o estudo geocronológico, na região entre São José dos Campos e Paraibuna ocorrem migmatitos com estruturas estromáticas, nebulíticas e "schollen", sendo que o paleossoma é constituído por biotita gnaisses e biotita-hornblenda gnaisses de composição granítica a tonalítica. Podem ser observadas duas gerações de neossoma, um mais antigo de coloração cinza claro de granulação fina a média, e outro de cor rósea e bem mais grosseiro que corta o primeiro. Estes migmatitos são observados em cortes de estrada, em sua maioria não alterados. Comumente estas rochas apresentam bandas de leucossoma com "envelopes" de melanossoma, podendo chegar a um nebulito ou a um migmatito do tipo "schollen", mas geralmente mostram estrutura estromática. Estes migmatitos foram amostrados nos pontos JA-06 e JA-09, onde se coletaram porções de paleossoma e de neossoma mais antigo (de coloração cinza claro). Nos pontos JA-14 e PAJB-42, foram coletados megacristais de feldspato róseo com aproximadamente 20cm de diâmetro, que provavelmente foram produzidos durante a segunda geração de neossoma.

Associados a estes migmatitos ocorrem, em bancos ou boudins métricos, rochas mesocráticas a hornblenda e plagioclásio ou biotita-hornblenda gnaisses tonalíticos, também apresentando migmatização. Biotita gnaisses facoidais (pontos JA-04 e JA-08) comumente a eles se associam. Estes gnaisses têm matriz de granulação fina e exibem cristais estirados de feldspato branco com até 2cm; granadas são minerais acessórios.

Também associados aos migmatitos ocorrem biotita gnaisses com turmalina, protomiloníticos e homogêneos; podem apresentar bandas róseas ou brancas ricas em olhos de feldspato (ponto 11).

Mais a sul, próximo a Paraibuna, ocorre uma unidade metassedimentar constituída por xistos que mostram intercalações decimétricas a métricas de biotita gnaisse fino homogêneo; bandas de rochas cálcio-silicáticas, e quartzitos impuros. A esta unidade associam-se biotita gnaisses cinzentos homogêneos de granulção fina a média com raros porfiroblastos de feldspato e raras bandas quartzo-feldspáticas. Mostram textura protomilonítica, e em geral um forte estiramento mineral (pontos PA-19 e PA-22). Estas rochas não se encontram migmatizadas (Fernandes, 1988).

As descrições petrográficas microscópicas das amostras coletadas encontram-se no Apêndice 2.



## V. APLICAÇÃO DA METODOLOGIA ISOTÓPICA Pb/Pb ÀS ROCHAS EM ESTUDO E COMPARAÇÃO COM ALGUNS DADOS Rb/Sr.

### V.1 INTRODUÇÃO

Neste trabalho foram analisadas 23 amostras de rocha-total pelo método Pb/Pb, sendo 5 de neossoma, 10 de paleossoma, e 8 de gnaisses que ocorrem associados aos migmatitos ou aos metassedimentos do Complexo Embu. Também foram analisados 2 cristais de feldspato alcalino pertencentes a um neossoma mais jovem que o datado em rocha-total.

Para comparação dos resultados realizaram-se análises pelo método Rb/Sr em 4 amostras de neossoma e 4 de paleossoma, em adição e outras mencionadas por Tassinari (1988).

As amostras submetidas às análises Pb/Pb foram preparadas pelo Método II de dissolução e "B" de separação química de Pb, que se mostraram mais eficientes durante os testes realizados na fase preliminar deste trabalho. Os cálculos das idades foram feitos com o auxílio de um programa desenvolvido em linguagem Applesoft, segundo o modelo de York (1969). As constantes empregadas foram as seguintes:

$$\lambda^{238}\text{U} = 0,155125 \times 10^{-9} \text{ ano}^{-1}$$

$$\lambda^{235}\text{U} = 0,98485 \times 10^{-9} \text{ ano}^{-1}$$

$$^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137,88$$

$$\text{Idade da Terra} = 4,57 \times 10^9 \text{ anos}$$

Composição isotópica do Pb primordial (Troilita de Canyon Diablo):

$$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 9,307$$

$$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 10,294$$

$$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 29,476$$

Todas as razões isotópicas de Pb obtidas neste trabalho foram corrigidas para o efeito de fracionamento isotópico, empregando o padrão de Pb NBS-982. O fator de correção é de 0,072% por unidade de massa atômica (u.m.a.). O erro total admitido para as variações das razões isotópicas de Pb, no cálculo das idades, foi de 0,1%.

As análises pelo método Rb/Sr foram realizadas em amostras de rocha-total, no Centro de Pesquisas Geocronológicas da USP, de acordo com as técnicas descritas por Kawashita (1972), sendo que a constante de decaimento do rubídio empregada no cálculo das idades é aquela proposta por Steiger e Jäger (1977), ou seja,  $\lambda_{\text{Rb}} = 1,42 \times 10^{-11} \text{ ano}^{-1}$ .

As amostras de rocha datadas neste trabalho têm sua localização e descrição petrográfica apresentadas no item IV.3.

## V.2 DADOS GEOCRONOLÓGICOS Pb/Pb

As razões isotópicas de Pb determinadas nas amostras de neossoma, paleossoma e em cristais de feldspato alcalino pertencentes ao neossoma são apresentados na Tabela V.1.

As razões isotópicas obtidas em amostras de rocha-total do paleossoma gnáissico, quando lançados no diagrama isocrônico  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \times ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , fornecem uma idade de  $2.335 \pm 85 \text{ M.a.}$ , com um valor de  $\mu_1 = 8,33$  (figura V.1). Como pode ser observado nesta figura, a amostra JA-6-J ficou claramente fora de reta, assim como outros dois pontos (JA-9-A e B). O ponto JA-6-J embora seja uma amostra de rocha-total, contém maior

quantidade de minerais máficos em relação às demais. Já os pontos JA-9-A e B correspondem a amostra de partes escuras isoladas do paleossoma gnáissico. Portanto, composicionalmente estas três amostras diferem das demais.

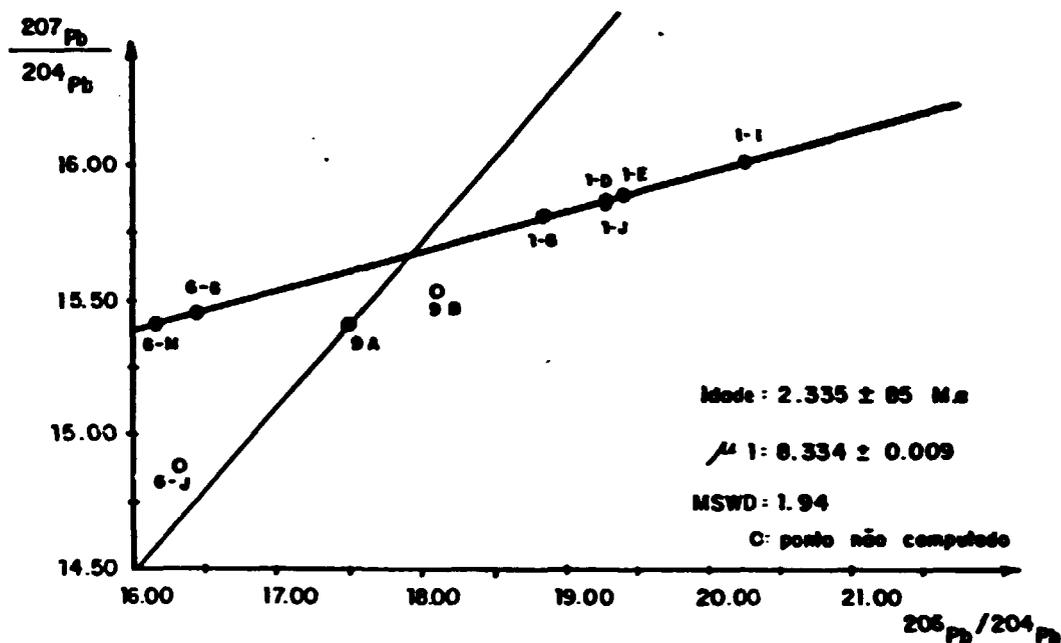


FIGURA V.1 - DIAGRAMA ISOCRÔNICO Pb/Pb PARA AS AMOSTRAS DE PALEOSSOMA DOS MIGMATITOS DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS.

As amostras de neossoma analisadas neste trabalho foram as mesmas que Tassinari (1988) descreveu, sendo que seus dados foram obtidos no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Oxford, Inglaterra. A idade do neossoma determinada no Laboratório de Oxford é de  $1.275 \pm 240$  M.a., com  $\mu_1 = 8,27$ , enquanto que a idade isocrônica determinada neste trabalho, após a correção do efeito de fracionamento isotópico das razões de Pb, é de  $1.388 \pm 290$  M.a., com  $\mu_1 = 8,15$  (figura V.2).

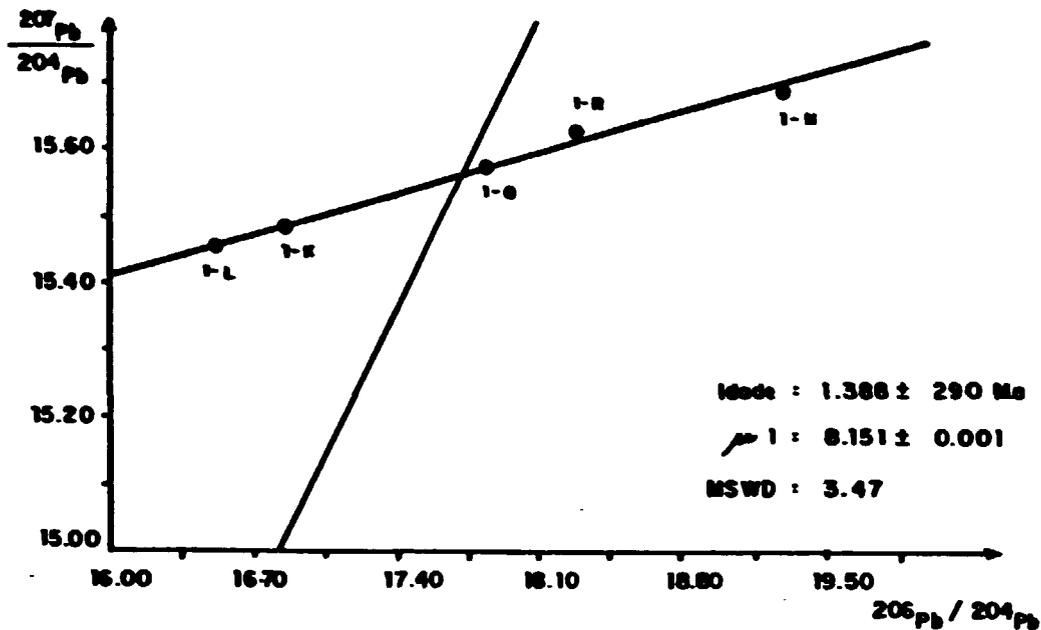


FIGURA V. 2 - DIAGRAMA ISOCRÔNICO Pb/Pb PARA AS AMOSTRAS DE NEOSSOMA DOS MIGMATITOS DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS.

As análises isotópicas de Pb realizadas em dois cristais de feldspato alcalino correlacionados a um neossoma mais jovem que aquele datado neste trabalho em rocha-total, têm seus resultados expostos na Tabela V.1. As idades-modelo calculadas segundo o modelo de duplo estágio (Stacey e Kramers, 1975) para as duas amostras foram:

Amostra JA-14 A : 1.347 M.a.

Amostra PAJB-42 : 337 M.a.

As amostras de gnaisses facoidais e gnaisses protomiloníticos associados aos migmatitos, e de biotita gnaisses associados aos metassedimentos, foram analisadas pelo método Pb/Pb e as razões isotópicas de Pb obtidas são mostradas na Tabela V.2.

Em uma primeira tentativa todos os pontos foram lan

cados no diagrama isocrônico  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \times ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (figura V.3). A melhor reta corresponde a uma idade ao redor de 2.600 M.a., com  $\mu_1 = 7,91$ . O grande espalhamento dos pontos no diagrama é explicado pela variação, não tanto litológica, mas sim genética destas rochas. Dessa forma esta idade seria destituída de qualquer significado geológico.

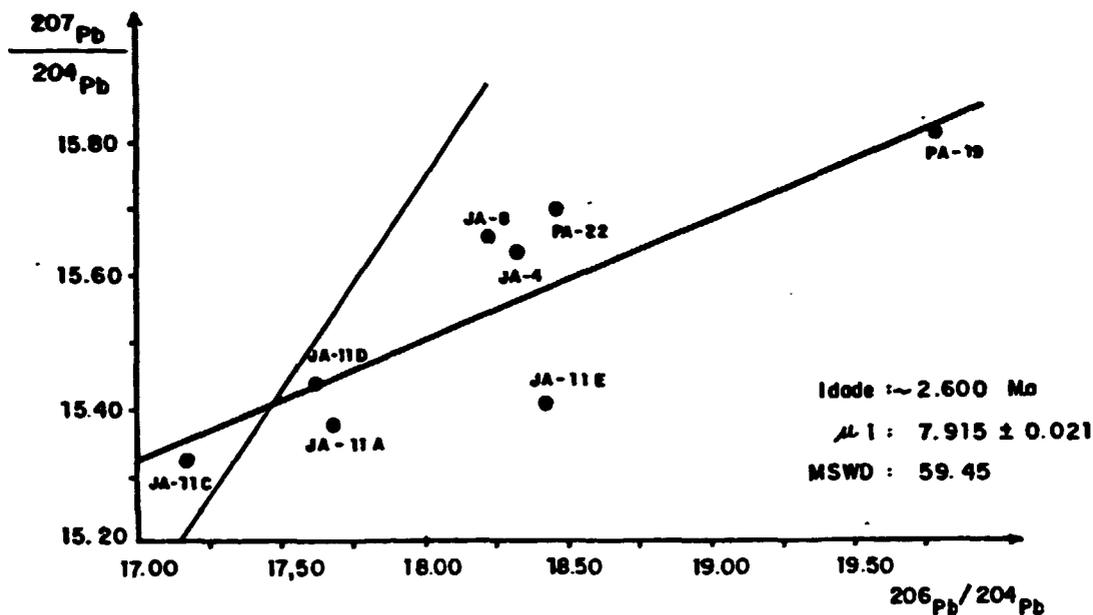


FIGURA V.3- ISÓCRONA DE REFERÊNCIA PELO MÉTODO Pb/Pb DOS GNAISSES ASSOCIADOS AOS MIGMATITOS E METASSEDIMENTOS DO COMPLEXO EMBU.

Devido à íntima associação entre os migmatitos e os gnaisses facoidais, foram lançados no diagrama as razões isotópicas de Pb das amostras de paleossoma e destes gnaisses. A reta determinada é apresentada na figura V.4, cuja inclinação fornece uma idade de  $2.351 \pm 83$  M.a., com um valor de  $\mu_1 = 8,29$ , exibindo concordância com aquela obtida com as amostras de paleossoma.

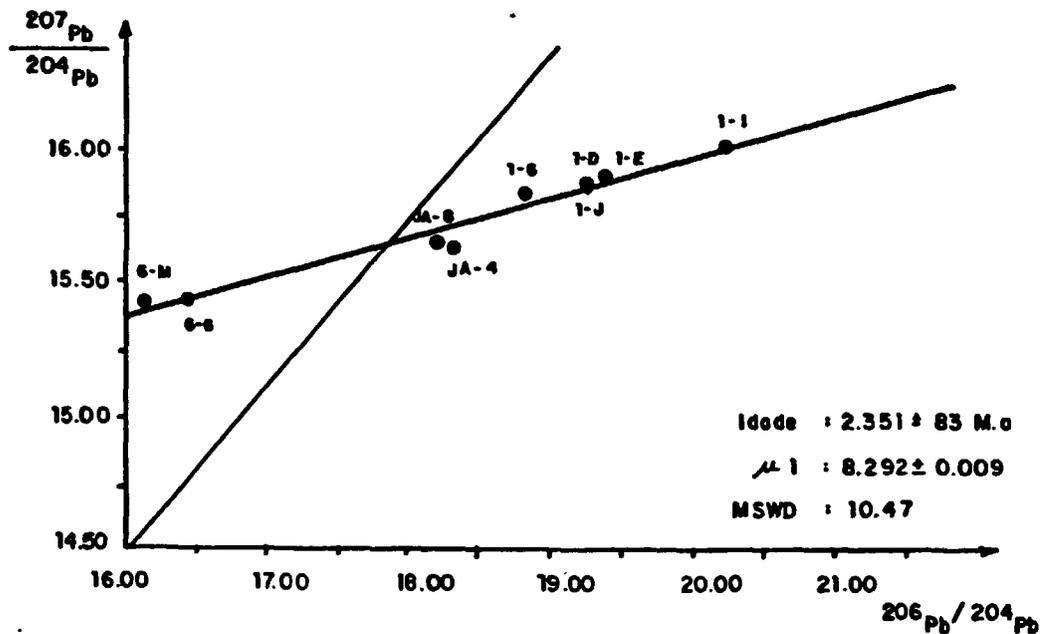


FIGURA V.4 - DIAGRAMA ISOCRÔNICO Pb/Pb PARA AS AMOSTRAS DE PALEOSSOMA E GNAISSES FACÓIDAI ASSOCIADOS AO AOS MIGMATITOS DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS.

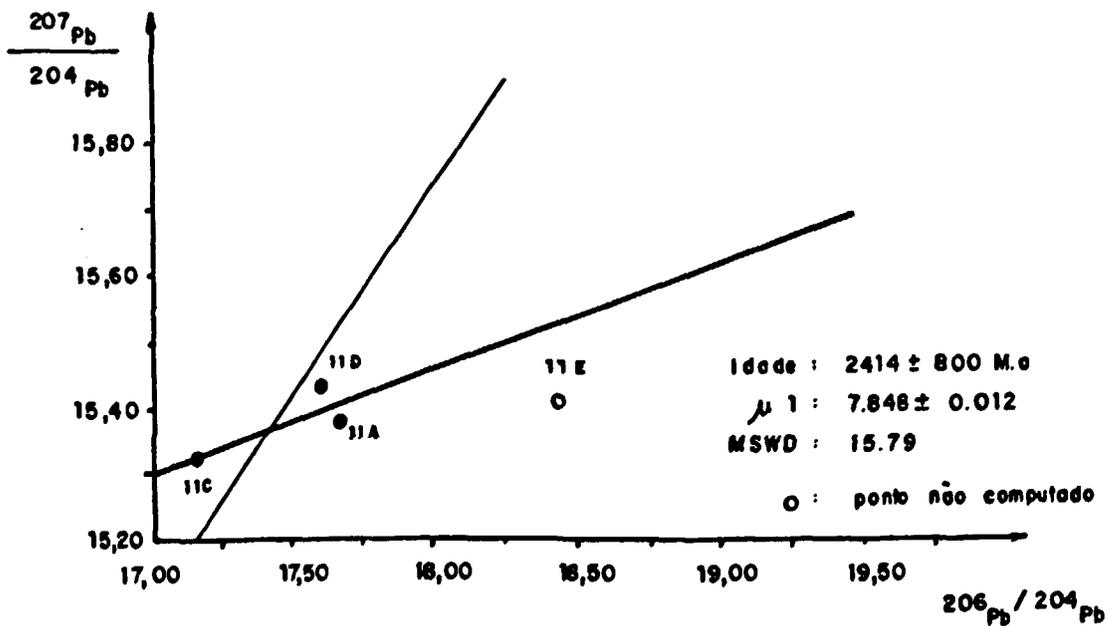


FIGURA V.5 - DIAGRAMA ISOCRÔNICO Pb/Pb PARA OS GNAISSES PROTOMILONÍTICOS ASSOCIADOS AOS MIGMATITOS DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS.

TABELA V.1 - Razões isotópicas de Pb determinadas em amostras de rocha-total de neossoma e paleossoma dos migmatitos, e em cristais de feldspato alcalino.

Nº DE CAMPO	ROCHA	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
J-1-K	Migm-Neossoma	16,859	15,477	38,230
J-1-L	Migm-Neossoma	16,520	15,443	37,422
J-1-N	Migm-Neossoma	19,284	15,673	45,592
J-1-Q	Migm-Neossoma	17,837	15,582	40,582
J-1-R	Migm-Neossoma	18,288	15,647	41,279
J-1-D	Migm-Paleossoma	19,290	15,882	43,564
J-1-E	Migm-Paleossoma	19,388	15,913	43,309
J-1-G	Migm-Paleossoma	18,847	15,840	40,597
J-1-I	Migm-Paleossoma	20,255	16,018	43,223
J-1-J	Migm-Paleossoma	19,288	15,873	43,970
JA-6-G	Migm-Paleossoma	16,453	15,435	38,092
JA-6-J	Migm-Paleossoma	16,371	14,902	37,507
JA-6-M	Migm-Paleossoma	16,155	15,436	37,143
JA-9-B	Migm-Paleossoma (p. escura)	18,096	15,531	38,979
JA-9-A	Migm.Paleossoma (p. escura)	17,487	15,415	37,908
JA-14-A	Feld.Alcalino	16,657	15,535	36,345
JAJB-42	Feld.Alcalino	18,984	15,919	36,307

Razões isotópicas corrigidas com padrão NBS-982.

TABELA V.2 - Razões isotópicas de Pb determinadas em rocha-total de gnaisses da região de São José dos Campos.

Nº DE CAMPO	ROCHA	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
JA-04	Gn.Facoidal	18,332	15,637	41,072
JA-08	Gn.Facoidal	18,234	15,656	41,047
PA-19	Bt.Gnaisse	19,810	15,805	40,048
PA-22	Bt.Gnaisse	18,465	15,701	38,079
JA-11-A	Gn.Prot.	17,623	15,441	37,640
JA-11-C	Gn.Prot.	17,163	15,319	37,785
JA-11-D	Gn.Prot.	17,674	15,372	37,392
JA-11-E	Gn.Prot.	18,435	15,407	37,198

Razões isotópicas corrigidas com padrão NBS-982.

No diagrama Pb/Pb, as razões isotópicas dos gnaisses protomiloníticos associados aos migmatitos mostraram-se bastante dispersas. A melhor reta corresponde a uma idade de  $2.414 \pm 800$  M.a., com valor de  $\mu_1 = 7,85$  (figura V.5).

### V.3 DADOS GEOCRONOLÓGICOS Rb/Sr

Datações pelo método Rb/Sr nesta área também foram realizadas por Tassinari (1988). Os dados analíticos Rb/Sr de Tassinari (op cit) e outros determinados neste trabalho são apresentados na Tabela V.3.

Tassinari (1988) analisando amostras de paleossoma dos migmatitos de São José do Campos obteve uma idade isocrônica Rb/Sr para estas rochas de  $2.473 \pm 46$  M.a. com r.i. = 0,7003.

Quatro amostras adicionais de paleossoma foram analisadas e reunidas as de Tassinari (op cit). No diagrama isocrônico estas amostras apresentaram um espalhamento bastante amplo dos pontos em relação à reta traçada, mostrando um desequilíbrio isotópico, e sugerem uma idade de  $2.425 \pm 47$  M.a., com r.i. = 0,706 para o paleossoma (figura V.6).

As amostras de neossoma analisadas pelo método Rb/Sr por Tassinari (op cit) apresentaram uma idade de  $1.497 \pm 46$  M.a., com r.i. = 0,735. Quatro amostras destes mesmos neossomas foram datadas neste trabalho e quando lançadas no diagrama isocrônico juntamente com as amostras de Tassinari (op cit), também mostraram uma dispersão dos pontos em relação à reta. A idade obtida é de  $1.434 \pm 40$  M.a., com r.i. = 0,738 (figura V.7).

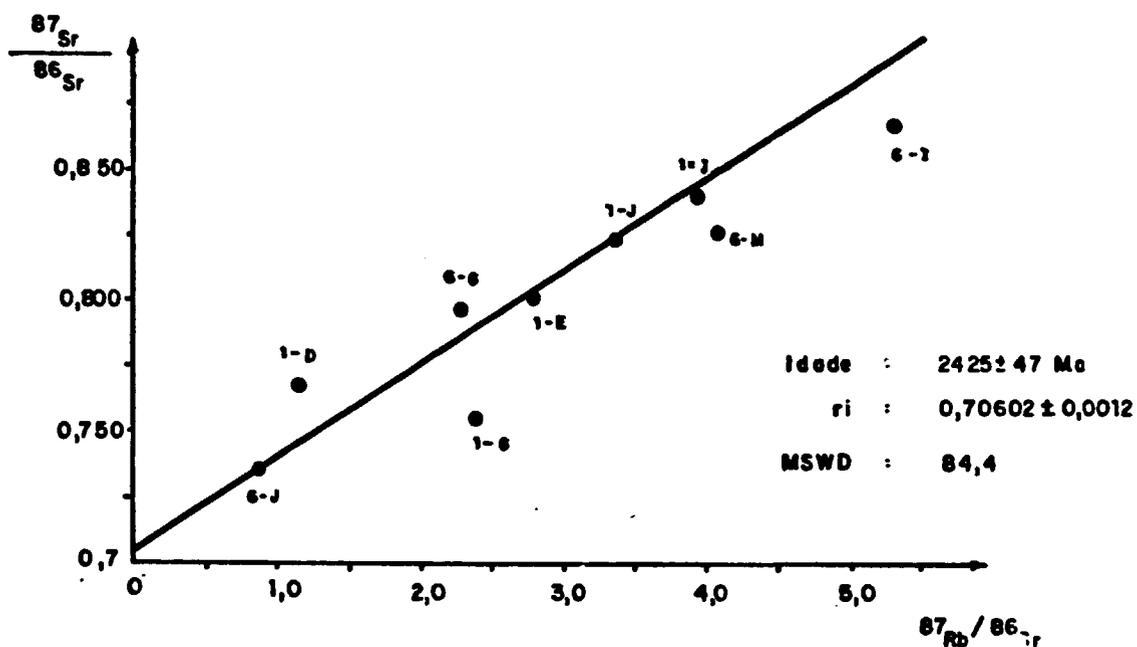


FIGURA V.6 - DIAGRAMA ISOCRÔNICO Rb/Sr PARA AS AMOSTRAS DE PALEOSSOMA DOS MIGMATITOS DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS.

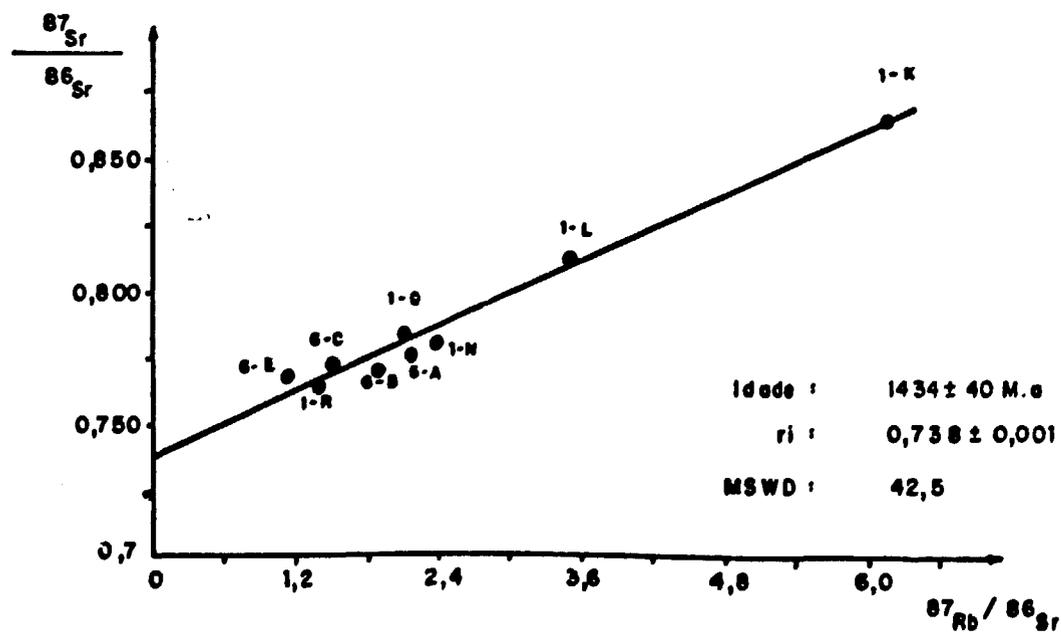


FIGURA V.7 - DIAGRAMA ISOCRÔNICO Rb/Sr PARA AS AMOSTRAS DE NEOSSOMA DOS MIGMATITOS DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS.

TABELA V.3 - Dados analíticos Rb-Sr em rocha-total para as amostras de neossoma e paleossoma dos migmatitos de São José dos Campos.

Nº DE CAMPO	ROCHA	Rb(ppm)	Sr(ppm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	REF.
J-1-K	Neossoma	202,0	97,2	0,8346	6,108	1
J-1-L	Neossoma	135,2	112,2	0,8121	3,508	1
J-1-N	Neossoma	80,3	99,2	0,7800	2,359	1
J-1-Q	Neossoma	102,6	141,8	0,7838	2,110	1
J-1-R	Neossoma	71,3	148,6	0,7654	1,397	1
JA-6-A	Neossoma	137,1	183,8	0,7700	2,172	N.T.
JA-6-B	Neossoma	117,0	178,8	0,7695	1,905	N.T.
JA-6-C	Neossoma	105,5	206,0	0,7717	1,492	N.T.
JA-6-E	Neossoma	89,3	226,0	0,7685	1,150	N.T.
J-1-D	Paleossoma	122,0	304,0	0,7675	1,168	1
J-1-E	Paleossoma	200,1	209,5	0,8001	2,789	1
J-1-G	Paleossoma	181,3	220,5	0,7525	2,390	1
J-1-I	Paleossoma	204,5	151,3	0,8408	3,963	1
J-1-J	Paleossoma	200,0	172,7	0,8222	3,390	1
JA-6-G	Paleossoma	99,9	127,3	0,7960	2,291	N.T.
JA-6-I	Paleossoma	183,7	101,4	0,8671	5,326	N.T.
JA-6-J	Paleossoma	114,4	377,7	0,7337	0,879	N.T.
JA-6-M	Paleossoma	157,4	112,4	0,8251	4,100	N.T.

REFERÊNCIA: (1) Tassinari, 1988

A idade isocrônica Pb/Pb de  $2.335 \pm 85$  M.a. para as rochas do paleossoma dos migmatitos poderia, em princípio, representar a idade de formação da rocha. Contudo, levando-se em consideração o valor de  $\mu_1 = 8,33$  determinado para estas rochas, e que indica um valor mais típico para crosta continental superior, a idade representaria a época de um evento metamórfico do Proterozóico Inferior, e portanto, um retrabalhamento sobre estas rochas que teriam sido formadas, possivelmente no Arqueano.

Estes dados encontram suporte nas análises Rb/Sr onde a idade de  $2.425 \pm 47$  M.a. mostra-se concordante dentro do erro experimental, e o valor da razão inicial de Sr (r.i.) de 0,706 pode representar retrabalhamento em ambiente de crosta continental. Ainda, o grande espalhamento dos pontos (figura V.6), mostra um desequilíbrio isotópico, possivelmente causado pelo metamorfismo.

No entanto, Tassinari (1988) obteve uma idade isocrônica Rb/Sr de  $2.473 \pm 46$  M.a., para estas rochas, com r.i. = 0,7003, o que fez o autor (op cit) interpretar esta idade como a época de formação da rocha a partir de um superevento de acresção crustal, com material diferenciado diretamente do manto superior.

Os supereventos de acresção crustal foram descritos por Moorbath e Taylor (1981) e são baseados em dados isotópicos de Pb, Sr e Nd. Dessa forma é bastante discutível a idéia de Tassinari (op cit) que defende um superevento nesta área, baseando-se apenas na razão inicial de Sr, a qual poderia nem mesmo representar origem mantélica para este material, mas sim a partir de crosta inferior. Além disso, os dados obtidos neste trabalho, tanto para Pb/Pb como para Rb/Sr, mostram valores de  $\mu_1$  e

r.i. que indicam retrabalhamento crustal de material mais antigo.

As amostras de neossoma analisadas pelo método Pb/Pb neste trabalho mostram uma idade de  $1.388 \pm 290$  M.a., que pode ser interpretada como a época da migmatização. O valor de  $\mu_1 = 8,15$  demonstra que estas rochas formaram-se a partir de um retrabalhamento crustal. A idade de  $1.434 \pm 40$  M.a. obtida pelo método Rb/Sr mostra-se concordante, dentro do erro experimental, com a idade Pb/Pb.

Quanto às idades-modelo de 1.347 e 337 M.a. determinadas para os cristais de feldspato alcalino dos pontos PA-14A e PAJB-42, respectivamente, pode-se supor que no primeiro caso, ou seja, a idade de 1.347 M.a. seja resultada de uma assimilação de Pb mais antigo durante a cristalização do mineral. Em relação à idade de 337 M.a., esta pode ser explicada como uma incorporação de Pb radiogênico em épocas posteriores a sua formação. Entretanto, a falta de dados isotópicos em amostras de rocha-total deste neossoma mais jovem, do qual estes cristais de feldspato fazem parte, impedem a elaboração de qualquer afirmação. Dessa forma, em princípio, estes dados seriam destituídos de significado geológico.

Para os gnaisses facoidais e protomiloníticos associados aos migmatitos pode-se sugerir que estes tenham sido gerados na mesma época ou logo após a formação das rochas que constituem o paleossoma. Fernandes (com. verbal) reconheceu as mesmas fases de deformação dos gnaisses facoidais para os gnaisses protomiloníticos, enfatizando a interpretação acima. Quanto aos biotita gnaisses associados aos metassedimentos nada se pode afirmar.

Levando-se em consideração este fato foram lançados em um mesmo diagrama isocrônico Pb/Pb as amostras de paleossoma

e dos gnaisses facoidais (figura V.4), e a idade isocrônica de terminada foi de  $2.351 \pm 83$  M.a.. Esta idade concorda com aquela determinada somente com as amostras de paleossoma, igual a  $2.335 \pm 85$  M.a., e sugere que os gnaisses facoidais podem ter sido gerados na mesma época ou logo após os gnaisses do paleossoma, e que a idade aqui determinada, próximo a 2.300 M.a, represente um evento metamórfico que afetou estas rochas.

Para os gnaisses protomiloníticos, a melhor reta obtida no diagrama isocrônico Pb/Pb (figura V.5) sugere uma idade de  $2.414 \pm 800$  M.a., que não é possível considerar significativa, já que o erro é grande, e o espalhamento dos pontos é amplo, possivelmente como reflexo de um evento deformacional intenso e que perturbou o sistema Pb/Pb.

Através destes dados pode ser levantada a hipótese de que as rochas do paleossoma e dos demais gnaisses tenham sido formadas no Arqueano. Após isto, ao redor de 2.300 M.a., sofreram, provavelmente, um evento metamórfico e deformacional, possivelmente relacionado ao evento orogênico do Proterozóico Inferior. Em épocas próximas a 1.400 M.a. alguns gnaisses foram migmatizados, provavelmente "in situ", já que mostram estruturas estromáticas e nebulíticas.

Durante o Proterozóico Superior houve novas injeções graníticas, que cortam os migmatitos na região em estudo. Este evento foi registrado através de idades K/Ar determinadas por Minioli (1971) em micas e feldspatos dos migmatitos, onde obteve idades entre 450 e 470 M.a. que foram interpretadas como a época de resfriamento regional.

## VI. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

1) Os Métodos I e II de dissolução de rochas e A e B de separação química de Pb mostraram-se como procedimentos adequados para análises isotópicas de Pb em amostras de rocha com teor razoável do elemento; porém, em amostras pobres em Pb somente os Métodos II de dissolução e B de separação apresentaram resultados satisfatórios. Por isso, foram adotados como procedimentos químicos padrões na preparação de amostras para datação de rochas pela metodologia isotópica Pb/Pb.

2) Através das idades Pb/Pb em rocha-total obtidas para as amostras de neossoma dos migmatitos, em ambas as etapas desenvolvidas neste trabalho, e comparando-as com a idade determinada, nas mesmas amostras, pelo Laboratório de Geocronologia da Universidade de Oxford, Inglaterra, observou-se que a idade fornecida por amostras preparadas em laboratório limpo-classe 100 e com o emprego de reagentes purificados pela técnica "sub-boiling", é mais concordante com aquela de Oxford. Este fato enfatiza a necessidade de as amostras, para análises isotópicas de Pb, serem preparadas em ambiente desprovido de partículas e com reagentes de alto grau de pureza, fatores estes que restringiam o desenvolvimento de técnicas radiométricas mais sofisticadas no Brasil.

3) O procedimento analítico empregado mostrou resultados com boa precisão para as razões isotópicas de Pb, com erros interno e externo menores que 0,03 e 0,1%, respectivamente, e

um fator de fracionamento isotópico de 0,072% por unidade de massa atômica, valor este que se encontra dentro da faixa obtida pela maioria dos laboratórios internacionais. A exatidão é comprovada quando compara-se a idade das rochas do neossoma dos migmatitos de  $1338 \pm 290$  M.a. obtida neste trabalho, com  $1275 \pm 240$  M.a. determinada em Oxford, Inglaterra. Estes resultados definem que os procedimentos químico-analíticos desenvolvidos neste trabalho fornecem dados confiáveis, podendo esta metodologia ser aplicada de forma rotineira em nosso laboratório.

4) A idade de 2335 M.a. determinada para o paleossoma dos migmatitos pode corresponder a um evento metamórfico posterior a sua formação, ocorrida, provavelmente, no Arqueano, já que o valor de  $\mu_1 = 8,33$  sugere retrabalhamento crustal. Possivelmente os gnaisses facoidais e protomiloníticos tenham a mesma idade, porém não foram migmatizados. Para os biotitas gnaisses, associados aos metassedimentos, não foram obtidos dados para uma possível interpretação. A migmatização ocorreu próximo a 1400 M.a. atrás, idade esta fornecida pelo neossoma dos migmatitos.

5) As isócronas Pb/Pb de amostras de rocha-total mostram um melhor alinhamento dos pontos sobre a reta isocrônica do que as isócronas Rb/Sr, que exibem um amplo espalhamento no diagrama isocrônico Rb/Sr. Isto evidencia que o sistema sofreu um desequilíbrio isotópico, ou não se manteve fechado completamente. Neste sentido isócronas Pb/Pb apresentam resultados mais confiáveis que aqueles fornecidos pela técnica Rb/Sr. Somente para o caso dos gnaisses protomiloníticos o sistema Pb/Pb foi perturbado, devido aos eventos deformacionais que atuaram sobre estas rochas.

6) As idades-modelo Pb/Pb de cristais de feldspato alcalino sugerem que entre estes minerais um sofreu assimilação de Pb mais antigo durante a cristalização do mineral. Isso resultou uma idade mais antiga. Em outro caso, a incorporação de Pb radiogênico foi posterior à cristalização, fornecendo idade mais jovem. No entanto, a ausência de dados isotópicos de Pb, em amostras de rocha-total, impede qualquer afirmação. Dessa forma, as idades obtidas nestes minerais são, em princípio, destituídas de significado geológico.

## APÊNDICE 1

**CÁLCULO PARA DETERMINAÇÃO DE IDADE DA AMOSTRA DE FELDSPATO ALCALINO (PA-14 a), SEGUNDO MODELO DE STACEY E KRAMERS (1975)**

Razões isotópicas de Pb determinadas no espectrômetro de massa, e corrigidas para o efeito de fracionamento isotópico:

$$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,535$$

$$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 16,657$$

De acordo com o modelo de duplo estágio, a inclinação é:

$$\frac{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i} = \frac{15,535 - 12,998}{16,657 - 11,152} = 0,46085$$

Interpolando na tabela abaixo,

$$t = 1,2 + \frac{0,2 \times (0,46085 - 0,44457)}{(0,46659 - 0,44457)}$$

$$t = 1,347 \text{ G.a.}$$

VALORES DE INCLINAÇÃO (m) DE ISÓCRONAS E RESPECTIVAS IDADES-MODELO (t), SEGUNDO MODELO DE STACEY E KRAMERS (1975)

---

IDADE (t) G.a.	INCLINAÇÃO (m)
0	0,34840
0,2	0,36103
0,4	0,37482
0,6	0,38991
0,8	0,40645
1,0	0,42460
1,2	0,44457
1,4	0,46659
1,6	0,49090
1,8	0,51781
2,0	0,54764
2,2	0,58079
2,4	0,61769
2,6	0,65884
2,8	0,70482
3,0	0,75630
3,2	0,81404
3,4	0,87892

---

## APÊNDICE 2

### DESCRIÇÕES PETROGRÁFICAS MACRO E MICROSCÓPICAS DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS ÀS ANÁLISES ISOTÓPICAS DE Pb.

#### Amostras de Migmatitos (Neossoma e Paleossoma) Pontos JA-06 e JA-09

Nestes pontos ocorrem rochas migmatizadas, produzindo um leucossoma róseo a esbranquiçado, de granulação média a grosseira, e bandas até pegmatóides (bolsões normalmente discordantes métricos a decimétricos). O migmatito pode apresentar apenas bandas de leucossoma com "envelopes" de melanossoma (com hornblenda), podendo chegar a um nebulito. Em geral mostram estrutura estromática com coloração cinza médio, e apresentam porções de gnaiss fino como mesossoma (talvez paleossoma ?).

No afloramento JA-06 foram coletadas 4 amostras de neossoma e 4 de paleossoma. No ponto JA-09, apenas diferenciou-se parte clara e escura da rocha, sendo que 2 amostras de parte escura foram coletadas.

Ao microscópio o neossoma mostra a seguinte mineralogia: microclínio, quartzo, plagioclásio, hornblenda e/ou biotita; como acessórios ocorrem calcita, zircão, allanita, opacos, titanita, clorita. A composição é granítica ( $\gamma$  3A), com cerca de 30% de quartzo.

O microclínio ocorre como megacristais e também co

mo cristais menores, estes em maior proporção. Apresentam geminação em grade, são micropertíticos e muito frequentemente têm mirmequitas nas bordas. São xenomórficos e geralmente de forma ovada. Têm inclusões pequenas de plagioclásio, quartzo, zircão e biotita. Os contatos são muito irregulares, caracterizando um crescimento metamórfico, e em geral são parcialmente envolvidos por agregados de granulação bem mais fina, com muito microclínio e, subordinadamente, plagioclásio. O microclínio também aparece em agregados de granulação fina poligonizados com quartzo. Apresentam-se frequentemente alterados; à luz natural a alteração mostra-se como pontos amarronados abundantes.

O quartzo aparece em agregados quase monominerálicos de formato bastante irregular, de granulação mais fina que os feldspatos. A extinção é homogênea ou ondulante em bandas.

O plagioclásio ocorre em bem menor quantidade que o microclínio, e também em menor quantidade que o quartzo. É xenomórfico, com contornos bastante irregulares (crescimento metamórfico), muito alterado a sericita e epidoto. Os cristais mostram extinção ondulante e são parcial ou totalmente envolvidos por uma auréola de grãos mais finos, e também apresentam sinais de fraturamento - recuperação.

Como máficos podem ocorrer hornblenda ou biotita, ou ambos, e somente na amostra JA-6-J ultrapassam 5% da mineralogia da rocha. A biotita mostra pleocroísmo em tons amarronados e esverdeados, está bem cristalizada, e em geral, com extinção homogênea; não mostra alteração. A hornblenda mostra cores entre verde azulado a verde claro, e os cristais maiores podem apresentar variação composicional do núcleo para as bordas.

Como minerais acessórios ocorrem raros cristais de calcita, zircão, allanita, opacos rodeados por titanita, e clorita com inclusão de opacos. Estes acessórios aparecem em pequenos

agregados de formato irregular e bastante esparsos.

A textura é granoblástica (protomilonítica). Algumas amostras mostram estrutura foliada, enquanto outras são mais homogêneas.

As amostras de paleossoma exibem a seguinte mineralogia: microclínio, quartzo, plagioclásio, hornblenda e biotita. Como acessórios ocorrem opacos, titanita, zircão, apatita, allanita, calcita. A composição é granítica a granodiorítica, sendo que nas amostras JA-09 A e B é tonalítica.

O quartzo (30 a 40%) aparece em bandas, estirado ou levemente estirado, envolvendo agregados quartzo-feldspáticos de granulação fina. Forma muitos "ribbons" recuperados.

O microclínio ocorre como megacristais arredondados, com textura mortar marcante (apresentam extinção ondulante, e alguns são zonados composicionalmente), mirmequíticos a micropertínicos, e alongados, ou em agregados monominerálicos também alongados, com contatos intergrãos bastante irregulares e difusos, insinuando recuperação; ou em agregados de granulação mais fina poligonizados.

O plagioclásio (provavelmente oligoclásio) perfaz em torno de 10% da lâmina e apresenta tamanhos variados. São grãos alongados e com geminação polissintética. Nas amostras JA-09 A e B a quantidade deste mineral está entre 30 e 40%.

Os máficos ocorrem em maior quantidade que no neossoma, ao redor de 10 a 15%, podendo chegar a 30% nas amostras JA-09 A e B, e são representados pela hornblenda e biotita, esta em menor quantidade. A hornblenda é de coloração verde escura e mostra inclusões de epidoto ou clinozoisita. Está quebrada e alongada segundo a foliação. A biotita mostra uma tonalidade castanha, e ocorre em menor quantidade; comumente envolve os cris

tais de hornblenda.

Como acessórios ocorrem opacos envolvidos por titanita; zircão é relativamente abundante; apatita; allanita, calcita.

A textura é protomilonítica, e a estrutura é bandada.

Amostras de Gnaisses Facoidais associados aos Migmatitos

Amostra JA-04

No campo ocorre como um gnaisse facoidal onde a matriz é de granulação fina e exhibe cristais de feldspato, de cor branca com até 2cm, estirados.

Microscopicamente, trata-se de um biotita gnaisse porfiroblástico de aspecto homogêneo. Compõe-se, em ordem decrescente de abundância, por plagioclásio, aproximadamente na mesma quantidade que microclínio, quartzo e biotita. O quartzo deve perfazer cerca de 20% da rocha assim como a biotita. O microclínio ocorre como porfiroblastos lenticulares com textura mortar delgada, e às vezes discordantes da foliação. O plagioclásio (andesina, 43% An) também pode formar, mas mais dificilmente, porfiroblastos com textura mortar estreita. Ambos, além de quartzo, podem aparecer em agregados monominerálicos e alongados. O quartzo apresenta extinção em bandas e pode estar fortemente estirado. A biotita é castanha escura levemente avermelhada; altera-se a clorita e contém zircão com alos pleocróicos. Acessórios: opacos (magnetita ?), titanita, zircão, epidoto. apatita e granada. A estrutura caracteriza-se por lentes de minerais félsicos rodeadas por áreas onde se concentram biotitas. A textura é protomilonítica.

Amostra JA-08

Em amostra de não mostra-se como um biotita ortognaisse homogêneo, porfiroblástico, cinza médio a escuro. Apresenta olhos de feldspatos brancos alterados a cor de rosa de, em média, 1cm e bastante estirados e ovalados. É semelhante ao do ponto JA-04.

Ao microscópio difere bastante daquele coletado no ponto JA-04. O plagioclásio mostra-se como grandes cristais que se destacam numa matriz composta essencialmente por quartzo. Estão saussuritizados, e seus contatos são irregulares e arredondados. Apresentam-se geminados ou não, e a extinção ondulante é comum, assim como o fraturamento. Aparece em abundância similar ao microclínio. Ocorre também na matriz, em áreas poligonizadas juntamente com o quartzo e microclínio.

O microclínio também ocorre sob a forma de cristais grandes dentro de uma matriz fina, ou então em megacristais esparsos discordantes, ao redor dos quais a foliação sofre desvio (são sincinemáticos). Podem apresentar geminação em grade e micropertitas. Os contatos são irregulares e os grãos arredondados, sendo envoltos, em geral, por uma auréola delgada de plagioclásio e microclínio de granulação fina, e também por pequenas micromequitas. Podem constituir grãos pequenos poligonizados, na matriz, juntamente com quartzo e plagioclásio.

O quartzo ocorre sob a forma de "ribbons", ou em grãos poligonizados, ambos na matriz de granulação fina, ou ainda como cristais maiores em bandas de granulação mais grosseira e ricas em feldspato. É o principal constituinte da matriz poligonizada, sendo acompanhado por microclínio (em menor quantidade) e um pouco de plagioclásio.

A biotita concentra-se em bandas descontínuas ou

nas sombras de pressão dos megacristais de microclínio. Seu pleocroísmo varia entre marrom, amarelo pálido e castanho esverdeado. Como mineralogia acessória ocorrem titanita, opacos, zircão e alanita, os dois últimos causando alos pleocróicos na biotita.

A estrutura é lenticular, onde os feldspatos e o quartzo concentram-se em lentes descontínuas assim como os acessórios. A granulometria é fina/média, bastante inequidimensional bimodal, com grãos maiores de feldspato (inclusive megacristais de microclínio) imersos numa matriz bastante fina. Esta matriz aparece em pequenas lentes ou é intersticial aos grãos maiores. A textura é granoblástica e protomilonítica.

#### Amostras de Gnaisses Protomiloníticos associados aos Migmatitos

Ponto JA-11

Em amostra de mão é um gnaisse protomilonítico com turmalina, biotita, muscovita. Em geral mostra um aspecto homogêneo, mas localmente é bandado (bandas quartzo-feldspáticos sub-centimétricas). Coloração cinza médio e granulometria média a fina. Os feldspatos mostram-se arredondados e rotacionados. Não se observa lineação de estiramento mineral. Neste afloramento foram coletadas 4 amostras.

Ao microscópio pode ser denominado biotita gnaisse tonalítico-granodiorítico protomilonítico com turmalina.

O plagioclásio, provavelmente oligoclásio, perfaz 40 a 50% da lâmina. Aparece em porfiroblastos ovalados ou raramente retangulares, ou na matriz em grãos menores. Estão bastante saussuritizados. Podem estar geminados polissinteticamente. Apresentam zonação composicional e, às vezes, extinção ondulante.

O quartzo constitui grande parte da matriz junto com

os máficos, formando faixas de granulação bastante fina. Estão poligonizados ou em faixas de "ribbons" recuperados. Representa 20 a 30% da lâmina.

O microclínio ocorre como grãos ovalados ou mais alongados, mirmequíticos, rodeados por grãos menores, ou então na matriz. Perfaz 10% da lâmina.

A biotita mostra coloração castanha, constituindo cerca de 10% da mineralogia da rocha. É de granulação fina e às vezes está bastante alterada para clorita.

Como acessórios ocorrem muscovita, apatita, zircão, allanita, turmalina e clorita.

A estrutura é foliada homogênea, e a textura é protomilonítica com olhos de plagioclásio rotacionados, com sombras de pressão, em uma matriz mais fina com muito quartzo "ribbon".

Amostras de Biotita Gnaisses associados aos Metas  
sedimentos não Migmatizados

Amostra PA-19

No campo trata-se de um corte de estrada com afloramento de rochas frescas. Em amostra de mão é um biotita protomilonítico fino a muito fino com raros microporfiroblastos de feldspato. Embora a rocha apresente algumas bandas quartzo-feldspáticas, em seu aspecto geral mostra-se homogênea. Apresenta uma lineação mineral bastante pronunciada (agregados quartzo-feldspáticos + biotita), indicando cisalhamento.

Ao microscópio pode ser denominado biotita gnaisse granodiorítico protomilonítico quartzoso.

O quartzo é bastante abundante, ao redor de 40%. Forma "ribbons" ou participa de uma matriz poligonizada, ao lado do microclínio.

O plagioclásio está entre andesina e labradorita (20 - 52% An) e aparece como agregados quase monominerálicos to dos quebrados e alterados, com contornos intergrãos denteados e associados a grãos finos. Também podem ocorrer como megacristais ovalados apresentando recuperação.

O microclínio pode formar agregados quebrados, com contatos intergrãos denteados e associados a muitos subgrãos, ou ocorrer como cristais isolados, ou ainda na matriz junto com o quartzo. São mirmequíticos.

A biotita (aproximadamente 30% da lâmina) é de colo ração castanha avermelhada alterando-se a clorita, com muita ti tanita associada e, às vezes, com inclusões de zircão e allanita.

Como acessórios ocorrem titanita, apatita, calcita, clorita (retrometamórfica), e um pouco de zircão e allanita.

A lâmina mostra uma estrutura foliada homogênea e textura protomilonítica. Notam-se dobras apertadas com a folia ção principal em posição plano axial, e preservando nas charnei ras uma anterior.

#### Amostra PA-22

Também é um afloramento de corte de estrada, fres co. A rocha é um biotita gnaiss homogêneo com esparsos olhos de feldspato, e raras bandas quartzo-feldspáticos. É de granulação fina a média e mostra uma lineação mineral, embora menos pronun ciada que aquela do ponto PA-19.

Em lâmina delgada a rocha pode ser denominada horn blenda-biotita gnaiss tonalítico.

O plagioclásio ocorre como grãos xenomórficos de tamanhos muito variados, com zonação composicional e alongados

segundo a foliação, às vezes arredondados e em grão maiores com zonas de sombra de pressão onde cresceram cristais de biotita. Às vezes apresentam extinção ondulante com indícios de recuperação. Normalmente estão pouco alterados, mas às vezes podem estar com vários pontos de alteração a epidoto e um pouco de muscovita, em grãos com muitas inclusões orientadas de quartzo. Estes plagioclásios aparecem em agregados lenticulares alongados segundo a foliação, com contatos irregulares e difusos entre si, e com geração de subgrãos. A orientação das inclusões varia de grão para grão.

O quartzo ocorre em quantidade pouco menor que o plagioclásio, e geralmente em agregados alongados, quase monominerálicos, com contatos irregulares e poligonizados, com parte dos grãos estirados e extinção ondulante marcante.

Os máficos, hornblenda e biotita, perfazem cerca de 30% da lâmina. A biotita mostra coloração castanha clara e extinção ondulante. A hornblenda exibe cor verde clara e inclusões de biotita tendendo a formas aciculares segundo as clivagens.

Como acessórios ocorrem titanita, opacos e zircão que causa alos preocrônicos na biotita.

A estrutura é laminada descontínua (os máficos se concentram em lâminas). A foliação é de, no mínimo, segunda geração, pois há charneiras de microdobras intrafoliais desenhadas por biotitas. A textura é granolepidoblástica de granulometria média a fina e inequigranular.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKISHIN, P.A.; NIKITIN, O.T.; PANCHENKOV, G.M. A new effective ionic emitter for the isotopic analysis of lead. Geochemistry, (5):500-5, 1957.
2. ALMEIDA, F.F.M.; AMARAL, G.; CORDANI, U.G.; KAWASHITA, K. The precambrian evolution of the South American cratonic margin south of the Amazon river. In: NAIRN, A.R.M. & STEHLI, F. G., eds. The ocean basin and margins. New York, Plenum, 1973. v.1, p.411-46.
3. ALMEIDA, F.F.M.; HASUI, Y.; BRITO NEVES, B.B. The upper precambrian of South America. Bol. IGUSP, 7:45-80, 1976.
4. ANDERSEN, T. & TAYLOR, P.N. Pb isotope geochemistry of the Fen carbonatite complex, S.E. Norway: Age and petrogenetic implications. Geochem. Cosmochim. Acta, 52:209-15, 1988.
5. ARDEN, J.W. & GALE, N.H. New electrochemical technique for the separation of lead at trace levels from natural silicates. Anal. Chem., 46(1):2-9, 1974.
6. BARTON, E.S.; ARMSTRONG, R.A.; CORNELL, D.H.; WELKE, H.J. Feasibility of total-rock Pb-Pb dating of metamorphosed banded iron formation; the Marydale Group, Southern Africa. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.), 59:255-71, 1986.
7. BRÉVART, O.; DUPRÉ, B.; ALLÈGRE, C.J. Lead-lead age of komatiitic lavas and limitations on the structure and evolution of the Precambrian mantle. Earth Planet. Sci. Lett., 77:293-302, 1986.
8. CAMERON, A.E.; SMITH, D.M.; WALKER, R.L. Mass spectrometry of nanogram-size samples of lead. Anal. Chem., 41(3):525-

- 6, 1969.
9. CAMPOS NETO, M.C. & BASEI, M.A.S. Evolução estrutural brasileira no nordeste de São Paulo: Dobramentos superpostos e esboço estratigráfico e tectônico. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOLOGIA. Geologia: atas do 4º simpósio regional de ... , realizado em São Paulo, 1983. São Paulo, 1983. p.61-78.
  10. CAMPOS NETO, M.C.; BASEI, M.A.S.; ARTUR, A.C.; SILVA, M.E.; MACHADO, R.; DIAS NETO, C.M.; FRAGOSO-CESAR, A.R.; SOUZA, A.P. Geologia das folhas de Piracaia e Igaratã. In: HASEI, Y. & OBATA, O.R., coords. Carta geológica do Estado de São Paulo em 1:50.000. atas da 1ª jornada sobre a ... , 1-2 mar. 1983. São Paulo, PRÓ-MINÉRIO, 1983. p.55-79.
  11. CARNEIRO, C.D.R. Geologia e evolução geológica da Folha de São José dos Campos, SP. São Paulo, 1977. (Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo).
  12. CATANZARO, E.J.; MURPHY, T.J.; SHIELDS, W.R.; GARNER, E.L. Absolute isotopic abundance ratios of common, equal atom and radiogenic lead isotopic standards. J. Res. Natl. Bur. Stand., A, 72:261-7, 1968.
  13. COMPSTON, W. & OVERSBY, V.M. Lead isotope analysis using a double spike. J. Geophys. Res., 74:4338-48, 1969.
  14. COOPER, J.A.; REYNOLDS, P.H.; RICHARDS, J.H. Double spike calibration of the Broken Hill standard lead. Earth Planet. Sci. Lett., 6:467-78, 1969.
  15. CORDANI, U.G. & BITTENCOURT, I. Determinações de idade potássio-argônio em rochas do Grupo Açungui. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOLOGIA. Geologia: anais do 21º congresso brasileiro de ... , realizado em Curitiba, 1967. São Paulo,

1967. p.218-33.
16. CORDANI, U.G. & KAWASHITA, K. Estudo geocronológico pelo método Rb-Sr, de rochas graníticas intrusivas no Grupo Açungui. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOLOGIA. Geologia: anais do 25º congresso brasileiro de ..., realizado em São Paulo, 1971. São Paulo, 1971. p.105-10.
  17. CORDANI, U.G. & TEIXEIRA, W. Comentários sobre as determinações geocronológicas existentes para as regiões das Folhas Rio de Janeiro, Vitória e Iguape. In: SCHOBENHAUS Fº, C., coord. Carta geológica 2 Brasil ao Milionésimo. Brasília, Departamento Nacional da Produção Mineral, 1979. p. 175-208.
  18. COUTINHO, J.M.V. Petrologia do Pré-Cambriano em São Paulo e arredores. Bol. IGUSP, 3(1):5-99, 1972.
  19. COUTINHO, J.M.V. Pré-cambriano ao sul da cidade de São Paulo. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOLOGIA. Geologia: boletim do 25º congresso brasileiro de ..., realizado em São Paulo, 1971. São Paulo, 1971. p.53-62. (Boletim especial nº 2).
  20. CROUDACE, I.W. A possible error source in silicate wet-chemistry caused by insoluble fluorides. Chem. Geol., 31:153-5, 1980.
  21. DOE, B.R. & ZARTMAN, R.E. Plumbotectonics, the Phanerozoic. In: BARNES, L., ed. Geochemistry of hydrothermal ore deposits. New York, Wiley Interscience. 1979. p.22-70.
  22. ELLIOT, R.M. Ion source. In: McDOWELL, C.A., ed. Mass spectrometry. New York, McGraw-Hill, 1963. p.81-8.
  23. ESTADOS UNIDOS. Federal Standard. Clean room and work station requirements, controlled environment. Apr.24,1973. (Fed. Std. No. 209B).

24. FAURE, G. Principles of isotope geology. New York, Wiley, 1977. p.197-260.

25. FAURE, G. Principles of isotope geology. 2.ed. New York, Wiley, 1986. p.282-340.

26. FERNANDES, A.J. Relatório semestral. São Paulo, FAPESP, 1987. (3º relatório, processo 85/2937-8, inédito).

27. FERNANDES, A.J. Relatório semestral. São Paulo, FAPESP, 1988. (4º relatório, processo 85/2937-8, inédito).

28. FONSECA, M.J.G.; SILVA, Z.C.P. da; CAMPOS, D.A.; TOSATO, P. Folhas Rio de Janeiro (SF.23), Vitória (SF.24) e Iguape (SF.23). In: SCHOBENHAUS Fº, C., coord. Carta geológica do Brasil ao Milionésimo. Brasília, Departamento Nacional de Produção Mineral, 1979. p.1-174.

29. GIOLITO, I. Métodos eletrométricos e eletroanalíticos. Fundamentos e Aplicações. 2.ed. São Paulo, Multitec, 1980. p.236-8.

30. GRAY, C.M. & OVERSBY, V.M. The behavior of lead isotopes during granulite facies metamorphism. Geochim. Cosmochim. Acta, 36:989-52, 1972.

31. GULSON, B.L.; VAASJOKI, M.; CARR, G.R. Geochronology in deeply weathered terrains using lead-lead isochrons. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.), 59:273-82, 1986.

32. HABFAST, K. Multiple collector techniques in high precision thermal ionization isotope ratio determination. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 48:361-4, 1983.

33. HAMILTON, E.I. Applied geochronology. London, Academic Press, 1965. p.93.

34. HASUI, Y. Evolução polifásica do Pré-Cambriano a oeste da capital paulista. Bol. IGUSP, 6:95-107, 1975.

35. HASUI, Y. & SADOWSKI, G.R. Evolução geológica do Precambria no na região sudeste do Estado de São Paulo. Rev. Bras. Geociênc., 6(3-4):182-200, 1976.
36. HASUI, Y.; CARNEIRO, C.D.R.; BISTRICHI, A.M. Estruturas e tectônica do pré-cambriano de São Paulo e Paraná. An. Acad. Bras. Ciênc., 52:61-76, 1980.
37. HASUI, Y.; CARNEIRO, C.D.R.; BISTRICHI, C.A. Os granitóides da região de dobramentos sudeste nos estados de São Paulo e Paraná. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOLOGIA. Geologia: anais do 30º congresso brasileiro de ... , realizado em Recife, 1978. São Paulo, 1978. v.6, p.2579-93.
38. HASUI, Y.; CARNEIRO, C.D.R.; COIMBRA, A.M. The Ribeira Fold Belt. Rev. Bras. Geociênc., 5(4):257-66, 1975.
39. HASUI, Y.; DANTAS, A.S.L.; CARNEIRO, C.D.R.; BISTRICHI, C.A. O embasamento pré-cambriano e eopalezóico em São Paulo. In: SÃO PAULO (Estado). Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia. Mapa geológico do Estado de São Paulo. Escala 1:50.000. São Paulo, PROMOCET, 1981. v.1, p.12-45.
40. INGRAM, M.G. & CHUPKA, W.A. Surface ionization source using multiple filaments. Rev. Sci. Instrum., 24(7):518-20, 1953.
41. JAHN, B. Pb-Pb dating of young marbles from Taiwan. Nature, 332:429-32, 1988.
42. JANASI, J.A. & ULBRICH, H.H.G.J. Avaliação das informações disponíveis para os granitóides do Estado de São Paulo. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOLOGIA. Geologia: atas do 5º simpósio regional de ... , realizado em São Paulo, 1985. São Paulo, 1985. v.1, p.133-46.

43. JOHNSON, E.I. & POLHILL, R.D.A. The use of an anion-exchange resin in the determination of traces of lead in food. Analyst, 82:238-41, 1957.
44. KAWASHITA, K. O método Rb-Sr em rochas sedimentares. Aplicação para as Bacias do Paraná e Amazonas. São Paulo, 1972. (Tese de doutoramento, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo).
45. KAWASHITA, K. Um sensível espectrômetro de massa de fonte sólida e a sua aplicação nas análises de K, Rb e Sr. São Paulo, 1969. (Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo).
46. KINOSHITA, H. Aplicabilidade do método  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  em rochas policíclicas. São Paulo, 1976. (Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo).
47. KISER, R.M. Introduction to mass spectrometry and its application. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1965. p.301-7.
48. KROGH, T.E. A low-contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. Geochim. Cosmochim. Acta, 37:485-94, 1973.
49. KUEHNER, E.C.; ALVAREZ, R.; PAULSEN, P.J.; MURPHY, T.S. Production and analysis of special high-purity acids purified by sub-boiling distillation. Anal. Chem., 44(12):2050-6, 1972.
50. LEROY, J. & HOLLIGER, P. Mineralogical, chemical and isotopic (U-Pb method) studies of Hercynian uraniferous mineralizations (Magnac and Fanay mines, Limousin, France). Chem. Geol., 45:121-34, 1984.

51. LITTLE, K. & BROOKS, J.D. Notes on the preparation of hydrochloric and hydrofluoric acids by the sub-boiling distillation unit of Mattinson. Anal. Chem., 46(9):1343-5, 1974.
52. LUDWING, K.R. Age of uranium mineralization in the Gas Hills and Crooks Gap Districts, Wyoming, as indicated by U-Pb isotope apparent ages. Econ. Geol., 74:1654-68, 1979.
53. MATHEWS, C.K. The application of thermal ionization mass spectrometry in nuclear technology. In: BHABHA ATOMIC RESEARCH CENTRE. Mass spectrometry - applications and current trends: proceedings of the seminar, held in Bombay, May, 20-22, 1978. Bombay, 1979. p.41-54.
54. MATTINSON, J.M. Preparation of hydrofluoric, hydrochloric, and nitric acids at ultralow lead levels. Anal. Chem., 44(9):1715-6, 1972.
55. McDOWELL, C.A., ed. Mass spectrometry. New York, McGraw-Hill, 1963.
56. MINIOLI, B. Determinações Potássio-Argônio em rochas localizadas no litoral norte do Estado de São Paulo. An. Acad. Bras. Ciênc., 43(2):442-8, 1971.
57. MITCHELL, J.W. Purification of analytical reagents. Talanta, 29:993-1002, 1982.
58. MITCHELL, J.W. State-of-the-art contamination control techniques for ultratrace elemental analysis. J. Radioanal. Chem., 69(1/2):47-105, 1982.
59. MITCHELL, J.W. Ultrapurity in trace analysis. Anal. Chem., 45(6):492-500, 1973.
60. MOODY, J.R. & LINDSTROM, R.M. Selection and cleaning of plastic containers for storage of trace element samples. Anal. Chem., 49(14):2264-7, 1977.

61. MOORBATH, S. Origen of granulites. Nature, 312:290, 1954.
62. MOORBATH, S. & TAYLOR, P.N. Isotopic evidence for continental growth in the Precambrian. In: KRÖNER, A., ed. Precambrian plate tectonics. Amsterdam, Elsevier, 1981. p. 491-525.
63. MOORBATH, S.; TAYLOR, P.N.; ORPEN, J.L.; TRELOAR, P.; WILSON, J.F. First direct radiometric dating of Archean stromatolitic limestone. Nature, 326:865-7, 1988.
64. MURPHY, T.J. The role of the analytical blank in accurate trace analysis. In: LA FLEUR, P.D., ed. Accuracy in trace analysis: sampling, sample handling, and analysis: proceedings of the 7<sup>th</sup> IMR symposium, held in Gaithersburg, Md., Oct. 7-11, 1974. Washington, D.C., National Bureau of Standards, 1976. p.509-39. (NBS special publication, 422).
65. MURTHY, V.R. & PATTERSON, C.C. Primary isochron of zero age for meteorites and the earth. J. Geophys. Res., 67:1161, 1962.
66. PATTERSON, C. Age of meteorites and the earth. Geochim. Cosmochim. Acta, 10:230-7, 1956.
67. RICHARDS, J.R. & APPEL, P.W.U. Age of the "least radiogenic" galenas at Isua, West Greenland. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.), 66:181-91, 1987.
68. ROSHOLT, J.N.; ZARTMAN, R.E.; NKOMO, I.T. Lead isotope systematics and uranium depletion in the Granite Mountains, Wyoming. Geol. Soc. Am. Bull., 84:989-1002, 1973.
69. RUSSEL, R.D. The systematics of double spiking. J. Geophys. Res., 76(20):4949-55, 1971.
70. SADOWSKI, G.R. Tectônica da serra de Cubatão, São Paulo. São Paulo, 1974. (Tese de doutoramento, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo).

71. SÃO PAULO (Estado). Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia. Mapa geológico do Estado de São Paulo. Escala 1:500.000. São Paulo, PROMOCET, 1981. 2v.
72. SHIHOMATSU, H.N.; KAKAZU, M.H.; IYL S.S. Uranium determination in geological materials by isotope dilution mass spectrometry with  $^{233}\text{U}$  as isotope tracer. Isotopenpraxis, 23(1):35-7, 1987.
73. SOBOTOVICH, E.V. Possibility of determining the absolute age of the granites of the Terskey Ala-Tau by the lead included in them. In: AKADEMIYA NAUK SSSR. KOM. Opredele niyu absolyut Vozrosta Geol. Formatssui trudy. s.1., 1961. sess.9, p.269-80.
74. SOBREIRO NETO, A.F.; PAIVA FILHO, A.; MORTARI, J.L.; BITAR, O.Y. Geologia da Folha São Luiz do Paraitinga (SP). In: HASUI, Y. & OBATA, O.R., coords. Carta geológica do Estado de São Paulo em 1:50.000: atas da 1ª jornada sobre a ..., 1-2 mar. 1983. São Paulo, PRÓ-MINÉRIO, 1983. p.31-52.
75. STACEY, J.S. & KRAMERS, J.D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two stage model. Earth Planet. Sci. Lett., 26:207-21, 1975.
76. STEIGER, R.H. & JÄGER, E. Subcomission on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo-and cosmo chronology. Earth Planet. Sci. Lett., 36:359-62, 1977.
77. STEVENS, C.W. Isotopic analysis of solid sample by surface ionization. In: RODDEN, C.J. Analysis of essencial nuclear reactor materials. Washington, D.C., U.S. Government Printing Office, 1964. p.1010-82.
78. TASSINARI, C.C.G. As idades das rochas e dos eventos metamórficos da porção sudeste do Estado de São Paulo e sua

- evolução crustal. São Paulo, 1988. (Tese de doutoramento, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo).
79. TATSUMOTO, M.; KNIGHT, R.J.; ALLEGRE, C.J. Time differences in the formation of meteorites as determined from the ratio of lead-207 to lead-206. Science, 180:1279-83, 1973.
80. TERA, F. & WASSERBURG, G.J. Precise isotopic analysis of lead in picomole and subpicomole quantities. Anal. Chem., 47(13):2214-20, 1975.
81. THIRLWALL, M.F. A triple-filament method for rapid and precise analysis of rare-earth elements by isotope dilution. Chem. Geol., 35:155-66, 1982.
82. TILTON, G.R. Isotopic lead ages of chondritic meteorites. Earth Planet. Sci. Lett., 19:321-9, 1973.
83. TROCKI, L.K.; CURTIS, D.B.; GANCARZ, A.J.; BANAR, J.C. Ages of major uranium mineralization and lead loss in the Key Lake uranium deposit, Northern Saskatchewan, Canada. Econ. Geol., 79:1378-86, 1984.
84. TYRREL, A.C. Ion source of solids isotopic analysis. In: RAAPHORST, J.G. van, comp. Nuclear mass spectrometry 1978: proceedings of a symposium ... held in Petten, 9-12 Oct. 1978. s.n.t. p.5-13.
85. VANDOROS, P. & FRANCO, R.R. Determinação de idade de granitos da região de Mogi das Cruzes, São Paulo, pelos métodos Potássio-Argônio e Rubídio-Estrôncio. An. Acad. Bras. Ciênc., 38(2):289-92, 1966.
86. WASSERBURG, G.J.; JACOBSEN, S.B.; PAOLO, D.J. de; McCULLOCH, M.T. Precise determination of Sm/Nd ratios Sm and Nd isotopic abundance in standard solutions. Geochim. Cosmochim. Acta, 45:2311-23, 1981.

87. WERNICK, E. O magmatismo granitóide das regiões de dobramentos Nordeste e Sudeste do Brasil. Rev. Bras. Geociênc., 9:123-39, 1979.
88. WERNICK, E.; OLIVEIRA, M.A.F.; KAWASHITA, K.; CORDANI, U.G.; DELHAL, J. Estudo geocronológico pelo método Rb/Sr em rochas do Bloco Jundiaí e regiões adjacentes. Rev. Bras. Geociênc., 6:125-35, 1976.
89. WETHERILL, G.W. Discordant uranium-lead ages. Trans. Am. Geophys. Union, 37:320-6, 1956.
90. WHITEHOUSE, M.J. Granulite facies Nd-isotopic homogenization in the Lewisian complex of northwest Scotland. Nature, 331(6158):705-7, 1988.
91. YORK, D. Least squares fitting of a straight line with correlated errors. Earth Planet. Sci. Lett., 5:320-4, 1969.
92. ZARTMAN, R.E. & DOE, B.R. Plumbotectonics - The model. Tectonophysics, 75:135-62, 1981.
93. ZIEF, M. & HORVATH, J. High-purity reagents for trace analysis. In: LA FLEUR, P.D., ed. Accuracy in trace analysis: sampling, sample handling, and analysis: proceedings of the 7<sup>th</sup> IMR symposium, held in Gaithersburg, Md., Oct. 7-11, 1974. Washington, D.C., National Bureau of Standard, 1976. p.363-75. (NBS special publication, 422).
94. ZIEF, M. & NESHER, A.G. Clean environment for ultratrace analysis. Environ. Sci. Technol., 8(7):677-8, 1974.