

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**DATAÇÃO DE FOLHELHOS NEGROS PELO  
MÉTODO Re/Os**

Nickie Unonius

Orientador: Prof. Dr. Umberto Giuseppe Cordani

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA  
(TF-2001/30)

SÃO PAULO  
2001

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DATAÇÃO DE FOLHELHOS NEGROS PELO MÉTODO Re/Os

NICKIE UNONIUS

DISCIPLINA 0440500 - TRABALHO DE FORMATURA

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Umberto Giuseppe Cordani

*U. Cordani*

Dr. Kei Sato

*Kei Sato*

Prof. Dr. Oswaldo Siga Júnior

*Oswaldo Siga Júnior*

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC



30900009348

**DATAÇÃO DE FOLHELHOS NEGROS PELO  
MÉTODO Re/Os**

**Nickie Unonius**



Orientador: Prof. Dr. Umberto Giuseppe Cordani  
Co-Orientador: Prof. Dr. Ciro T. Correia

Monografia de Trabalho de Formatura  
(TF-2001/30)

São Paulo  
2001

TF  
U58  
N.d

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOGRAFIA

DATAÇÃO DE FOLHEINHOS NEGROS P.L.O.  
MÉTODO REIOL



Ficheiro Unonius

Orientador: Prof. Dr. Umberto Giuseppe Corbelli  
Co-Orientador: Prof. Dr. Cristóvão Corbelli

Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso  
1992

DOAÇÃO COMISSÃO DE  
TRABALHO DE FORMATURA  
Data: 15 / 02 / 02

<b>ÍNDICE</b>	<b>1</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b>	<b>3</b>
<b>RESUMO</b>	<b>4</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>5</b>
<b>I. INTRODUÇÃO</b>	<b>6</b>
<b>II. OBJETIVO</b>	<b>6</b>
<b>III. SELEÇÃO DA AMOSTRA</b>	<b>7</b>
<b>IV. CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA</b>	<b>8</b>
IV.1. GEOLOGIA REGIONAL	8
IV.2. DESCRIÇÃO DA AMOSTRA	9
IV.3. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA	12
<b>V. OS SISTEMAS ISOTÓPICOS RE-OS E RB-SR</b>	<b>13</b>
V.1. MÉTODO ISOTÓPICO RE-OS	14
V.2. MÉTODO ISOTÓPICO RB-SR	14
<b>VI. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>16</b>

<b><u>VII. METODOLOGIA ADOTADA</u></b>	<b>18</b>
<b><u>VIII. PROBLEMAS ENCONTRADOS</u></b>	<b>21</b>
<b><u>IX. CRONOGRAMA</u></b>	<b>21</b>
<b><u>X. RESULTADOS</u></b>	<b>22</b>
<b><u>XI. DISCUSSÃO</u></b>	<b>24</b>
<b><u>XII. CONCLUSÃO</u></b>	<b>26</b>
<b><u>XIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u></b>	<b>28</b>
<b><u>ANEXO I</u></b>	<b>31</b>
<b><u>ANEXO II</u></b>	<b>32</b>
<b><u>ANEXO III</u></b>	<b>33</b>
<b><u>ANEXO IV</u></b>	<b>34</b>
<b><u>ANEXO V</u></b>	<b>35</b>

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Umberto Giuseppe Cordani, meu Orientador, e ao Prof. Dr. Ciro Teixeira Correia, meu Co-Orientador, que, além de me ensinarem, me apoiarem e me incentivarem muito ao longo de todo este trabalho, tiveram do mesmo modo, muita paciência.

À Prof. Dra. Marly Babinski, com quem aprendi muito em trabalhos anteriores, aos Professores Koji Kawashita, Paulo César F. Giannini, Oswaldo Siga Junior, Setembrino Petri, Jorge Hachiro, por esclareceram prontamente minhas dúvidas e a Lucy Gomes Sant'Anna, também por elucidar pacientemente minhas dúvidas.

Ao Prof. Dr. Paulo R. dos Santos (Paulinho Boa Pessoa) e ao Prof. Dr. Caetano Juliani, com os quais aprendi e tenho aprendido muito.

Ao pessoal do laboratório, Kei Sato, Vasco Antonio Pereira dos Loios (Vascão), Liliane Aparecida Petronilho (Lili), Solange Lucena de Souza (Sôsô), Izabel Ramos Ruiz (Gezebel), Mitzi Sonoki, Artur Takashi Onoe, Vera Lúcia Miranda da Silva Pereira (Verinha), Helen Mayumi Sonoki, Ivone Keiko Sonoki, Mitsi, Walter Maurício Sproesser (Valtão), Luiz Paulo Barbosa Ribeiro, pela paciência (muita) e sem os quais o CPGeo não produziria tanto e tão bem; e não teria a menor graça.

Aos meus muitos amigos(as) ligados à Geologia, de quem não preciso dizer nada.

Aos meus pais,

Muito Obrigado, mesmo.

## RESUMO

O presente trabalho teve como principal objetivo contribuir à pesquisa básica e metodológica, testando a aplicabilidade e a metodologia do sistema isotópico Re-Os (Rênio-Ósmio) em rochas sedimentares, mais especificamente folhelhos negros da Formação Irati.

A partir da década de 80 o método Re-Os progrediu consideravelmente, ampliando o conhecimento de suas propriedades geoquímicas, bem como de sua potencialidade na compreensão de problemas geológicos e metalogenéticos ainda pendentes.

O método supracitado estabeleceu a razão  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  do folhelho adotado, interpretada como a composição isotópica do Os de um ambiente salino de época. Acredita-se na possibilidade de um "mar" interno ser o ambiente deposicional responsável pela formação do Irati, sendo este ambiente praticamente influenciado somente pelo clima, marcando deste modo suas variações, principalmente as de origem cíclicas (Hachiro, 1996).

O emprego de rochas sedimentares para datação radiométrica (Thomas Filho, 1976) pode gerar uma série de dados com expressiva importância para a geologia. Estes dados podem resultar: no estabelecimento da idade de rochas sedimentares afossilíferas, na obtenção de informações relevantes para o aperfeiçoamento da escala de tempo geológico e na definição da idade de eventos termodinâmicos gerados após a deposição dos sedimentos.

Entende-se, atualmente, que o sucesso da aplicação do método Rb-Sr em rochas sedimentares está fundamentado em minerais formados no próprio sítio deposicional. O uso deste método em material heterogêneo, como rochas sedimentares detríticas, resulta em dados incertos ou pouco expressivos.

A aplicação do método Rb-Sr nos folhelhos negros pirobetuminosos do Irati gerou uma isócrona de idade  $257,1 \pm 19,5$  Ma, sugerindo uma posição estratigráfica no limite do Permiano Superior. Segundo informação verbal, foi possível comparar esta idade com a obtida em zircões pelo método U-Pb SRIMP, em torno de 253 Ma, presentes em camadas bentoníticas do folhelho de São Matheus do Sul (PR). Este fato torna mais expressiva a aplicabilidade e potencialidade do método Rb-Sr em rochas sedimentares.



## ABSTRACT

The main objective of this work is a contribution in fundamental and methodic research to test the applicability and methodology of the isotopic Re-Os (Rênio-Ósmio) system in sedimentary rocks, mainly black shales of Irati Formation.

From the 1980s the Re-Os method did show a considerable progress, amplifying the knowledge of its geochemical properties as well as its potentiality in the comprehension of geological problems and metalogenetics still pending.

The above mentioned method established a relation  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  of the adopted shale, interpreted as a isotopic composition of Os from a saline deposition of a certain epoch. It is believed that an internal "sea" might be the deposition environment responsible by the Irati formation. This environment is mainly influenced by the climate, marking its variations, mainly those of cyclic origin (Hachiro, 1966).

The use of sedimentary rocks by radiometric dating (Thomas Filho, 1976) might generate a series of data with great importance in geology. These data might result in: age determination for nonfossiliferous sedimentary rocks, obtention of relevant information to improve the geological time scale and in the age definition for thermodynamic event generated after a sediment deposition.

It is by now understood, that the success of the Rb-Sr application method in sedimentary rocks fundamentals in minerals shaped in the local of deposition. The use of this method in heterogeneous material, such as detrital sedimentary rocks, result in uncertain and not expressive data.

The use of Rb-Sr method in organic-rich black shales of Irati generated a isochron with an age of  $257,1 \pm 19,5$  Ma, suggesting a stratigraphic position in the limit of Upper Permian. According to verbal informations, it was possible to compare this age with the one obtained in zircon by the U-Pb SRIMP method, like 253 Ma, present in shale levels from São Mateus do Sul (PR). This fact make the aplicability and potenciality of the Rb-Sr method more significant in sedimentary rocks.

## **I. INTRODUÇÃO**

A linha de pesquisa do CPGeo (Centro de Pesquisas Geocronológicas da USP) na datação de rochas sedimentares apresenta larga experiência de cerca de duas décadas em análises isotópicas na aplicação dos métodos, Rb-Sr e K-Ar, os quais geraram considerável volume de publicações, muitas delas obtidas mediante colaboração da Petrobrás.

Tentativas foram efetuadas com datações radiométricas K-Ar (Kawashita, 1972) e Rb-Sr (Thomas Filho, 1976) com algum sucesso e muitos insucessos. O método Re-Os foi utilizado com sucesso em alguns casos, como nos folhelhos jurássicos da costa da Inglaterra, como por Correia *et al.* 2001 e Souza 2000. Cabe dizer que a metodologia Re-Os para rochas sedimentares, mais especificamente folhelhos negros, foi desenvolvida no CPGeo pioneiramente por este trabalho, sendo este método implantado neste centro de pesquisa no ano de 1999.

O presente trabalho foi elaborado em parceria com o CENPES, sob os auspícios da Agência Nacional do Petróleo - ANP. Tem como finalidade a colaboração à pesquisa básica e metodológica, nos campos de exploração e produção de petróleo, os quais estão sendo atualmente ampliados no Brasil com intervenção de muitas empresas estrangeiras. Essa linha, que pretende a formação de recursos humanos em pesquisa relevante para a Geologia de Petróleo, está sendo priorizada inclusive no próprio IGc (Instituto de Geociências da USP) com a implantação de uma opção de concentração em Geologia de Petróleo no seu Curso de Graduação.

## **II. OBJETIVO**

Este projeto consiste em verificar a possibilidade da datação direta, pelo método Re-Os, da época de deposição dos folhelhos negros da Formação Irati, que possuem quantidade relevante de matéria orgânica, considerados rochas fonte de petróleo, estudando deste modo a potencialidade e a aplicabilidade do método Re-Os para geocronologia de rochas sedimentares.

Entende-se ainda que o método supracitado pode estabelecer a composição isotópica do Os da água do "mar" de época, expressa por  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ , ratificando ou não um ambiente deposicional marinho para a Fm. Irati. A ausência de fósseis guia nos folhelhos negros implica em uma idade estratigráfica mal definida. Aparentemente o método Re-Os pode funcionar tendo em vista a afinidade do carbono da matéria orgânica com esses metais, e de uma relação inicial dos isótopos do ósmio uniforme, correspondendo àquele da água do "mar" na época da deposição (Cohen *et al.* 1999).

Com o intuito de se obter dados que pudessem ser comparados aos do Re-Os, aplicou-se o método Rb-Sr nos folhelhos negros da Fm. Irati com a função de atuar como uma referência, verificando deste modo a potencialidade e as dificuldades do método Re-Os.

### III. SELEÇÃO DA AMOSTRA

O presente trabalho foi elaborado em parceria com o CENPES (Petrobrás), sob os auspícios da Agência Nacional do Petróleo - ANP, como mencionado. A parceria com o CENPES foi fundamental, entre outros aspectos, para obtenção da amostra estudada neste trabalho.

Uma outra fonte para obtenção de amostras seria o próprio acervo do CPGeo. No entanto, as amostras pertencentes à Bacia Amazônica, encontravam-se em condições inadequadas de uso, no que se refere ao emprego do método Re-Os, visto que na sua preparação foi utilizado britador de mandíbulas, que inviabiliza as possíveis análises Re-Os, devido à contaminação. O uso destas amostras no projeto implicaria em dados sem qualquer uso posterior, sendo esta possibilidade prontamente eliminada.

No início do trabalho sugeriu-se a utilização de amostras de várias formações de folhelhos negros das bacias sedimentares brasileiras, como a Fm. Trombetas, Fm. Ponta Grossa, Fm. Irati, etc. Houve, no entanto, certas dificuldades e atraso significativo na obtenção das amostras junto a Petrobrás. Por este motivo, houve a necessidade da escolha de uma única amostra a ser trabalhada, adotando-se apenas o folhelho negro pirobetuminoso da Fm. Irati, oriunda da exploração de "xisto betuminoso" de São Matheus do Sul (PR), pela UNISIX.

## IV. CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

### IV.1. GEOLOGIA REGIONAL

A Formação Irati (Figura 1), segundo Souza (1998), faz parte do Grupo Passa Dois, representando a sua base, depositada durante o Permiano Superior. A Fm. Irati, com espessura máxima pouco superior a 80m (Thomas Filho, 1976), pode ser considerada um nível de referência da bacia do Paraná, estendendo-se por toda ela, abrangendo São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Goiás, e possivelmente, uma porção do Paraguai, Uruguai e Argentina.

Segundo Petri & Fúlfaro (1983), "A relativa uniformidade litológica da Formação Irati, que se estende por áreas grandes, as litologias e suas estruturas conduzem à interpretação de ambiente gerador da formação como o de um grande corpo d'água, constituindo-se de um ou mais lagos, lagoas ou mares". A presença de folhelhos pirobetuminosos sugere ambientes de águas estagnadas, mal ventiladas, ou seja, ambiente propício à conservação de formas planctônicas ou nectônicas, tais como cefalópodes. Entretanto, os fósseis observados na Fm. Irati são répteis (*Mesosaurus* e *Stereosternum*), crustáceos e outros seres capazes de viver em água doce.

White, 1908 (*apud* Petri & Fúlfaro, 1983), caracterizou a Fm. Irati como "folhelhos pretos, geralmente petrolíferos, de modo que, pela fragmentação e em superfícies não intemperizadas, exala sempre odor de petróleo". Os folhelhos petrolíferos de White são hoje conhecidos como folhelhos pirobetuminosos ou popularmente como "xistos pirobetuminosos". Já Gordon Jr. 1947 (*apud* Petri & Fúlfaro, 1983) restringiu a Fm. Irati para englobar apenas os sedimentos pirobetuminosos. Os geólogos da Petrobrás consideram a última ocorrência de folhelhos pirobetuminosos como o topo da Fm. Irati.

Segundo Souza (1998), há dúvidas quanto ao ambiente deposicional da Fm. Irati. Pode indicar um ambiente marinho de águas rasas (Schneider *et al.* 1974, *apud* Souza 1998), em bacia ou bacias grandemente confinadas, em um clima favorável à precipitação de calcários bem como propícias condições à sua dolomitização e à acumulação da matéria orgânica formadora dos pirobetumes. Hachiro (1991, *apud* Souza 1998) acredita em um ambiente que faz parte de um sistema deposicional de plataforma, formado simultaneamente a um grande episódio de transgressão que

expandiu os limites de um mar epicontinental no Permiano Superior, num período tectonicamente estável.

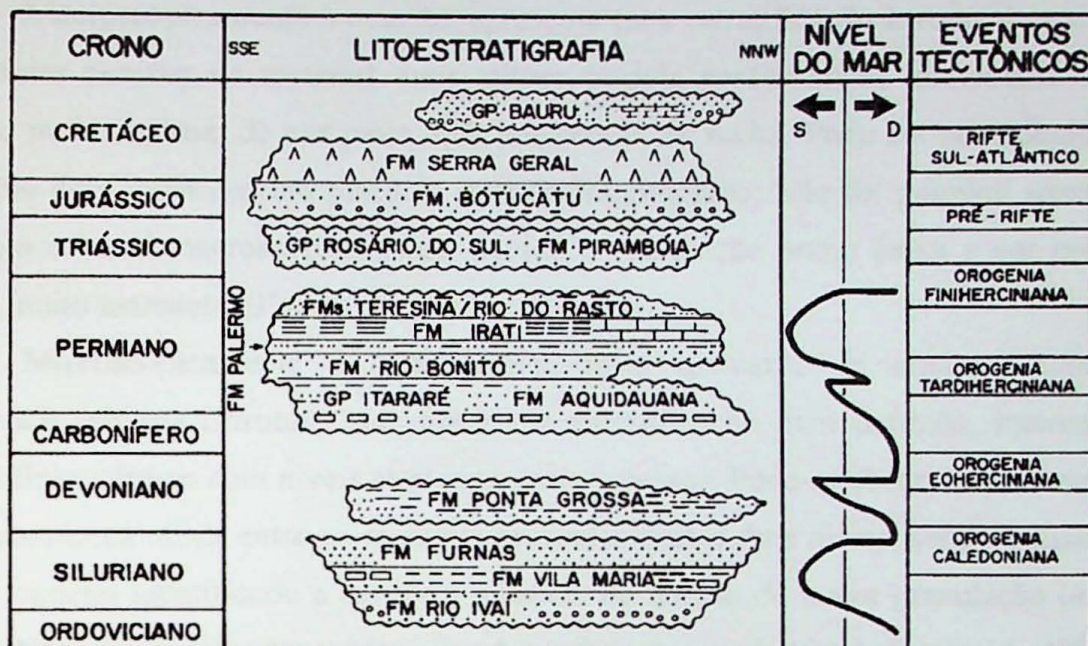


Figura 1 – Coluna Cronolitoestratigráfica da Bacia do Paraná, modificado de Gabaglia *et al.* 1990.

Segundo Hachiro 1996 (Figura 3, Anexo III), a acresção de placas tectônicas, na porção oeste-sudoeste da margem continental do Gondwana, gerou adernamentos e arqueamentos na Placa Sul-Americana, gerando "o semi-isolamento e a internalização da Bacia do Paraná, no rumo nordeste do continente". O Neopermiano foi marcado por uma fase mais amena dos esforços, intercalado ora por breves períodos compressivos ora períodos mais brandos, interferindo na comunicação, maior ou menor, do mar interno Irati com o mar externo (Mar de Nereides). Após a união das placas, que resultaria no supercontinente da Pangea, um regime estável surgiu. O ápice da formação deste supercontinente, período temporariamente livre de atividades tectônicas, levou à lenta formação dos depósitos sedimentares, submetidos praticamente apenas às mudanças climáticas, que geraram os sinais de suas variações.

#### IV.2. DESCRIÇÃO DA AMOSTRA

No presente trabalho a amostra adotada foi descrita inicialmente segundo suas características macro e microscópicas, e posteriormente fez-se as análises por difratometria e fluorescência por raios - X, para uma descrição mais detalhada.

Macroscopicamente a amostra apresenta uma estratificação levemente marcada, com finas porções de material mais siltoso (escala centimétrica) intercalada com a porção mais argilosa, de cor preta, que predomina na rocha. Pode ser considerado um folhelho duro, com aspecto placóide quando fragmentado. Não foi possível identificar nenhum mineral macroscopicamente, devido a granulação muito baixa e cor preta da rocha muito marcante. (Foto 1, Anexo I).

Microscopicamente a característica mais marcante da amostra pode ser observada em sua estrutura, que apresenta estratificação bem definida, intercalando níveis finos siltosos com níveis argilosos, mais espessos. Pode-se observar uma variação granulométrica nítida entre os minerais presentes nestes dois níveis, sendo o quartzo o único mineral identificado e que está presente na porção de maior granulação (até 0,1 mm). Não foi observada a presença de carbonatos, entretanto, foram identificados filossilicatos em toda lâmina. Aparentemente trata-se de uma laminação heterolítica, com possíveis marcas onduladas, sendo que a matriz, de filossilicatos, pode ter sofrido recristalização por diagênese. Esta descrição foi feita em um microscópio eletrônico a partir de uma lâmina delgada em corte perpendicular à estratificação da rocha. Devido a rocha ser rica em argila, algumas tentativas foram feitas até sua confecção final.

Segundo resultado analítico composicional obtido pelo Laboratório de Fluorescência de Raios-X do DMP-IG/USP a amostra adotada neste trabalho apresenta composição observada na Tabela I.

As determinações apresentadas são quantitativas, sendo os valores em porcentagem para elementos maiores e menores e valores em *ppm* para os elementos traço. Os valores relativos às determinações dos elementos F, Cl e S devem ser tomados com ressalvas, devido a possibilidade de erros nessas determinações, face às limitações da técnica em relação a esses elementos leves, que ocorre normalmente em baixa concentração.

FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	
Amostra U - 3	
SiO <sub>2</sub>	45,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,15
MnO	0,008
MgO	1,3
CaO	0,68
Na <sub>2</sub> O	1,38
K <sub>2</sub> O	2,31
TiO <sub>2</sub>	0,543
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,171
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,87
Loi	30,26
<b>TOTAL (M)</b>	<b>99,75</b>
Ba	271
Ce	76
<b>Cl</b>	<b>&lt; 5</b>
Co	21
Cr	44
Cu	47
<b>F</b>	<b>1794</b>
Ga	12
La	19
Nb	15
Nd	12
Ni	22
Pb	14
Rb	110
<b>S</b>	<b>31806</b>
Sc	14
Sr	112
Th	9
U	13
V	208
Y	33
Zn	80
Zr	133

Tabela I - Resultado analítico composicional por Fluorescência de Raios-X.

Foi feito um controle de Fluorescência de Raios-X para as porções da amostra a serem tratadas pelo método Rb-Sr, representado pela Tabela II, concluindo uma homogeneidade da amostra, sugerida pela concentração (em ppm) de Rb e Sr na mesma. Foram selecionadas as amostras U-1A, U-4C, U-5B e U-7B por apresentarem maior espalhamento da razão obtida pelo Fator F, que mesmo homogêneas, puderam definir uma isócrona.

CONTROLE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X						
Amostra	Material	Rb (ppm)	erro	Sr (ppm)	erro	Fator F
U - 1A	Rocha total	115,8	0,4	<b>123,3</b>	2,4	<b>2,72</b>
U - 4A	Rocha total	114,0	1,7	109,8	0,1	3,00
U - 4B	Rocha total	115,1	1,5	110,9	1,0	3,00
<b>U - 4C</b>	Rocha total	<b>116,0</b>	0,3	110,4	0,5	<b>3,04</b>
U - 5A	Rocha total	114,2	0,9	111,3	1,1	2,97
<b>U - 5B</b>	Rocha total	113,3	0,3	112,7	1,9	<b>2,91</b>
U - 6A	Rocha total	111,2	1,7	113,1	0,0	2,84
U - 6B	Rocha total	109,8	0,6	112,0	0,3	2,84
U - 7A	Rocha total	110,3	0,0	112,3	0,6	2,84
<b>U - 7B</b>	Rocha total	<b>109,7</b>	1,2	112,9	0,4	<b>2,81</b>

Tabela II - Controle de Fluorescência de Raios-X.

Com dados obtidos por Difração de Raios-X, observados na Tabela III, Anexo II, a amostra apresenta quartzo, pirita, plagioclásio e ilita como principal composição mineralógica. A análise evidencia a ilita como principal mineral de argila da amostra, enquanto que, entre os minerais detríticos, tem-se o quartzo como o mineral principal. A presença de pirita em quantidades apreciáveis reflete a elevada porcentagem de enxofre na análise de fluorescência de raios-X.

#### IV.3. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

A metodologia aplicada neste trabalho para preparação da amostra implicou em uma série de medidas a fim de se evitar possíveis contaminações.

O cuidado na preparação da amostra teve início já no momento em que esta foi serrada, adotando-se desde então o procedimento que utiliza somente água corrente durante a serragem, sem qualquer contato com óleos e/ou lubrificantes.



Após esta etapa, a superfície da rocha que entrou em contato com a serra foi desgastada com lixa para madeira, com o intuito de eliminar qualquer fragmento de metal que pudesse ter permanecido na amostra. Durante todo o processo em que a rocha foi lixada usou-se água destilada para sua limpeza. Terminada esta etapa a amostra foi seca.

Foram feitos, então, dois tipos de separação de amostra:

- I) para aplicação do método Re-Os;
- II) para aplicação do método Rb-Sr.

Para o caso II, a amostra, por apresentar níveis estratigráficos distintos, foi dividida em porções relativas a estes níveis (Figura 4, Anexo III), proporcionando maior controle de dados. Já no caso I teve-se a preocupação de coletar apenas o material que estivesse no interior desta, ou seja, a porção externa da amostra não foi utilizada, como modo de minimizar erros nos resultados das análises.

Para os dois casos a amostra a ser tratada foi partida até atingir uma granulometria de pó, sendo um expressivo ponto de dificuldade desta etapa a dureza da rocha. Para atingir a granulometria desejada optou-se pelo uso de uma prensa e de um moinho de anéis de ágata da marca *Fritsch* e modelo *Pulverissete*.

No entanto, o caso I demandou mais cuidados e uma etapa a mais entre a prensa e o moinho de anéis de ágata, que foi o uso de um almofariz e um pistilo, ambos de ágata. A prensa, por ser de aço, não pode entrar em contato com o material, portanto, decidiu-se executar esta etapa com a amostra dentro de pequenos sacos plásticos. Porém, deste modo não foi possível atingir a granulometria adequada para o uso dos anéis de ágata (granulometria  $< 2\text{mm}$ ), sendo o almofariz e do pistilo de ágata fundamentais. Estando a amostra com granulometria inferior a 2mm fez-se uso, então, do moinho de anéis de ágata, atingindo granulometria de pó.

## V. OS SISTEMAS ISOTÓPICOS Re-Os e Rb-Sr

## V.1. MÉTODO ISOTÓPICO RE-OS

O método isotópico Re-Os vem sendo utilizado para fins geocronológicos desde a década de 50, mas somente nos anos 80 este método demonstrou ter um grande potencial em estudos geocronológicos e geoquímicos, no que se refere à formação de minério, a processos relacionados à evolução da litosfera terrestre, à gênese magmática e à evolução do manto.

Rênio é um metal refratário com dois isótopos,  $^{185}\text{Re}$  e  $^{187}\text{Re}$ . O último, que compõem 62 % do total de rênio, sofre decaimento beta ( $\beta$ ) para  $^{187}\text{Os}$ , sendo o sistema isotópico baseado neste decaimento. Sabe-se que o Os pode ser classificado como um elemento do grupo da Platina com sete ocorrências naturais de isótopos.

Quanto ao comportamento destes elementos na Terra, sabe-se que o rênio apresenta características de um elemento incompatível, no que se refere aos processos de fusão parcial do manto e da crosta, ao passo que o ósmio pode ser considerado um elemento altamente compatível, sendo fortemente retido no manto. Deste modo, entende-se que o Re encontra-se amplamente enriquecido nas rochas crustais, ao contrário do Os, significativamente empobrecido.

Diferentemente dos demais sistemas isotópicos aplicados pela geocronologia até então (Rb-Sr, K-Ar, Ar-Ar, Sm-Nd e U-Pb) o Re e o Os são elementos fortemente calcófilos, concentrando-se principalmente nas fases sulfetadas, com relação às silicáticas, possibilitando um estudo direto de minérios de determinada jazida.

Embora o método Re-Os tenha um grande potencial como ferramenta geológica, apresenta atualmente dificuldades analíticas, limitando a aplicação deste método. O principal motivo destas dificuldades, deve-se não só ao fato do Os ser um dos elementos menos abundantes na natureza, mas também por apresentar grande potencial de ionização, dificultando a formação de seus íons positivos a temperaturas alcançadas por espectrometria de massa iônica termal.

## V.2. MÉTODO ISOTÓPICO RB-SR

A radioatividade do rubídio foi observada pela primeira vez em 1905, por Thomson e confirmada por Campbell e Wood em 1906, concedido ao  $^{87}\text{Rb}$  somente em

1937. As possibilidades da aplicação do método  $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$  para datação foram inicialmente discutidas por Goldschmidt em 1937.

No início da década de 50 houve um avanço significativo ao se verificar o envolvimento direto de espectrômetros tipo Nier nas definições quantitativas de  $^{87}\text{Rb}$  e  $^{87}\text{Sr}$  segundo a técnica de diluição isotópica (Torquato & Kawashita, 1994).

O  $^{87}\text{Rb}$  radioativo, responsável por 28% de todo o rubídio natural, desintegra-se através de fase beta única em  $^{87}\text{Sr}$ . As idades Rb-Sr são geradas por meio de duas taxas nos minerais que contêm rubídio. Sabe-se que as micas e os feldspatos potássicos são os minerais mais apropriados para o uso deste método, sendo que seus resultados podem eventualmente ser comparados aos obtidos pelo método K-Ar.

O método Rb-Sr pode ser empregado em diferentes tipos de rochas, adotando equações matemáticas ou ainda métodos isocrônicos para obtenção de resultados (vide Dickin 1997).

Como já descrito por Torquato & Kawashita (1994), todo e qualquer método isotópico, inclusive o Rb-Sr, para ter sucesso deve obedecer certas premissas:

- ausência de perdas ou ganho de núclídeos pais e filhos a não ser por processos de decaimento radioativo espontâneo do núclídeo pai;
- meia-vida do núclídeo pai deve ser conhecida com exatidão;
- a quantidade inicial (original) do produto final deve ser precisamente conhecida ou calculada (Sr);
- a formação do mineral ou rocha deve ser executada em um intervalo de tempo pequeno, quando comparado com sua idade real.

Atualmente, acredita-se que o sucesso da aplicação do método Rb-Sr em rochas sedimentares está fundamentado em minerais formados no próprio sítio deposicional. A aplicação deste método em material heterogêneo, como rochas sedimentares detríticas, resulta em dados incertos ou pouco expressivos.

A adoção de rochas sedimentares para datação radiométrica (Thomaz Filho, 1976) pode implicar em uma série de objetivos com relevante importância para a geologia. Entre eles destacam-se: o estabelecimento da idade de rochas sedimentares afossilíferas, obtenção de informações relevantes para o aperfeiçoamento da escala de tempo geológico e a definição da idade de eventos termodinâmicos gerados após a deposição dos sedimentos.

Segundo Faure & Powell, 1972 (*apud* Thomaz Filho, 1976), em se tratando do sistema isotópico Rb-Sr, as rochas sedimentares não apresentam as principais características para o emprego deste método, ou seja, a composição isotópica homogênea do Sr durante a sedimentação e o fechamento dos sistemas para mudanças nas concentrações de Rb e Sr, em épocas posteriores à sedimentação. Por outro lado, estes mesmos autores acreditam no sucesso de vários trabalhos de datação de folhelhos paleozóicos pelo método Rb-Sr, mesmo tendo alguns destes trabalhos apresentado incertezas em seus resultados.

Mesmo com essas dificuldades, este trabalho teve a intenção de utilizar os dados obtidos pelo método Rb-Sr como referência para os dados do método Re-Os, sendo que este último demonstrou ser um método ainda em implantação.

## VI. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica foi de fundamental importância na evolução deste trabalho, pela carência de dados e conhecimentos no que se refere a datação de rochas sedimentares, em especial folhelhos negros pelo método Re-Os.

O levantamento bibliográfico feito neste trabalho, resultou em uma ampla lista de livros e artigos. No entanto, serão citados somente alguns destes trabalhos, com o intuito de apresentar a linha de trabalho seguida.

Segundo Cohen *et al.* (1999), a composição isotópica do Os na Terra tem mudado durante o tempo como resultado do decaimento  $\beta$  do  $^{187}\text{Re}$  para  $^{187}\text{Os}$ ; esta propriedade admite o sistema Re-Os como um geocronômetro e um traçador isotópico. Agora tem-se bem estabelecido que a composição isotópica da água do mar, expresso como  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ , tem variado durante o Cenozóico de modo análogo ao do Sr. O gráfico a seguir (Figura 5) representa a primeira tentativa para definir a mudança da composição isotópica do Os na água do mar no Jurássico.

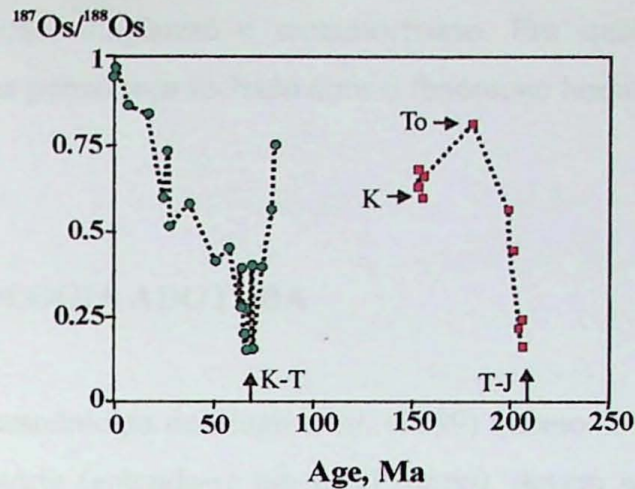


Figura 5 - Variação da composição isotópica do Os na água do mar nos limites Cretáceo-Terciário (K-T) e Triássico-Jurássico (T-J).

Faure (1986) e Dickin (1997), propiciam uma melhor compreensão dos princípios do sistema Re-Os, de seus métodos analíticos de datação, do comportamento geoquímico do Re e do Os, a aplicabilidade deste método, e outros aspectos.

Segundo Ravizza e Turekian (1989), o decaimento do  $^{187}\text{Re}$  para  $^{187}\text{Os}$  proporciona uma ferramenta para determinação da idade de deposição de folhelhos negros; e baseando-se em Cohen, Coe, Bartlett e Hawkesworth (1999), novas idades de Re-Os estabeleceram a importância da técnica de datação Re-Os para estudos cronoestratigráficos, sendo estes dois artigos supracitados de real importância neste trabalho. Estes dois artigos apresentam ainda descrições e resultados de métodos analíticos de Re-Os, podendo ser utilizados para comparar tanto o método empregado neste projeto, como os resultados a serem obtidos.

Couto *et al.* (1981) sugere que materiais detríticos causam certa dificuldade interpretativa quando na utilização da geocronologia em rochas sedimentares pelo método Rb-Sr, pois estes materiais proporcionariam um incremento na idade, pela presença de Sr radiogênico herdado pelos sedimentos na época da deposição. O emprego da metodologia nas frações finas suaviza este problema, que de acordo com Alves (1990), concentra a maior parte dos argilominerais diagenéticos.

Como sugerido por Bonhomme & Prévôt 1968 (*apud* Thomas Filho, 1976), a idade radiométrica definida pelo método isocrônico Rb-Sr retrata o evento responsável pelo equilíbrio isotópico do Sr entre os minerais da rocha sedimentar. Entende-se que tal evento possa ter ocorrido em uma das quatro fases principais da formação da rocha:

degradação, sedimentação, diagênese e metamorfismo. Em qualquer caso, deve-se considerar que o sistema permaneça fechado após o fenômeno homogeneizador.

## VII. METODOLOGIA ADOTADA

Foi mantida a metodologia de Singh *et al.* (1999) quanto às amostras de campo, que tratadas em laboratório (entende-se um local limpo), devem ser fragmentadas em pequenos pedaços usando almofariz e pilão, ambos de ágata. Ainda que seja usado algum tipo de triturador para pulverização do material, este também deve ser de ágata.

Na preparação de amostras adotou-se procedimento similar ao utilizado em material destinado à análise de ETR e isótopos nos Laboratórios do *Victorian Institute of Earth and Planetary Sciences*, em Melbourne, Austrália:

- cada amostra é serrada em serra diamantada em pedaços com dimensão maior por volta de 1,5 cm;
- estes pedaços são então colocados em cadinhos de porcelana previamente etiquetados;
- quaisquer remanescente de tintas e/ou fita adesiva existentes nos pedaços são então removidos por abrasão em placa rotatória diamantada;
- este material é então lavado e seco;
- uma vez secos, os pedaços são britados em britador de mandíbula de porcelana ( entre cada amostra o britador é limpo com ar comprimido e em seguida brita-se um punhado de fragmentos puros de quartzo pré lavados em ácido);
- os fragmentos, produtos da britagem, são então lavados em duas etapas (água encanada e água destilada);
- uma vez secos, estes fragmentos são então pulverizados em moinho de ágata (entre cada amostra o moinho é limpo com ar comprimido e álcool), em seguida pulveriza-se um punhado de areia pura pré lavada em ácido, limpa-se novamente com ar comprimido e álcool, moem-se então cerca de 20 g de amostra que será separada como "amostra pré-contaminada" (só utilizada

em caso excepcional), limpa-se novamente o moinho com ar comprimido, moi-se então (e finalmente) 30 a 40 g da amostra.

Todos os materiais a serem utilizados nas análises isotópicas devem ser previamente descontaminados, seguindo procedimentos já estabelecidos nos laboratórios do Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo) da USP.

As metodologias Re-Os e Rb-Sr empregadas neste trabalho, constam das etapas seguintes:

### **Procedimento Re-Os**

- preparação de amostras e separação química de Re e Os seguindo procedimentos discriminados a seguir, envolvendo digestão ácida em tubo Carius, extração com solvente antes das determinações da taxa e abundância de isótopo por N-TIMS, micro destilação de Os, separação de Re em colunas de troca iônica e coluna para purificação de Re;
- modificações serão introduzidas para acomodar quantidades relativamente grandes de sulfeto e carvão orgânico que exigem oxidação total ao sulfato e dióxido de carbono, respectivamente;
- alíquotas de amostras contendo de 0.2g a 6.0g (podendo variar a massa conforme a amostra adotada) sofrerão digestão ácida a temperaturas de até cerca de 240°C, usando solução ácida adequada em tubos Carius de *pyrex* selados com uma capacidade total de até 50ml. Pelo fato do dióxido de carbono resultante dissolver-se na solução diluída e colocar sob pressão os tubos Carius, serão tomados cuidados específicos durante e após a digestão. Aberturas subseqüentes de tubos devem ser realizadas somente após o tubo e seu conteúdo serem congelados. A partir daí, os procedimentos químicos seguem os discriminados no Anexo V.

### **Procedimento Rb-Sr**

- Lixiviado: pesa-se 1g de amostra, adiciona-se 10ml de HCl 0,2N e leva-se ao ultra-som durante 15 min; centrifuga-se, retira-se o sobrenadante, lava-se o

resíduo duas vezes com água tri-destilada e adiciona-se essa água ao sobrenadante; evapora-se o sobrenadante até a secura, pesa-se e adiciona-se 100 µl de *spike* de Sr e 100 µl de *spike* de Rb; adiciona-se 2ml de HCl 2,62N e passa-se na coluna de troca iônica para separar Rb e Sr.

Resíduo: evapora-se o resíduo até a secura, calcina-se em mufla a 600°C durante 2h; pesa-se 0,100g do resíduo calcinado e acrescentam-se 200 µl de *spike* de Sr; adiciona-se 2ml de HF e 1ml de HNO<sub>3</sub> e deixa-se em aquecimento durante uma noite; evapora-se até a secura no dia seguinte e adiciona-se 5ml de HCl 6N; deixa-se em aquecimento durante uma noite e evapora-se até a secura no dia seguinte; adiciona-se 5ml de HCl 2,62N, retira-se uma alíquota de 100 µl e adiciona-se 200 µl de *spike* de Rb; evapora-se a solução, adiciona-se 2ml de HCl 2,62N e passa-se na coluna de separação de Sr; evapora-se a alíquota de Rb e finalmente leva-se para espectrometria de massa para análise de Rb.

- Rocha total: pesa-se 0,400g da amostra e calcina-se em mufla a 600° C durante 2h; pesa-se 0,100g da amostra calcinada e acrescentam-se 200 µl de *spike* de Sr; adiciona-se 2ml de HF e 1ml de HNO<sub>3</sub> e deixa-se em aquecimento durante uma noite; evapora-se até a secura no dia seguinte e adiciona-se 5ml de HCl 6N; deixa-se em aquecimento durante uma noite e evapora-se até a secura no dia seguinte; adiciona-se 5ml de HCl 2,62N, retira-se uma alíquota de 100 µl e adiciona-se 200 µl de *spike* de Rb; evapora-se a solução, adiciona-se 2ml de HCl 2,62N e passa-se na coluna para separação de Sr; evapora-se a alíquota de Rb e finalmente leva-se para espectrômetro de massas, marca *Varian Matt* modelo *VG354* que trabalhou com os padrões NBS987, para análise de Rb.



## VIII. PROBLEMAS ENCONTRADOS

Uma das principais preocupações deste trabalho foi a discussão das dificuldades que o método Re-Os gera quando aplicado. As dificuldades surgiram desde o início, durante a preparação das amostras e seguiram até a fase laboratorial, com as análises químicas:

- o cuidado acentuado com as amostras deve-se não só ao fato do método Re-Os ser facilmente prejudicado pelo contato das amostras com algum tipo de metal, mas pela carência de informações no que se diz respeito à preparação de material submetido a este método de datação; como mencionado no item que descreve a preparação da amostra, medidas como desgastar a amostra com lixa para madeira, usar pequenos sacos plásticos na prensa para evitar o contato da mesma com a amostra, usar um pequeno almofariz e pistilo de ágata para pulverizar a amostra indicaram a falta de instrumentos mais adequados no CPGeo, porém não menos eficientes, no preparo de material a ser trabalhado pelo método Re-Os.

- a composição da amostra apareceu como fator importante no que se refere a modificações na metodologia empregada neste trabalho, devido a marcante quantidade de sulfeto e carvão orgânico na amostra; essa composição resultou na formação de relevante quantidade de dióxido de carbono durante a digestão da amostra, que ao dissolver-se na solução diluída e colocar os tubos Carius sob alta pressão, ocasionou a explosão destes durante sua abertura; deste modo, entende-se que a composição da rocha adotada limitou a quantidade de amostra a ser empregada neste método, sendo 0,2g o limite máximo de amostra utilizada sem causar danos laboratoriais.

## IX. CRONOGRAMA

Para este trabalho foi previsto um prazo de desenvolvimento e execução de 10 meses, distribuído conforme o cronograma de atividades abaixo discriminado:

-Janeiro (2001) a Março (2001):

- a) Pesquisa Bibliográfica;
- b) Contato com CENPES (Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello) para obtenção de amostras e estágio na área de “Gerência de Tecnologia de Rochas”;
- c) Elaboração do Projeto Inicial;

-Abril (2001) a Julho (2001):

- d) Preparação e caracterização das amostras;
- e) Aprendizagem dos métodos químico-analíticos do Re-Os e Rb-Sr e aplicação destes métodos analíticos adotados;
- f) Elaboração do Relatório de Progresso;

-Agosto(2001) a Outubro (2001):

- g) Espectrometria de massa;
- h) Interpretação dos resultados obtidos e elaboração do Relatório Final.

## X. RESULTADOS

A abundância de Re e Os medida e a razão  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  da amostra de folhelho negro pirobetuminoso da Fm. Irati, Permiano Superior, que apresenta marcante concentração de S, estão presentes na Tabela IV.

Amostra	Re (ppb)	Os (ppb)	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$
U-1 B32	33.7805	1.055	0.646604	7.739971

Tabela IV - Dados isotópicos de Re e Os do folhelho negro pirobetuminoso da Fm. Irati.

As análises referentes ao método Rb-Sr indicaram elevada concentração de Sr nos lixiviados, variando de 2000 a 2700 ppm. Já a razão  $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$  apresentou valor aproximado de 0,06 em quase todos os lixiviados, a exceção foi o lixiviado referente à

amostra U-1A B32, em torno de 0,09 (Tabela V, Anexo II). O resultado final desses dados acabou gerando uma isócrona com idade de  $257,1 \pm 19,5$  Ma, podendo ser considerada uma isócrona satisfatória, interpretada mais adiante.

## XI. DISCUSSÃO

Acredita-se que o Os presente neste folhelho negro pirobetuminoso, como em tantos outros sedimentos marinhos ricos em matéria orgânica, incorporou-se à rocha a partir das seguintes fontes: água do mar (entende-se água salina), material detrítico, e/ou material cósmico.

Estimativas de Esser e Turekian (1988), demonstram que o fluxo de Os cósmico em sedimentos marinhos recentes correspondem a cerca de  $5.7 \text{ ng/cm}^2/\text{Ma}$ . Essa taxa é da ordem de mil vezes menor que o total do fluxo de Os terrígeno nesses ambientes, em se tratando de situações normais. Essa taxa pode ser significativamente alterada apenas em momentos que coincidam com impactos meteoríticos de grande magnitude.

Para o período considerado como provável para a sedimentação Irati, a hipótese cósmica para fonte do Os, deve ser descartada uma vez que não constam registros na literatura, de incorporação anômala de material cósmico na crosta da Terra nessa época.

A análise composicional do folhelho negro adotado indicou cerca de 70% de elementos terrígenos em sua composição. Assumindo que a porcentagem média de Os oriundo de material detrítico na amostra corresponda a cerca de 0,05 ppb, que é o teor médio de Os da Crosta Continental (Ravizza & Turekian, 1992), pode-se inferir que apenas 3,5% do Os da amostra estudada deva provir de material terrígeno. Deste modo, estima-se que cerca de 96,5% do Os deste folhelho tenha se incorporado a partir da água do mar. Este dado pode ser comprovado pela concentração elevada de Os na amostra, aproximadamente 1,055 ppb.

Cabe dizer que a interpretação supracitada tem validade assumindo o sulfeto da amostra como singenético, ou seja, depositado no mesmo momento da formação da rocha. A origem do sulfeto pode ser sugerida ou interpretada, primeiramente, por sua própria disposição na rocha. Quando os níveis mais ricos em sulfeto se dispõem paralelos à estratificação da rocha, como verificado na amostra estudada, este pode ser interpretado como contemporâneo à formação da mesma.

Caberia uma análise mais detalhada não só da composição da amostra, mas também de sua petrografia em luz refletida. Nesse caso, na hipótese do sulfeto não ser singenético, devem estar presentes, ainda que na forma de micro estruturas, relações de discordância entre as fases sulfetadas e as originadas pela deposição terrígena/orgânica.

A análise composicional da amostra ainda sugere uma mistura homogênea, predominando minerais argilosos.

Foram empregadas quatro amostras para o método Rb-Sr (Tabela V, Anexo II), analisando rocha total, lixiviados (argilas solúveis: cloritas, esmectitas e carbonatos) e resíduo (argilas insolúveis: ilitas e interestratificados). Vale reportar que os possíveis carbonatos contêm expressivas taxas de Sr, variando de 2000 a 2700 ppm, aproximadamente.

A isócrona proposta, Anexo IV, resultou dos dados obtidos pelas amostras U-4C B32, U-5B B32 e U-7B B32, excluindo a amostra U-1A B32, por critério estatístico. Já as porções lixiviadas não foram adotadas na elaboração da isócrona devido a elevada taxa de Sr dos possíveis carbonatos. Deste modo, o emprego do material lixiviado resultaria em um desvio acentuado na isócrona, gerando uma idade menos representativa.

A idade da amostra estabelecida pela isócrona, sugere  $257,1 \pm 19,5$  Ma, com razão inicial (RI) definida em 0,7145, correspondendo ao limite do Permiano Superior.

Essa idade pode vir a ser confrontada com a razão  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  obtida. Quando estiverem disponíveis valores representativos dessa razão na água do mar para o intervalo de idades considerado para a deposição do Irati e em particular, para a idade Rb-Sr de 257 Ma, será possível verificar se a razão isotópica do Os na amostra tem origem de fato, a partir da água do mar. Caso contrário, poderá ajudar a estabelecer o momento do evento de incorporação dos sulfetos à amostra, o que também é importante na compreensão dos processos envolvidos com a formação e definição da composição final desses folhelhos.

## XII. CONCLUSÃO

A metodologia Re-Os foi desenvolvida satisfatoriamente, mesmo enfrentando dificuldades expressivas, como a perda de amostra durante as análises químicas, resultado da formação de muito gás no momento de digestão química da rocha. O emprego de uma única amostra gerou inicialmente dúvidas quanto à potencialidade e aplicabilidade do método Re-Os, no entanto, os dados obtidos mostraram-se promissores, sendo revertidos a resultados e interpretações coerentes.

De acordo com os dados obtidos a partir do método Re-Os, excluiu-se imediatamente a possibilidade da fonte do Os no folhelhos negros da Fm. Irati ser proveniente de material cósmico, ou oriundo majoritariamente, de material detrítico. A determinação da concentração de Os na amostra em 1,055 ppb, indica que sua fonte fundamental foi água salina. Contudo, ainda não foi possível definir exatamente o ambiente de formação do folhelho negro do Irati, tendendo a um ambiente de mar interior, mas não podendo descartar a hipótese de um ambiente lacustre.

Pôde-se interpretar com a idade radiométrica  $257,1 \pm 19,5$  Ma, obtida pelo método isocrônico Rb-Sr, que o folhelho negro analisado pode pertencer ao Membro Assistência, Formação Irati, confirmando deste modo sua posição estratigráfica no Permiano Superior, como sugerido estratigraficamente.

A isócrona obtida, embora com seus pontos analíticos relativamente concentrados ( $Rb^{87}/Sr^{86}$  entre 2,4 e 3,5), porém, bem alinhados, pode definir uma idade radiométrica razoável. Tal idade foi aqui interpretada como relativa à época de sedimentação da rocha, implicando em uma distribuição mecânica homogênea e de processos diagenéticos que não modificaram o sistema rocha-total, conforme já observado por Thomas Filho 1976.

Segundo informação verbal do Prof. Dr. Jorge Hachiro, zircões presentes em camadas bentoníticas centimétricas nos folhelhos de São Matheus do Sul (PR) apresentaram idade em torno de 253 Ma, obtida pelo método U-Pb SHRIMP. Comparando este dado com a idade obtida pelo método isocrônico supracitado, acredita-se mais expressivamente na aplicabilidade e potencialidade do sistema isotópico Rb-Sr em rochas sedimentares.

Quando estiverem disponíveis informações confiáveis sobre razões isotópicas de Os para o período considerado, será possível melhor compreender o significado da

idade Rb-Sr obtida e possivelmente, também o momento de incorporação dos sulfetos nos folhelhos negros da Fm. Irati.

CORDEIRO, A. G. & DE LIMA, J. B. (1975) A aplicação do método de idade Rb-Sr em rochas ígneas e metamórficas. *Boletim do Instituto de Geologia da USP*, vol. 1, no. 1, pp. 1-12.

CORDEIRO, A. G., KAWASHITA, K. & THOMAZ FILHO, A. (1978) A aplicação do método de idade Rb-Sr em rochas ígneas e metamórficas. *Boletim do Instituto de Geologia da USP*, vol. 3, no. 1, pp. 1-12.

CORDEIRO, A. G., THOMAZ FILHO, A., SOUZA NETO, D. B. & KAWASHITA, K. (1979) A aplicação do método de idade Rb-Sr em rochas ígneas e metamórficas. *Boletim do Instituto de Geologia da USP*, vol. 4, no. 1, pp. 1-12.

CORDEIRO, A. G., BRITTO NETO, B., SOUZA NETO, D. B., THOMAZ FILHO, A. & COSTA, F. M. D. (1980) A aplicação do método de idade Rb-Sr em rochas ígneas e metamórficas. *Boletim do Instituto de Geologia da USP*, vol. 5, no. 1, pp. 1-12.

CORDEIRO, A. G., KAWASHITA, K., SOUZA NETO, D. B. & THOMAZ FILHO, A. (1981) A aplicação do método de idade Rb-Sr em rochas ígneas e metamórficas. *Boletim do Instituto de Geologia da USP*, vol. 6, no. 1, pp. 1-12.

CORDEIRO, A. G. (1982) A aplicação do método de idade Rb-Sr em rochas ígneas e metamórficas. *Boletim do Instituto de Geologia da USP*, vol. 7, no. 1, pp. 1-12.

CORDEIRO, A. G., BRITTO NETO, B., SOUZA NETO, D. B., THOMAZ FILHO, A. & COSTA, F. M. D. (1983) A aplicação do método de idade Rb-Sr em rochas ígneas e metamórficas. *Boletim do Instituto de Geologia da USP*, vol. 8, no. 1, pp. 1-12.

### XIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COHEN, A. S.; COE, A. L.; BARTLETT, J. M. & HAWKESWORTH, C. J. Precise Re-Os ages of organic-rich mudrocks and the Os isotope composition of Jurassic seawater, *Earth Planet. Sci. Lett.* 167 (1999) 159-173.

CORDANI, U. G.; KAWASHITA, K. & THOMAZ FILHO, A. Applicability of the rubidium-strontium method to shales and related rocks. In: AAPG. *Contributions to the Geologic Time Scale*. Tulsa, Okla., 1978. p. 92-117. (Studies in geologie, 6).

CORDANI, U. G.; THOMAZ-FILHO, A.; BRITO-NEVES, B. B. & KAWASHITA, K. On the applicability of the Rb-Sr method to argillaceous sedimentary rocks: some examples from Precambrian sequences of Brazil. *Giornale di Geologia*. Bologna., 1985. ser. 3<sup>o</sup>, vol 47/1-2, pp. 253-280.

CORDANI, U. G.; BRITO-NEVES, B. B.; FUCK, R. A.; PORTO R.; THOMAZ-FILHO, A. & CUNHA F. M. B. Estudo preliminar de integração do pré-Cambriano com os eventos tectônicos das Bacias Sedimentares brasileiras. Rio de Janeiro. PETROBRAS. CENPES. SINTEP, 1984. p. 70., Publicação n. 15.

CORDANI, U. G.; KAWASHITA, K.; KIKUCHL, R. K. P.; CÔRTEZ, P. L. & SIMOMOTO, M. A. - 1985 - Sistemática Rb-Sr em rochas sedimentares argilosas do Paleozóico da Bacia Amazônica. *Anais do II Simpósio de Geologia da Amazônia*. Belém. pp. 94 - 105.

CORREIA, C. T. O Método Isotópico Re-Os: Características e Potencialidade. *Boletim do Instituto de Geociências da USP*. 1998.

CORREIA, C. T., TASSINARI, C. C. G., SZABÓ, G., MAGALHÃES, L., BRENNER, T. L., 2001. Tipologia e evolução do depósito de níquel O'Toole, do Greenstone Belt do Morro do Ferro, Brasil, com base no padrão isotópico Re-Os. *Anais do VI Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa*, v-1, 165-168 p.



COUTO, J. G. P.; CORDANI, U. G.; KAWASHITA, K.; IYER, S. S. & MORAES, N. M. P. - 1981 - Considerações sobre a idade do Grupo Bambuí com base em análises isotópicas Sr e Pb. *Revista Brasileira de Geociências*. vol. II., pp. 5 - 16.

DICKIN, A. P. Radiogenic Isotope Geology. 1997. Cambridge CB : Cambridge University, xvi, 490 p. : il.

FAURE, G. Principles of isotope geology. 1986. John Wiley & Sons, Inc. New York. p. 589. 2<sup>a</sup> ed.

HACHIRO, J., 1996. O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná. São Paulo, 196 p. (Tese de Doutorado, IG-USP).

HORAN, M. F., MORGAN, J. W., GRAUCH, R. I., COVENEY Jr, R. M., MUROWCHICK, J. B. and HULBERT, L. J. (1993) Rhenium and osmium isotopes in black shales and Ni-Mo-PGE-rich sulfide layers, Yukon Territory, Canada, and Hunan and Guizhou provinces, China. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 257-265.

MIZUSAKI, A.M.P.; KAWASHITA, K.; THOMAZ FILHO, A. (1999)  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  em sedimentos recentes implicações na datação radiométrica de rochas sedimentares. *Revista Pesquisas IG/UFRGS*, v. 25, n. 1, p. 75-88.

PETRI, S. & FÚLFARO, V.J. 1983. Geologia do Brasil (Fanerozóico). São Paulo. T.A. Queiroz, 631p.

RAVIZZA, G. and TUREKIAN, K. K. (1989) Application of the  $^{187}\text{Re}/^{187}\text{Os}$  system to black shale geochronometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 3257-3262.

SOUZA, L. M., 2000. Caracterização isotópica da jazida de níquel O'Toole, Greenstone Belt Morro do Ferro, Fortaleza de Minas – MG. São Paulo, 39p. (Monografia de Trabalho de Formatura, IG-USP).

THOMAS FILHO, A., 1976. Potencialidade do método Rb-Sr para datação de rochas sedimentares argilosas. São Paulo, 128 p. (Tese de Doutorado, IG-USP).

17098

## ANEXO I

Foto 1 - Característica macroscópica da amostra adotada.



Foto 1 - Característica macroscópica da amostra adotada.

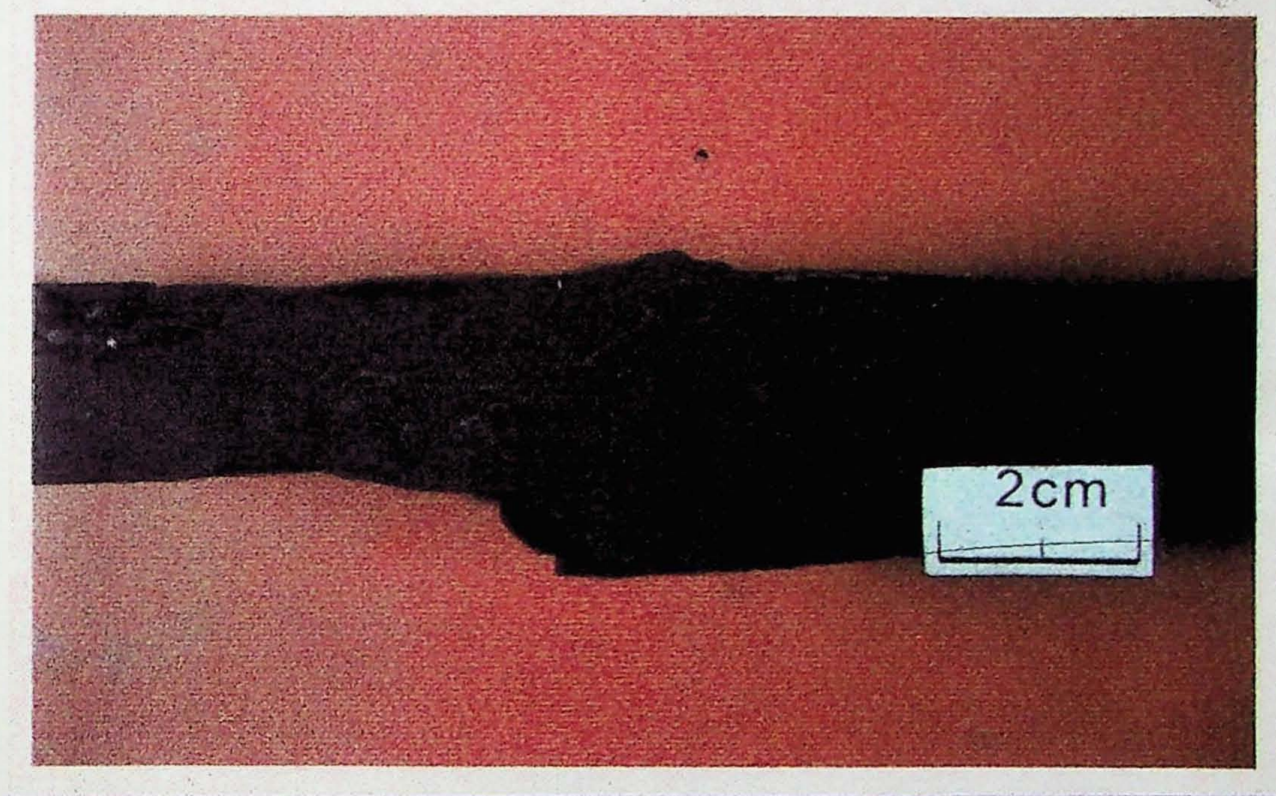


Foto 1 - Macroscópica horizontal.

## ANEXO II

Tabela III - Análise por Difração de Raios-X da porção U-3 da amostra.

Tabela V - Dados isotópicos de Rb e Sr do folhelho negro pirobotuminoso da Fm. Irati.

# U-3

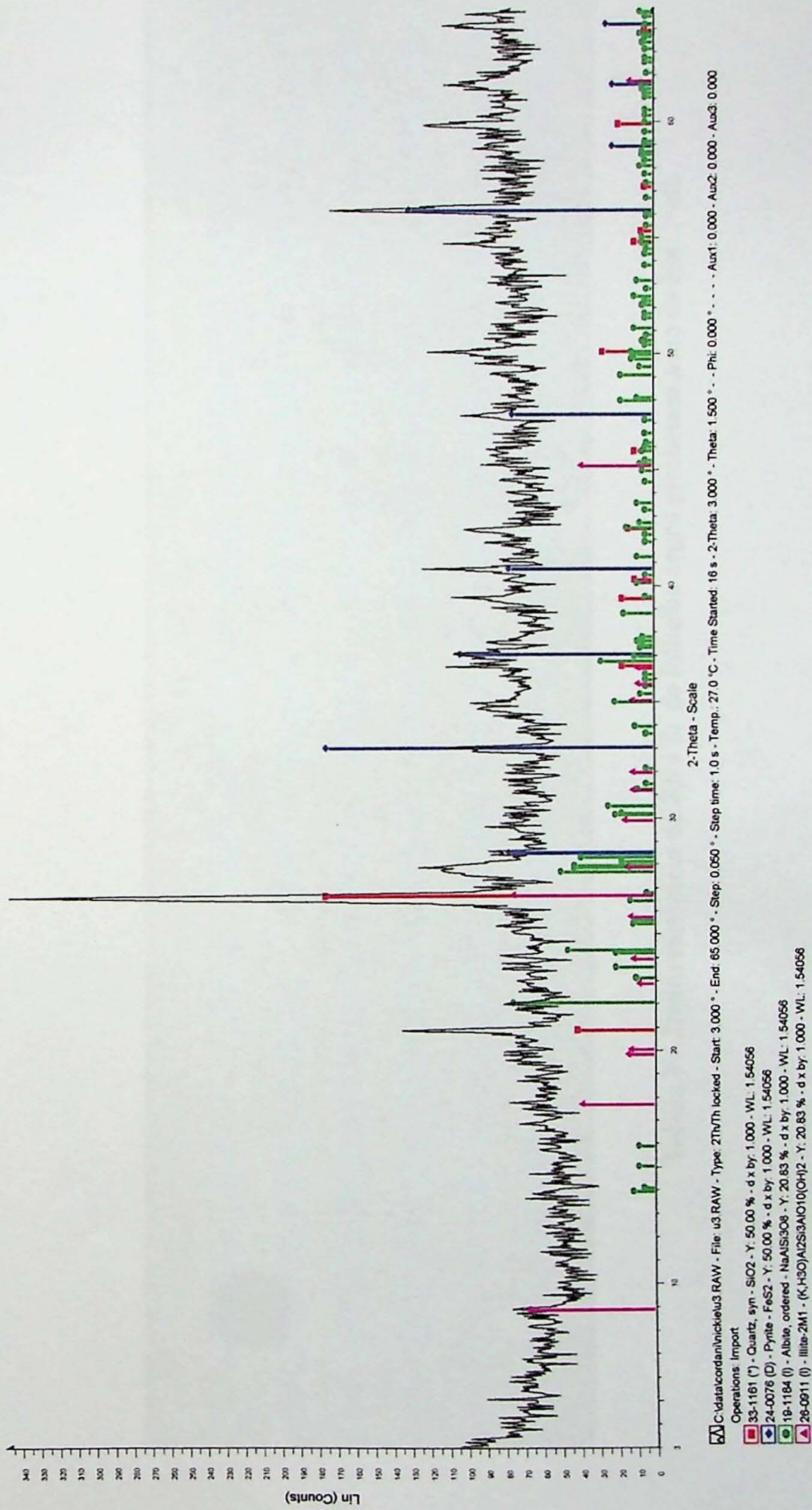


Figura 2 - Análise por Difração de Raios-X da porção U-3 da amostra.

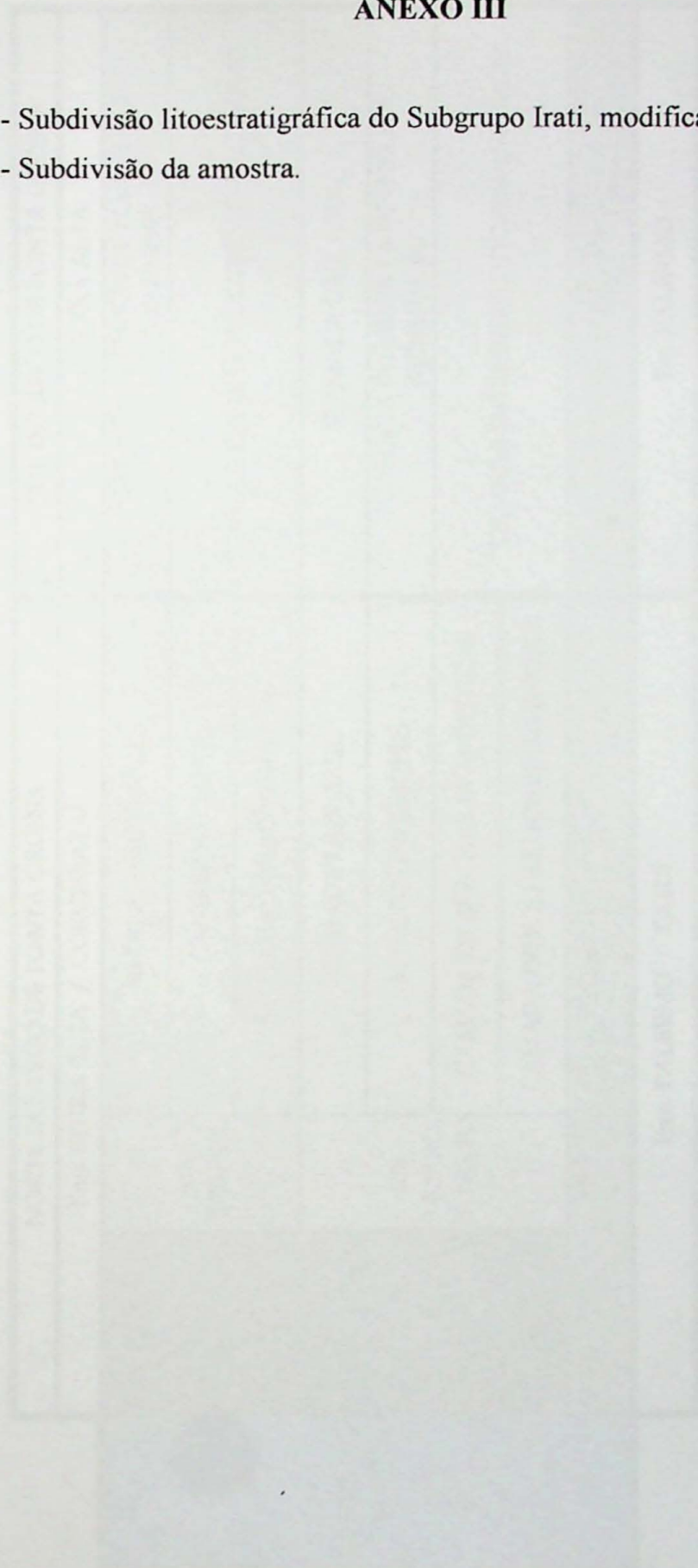
SPR	Nº Campo	Material	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Rb <sup>87</sup> /Sr <sup>86</sup> (X)	Erro	Sr <sup>87</sup> /Sr <sup>86</sup> (Y)	Erro	T (Ma)	Erro Ri=0.705
14545	U-1A B32	Rocha total	147.42	183.63	2.3269	0.0286	0.72270	0.00006	533.5	60.5
14545	U-1A B32	Lixiviado	68.53	2029.03	0.0978	0.0017	0.71312	0.00008	5616.0	1334.1
14545	U-1A B32	Resíduo	155.75	164.72	2.7408	0.0304	0.72358	0.00007	475.8	51.3
14546	U-4C B32	Rocha total	166.90	174.72	2.7692	0.0326	0.72467	0.00004	498.4	50.9
14546	U-4C B32	Lixiviado	62.44	2707.85	0.0668	0.0022	0.71283	0.00008	-	-
14546	U-4C B32	Resíduo	170.58	144.23	3.4295	0.0368	0.72709	0.00005	452.1	41.1
14547	U-5B B32	Rocha total	151.89	179.29	2.4557	0.0283	0.72344	0.00041	527.0	58.4
14547	U-5B B32	Lixiviado	52.45	2396.83	0.0634	0.0024	0.71259	0.00008	-	-
14547	U-5B B32	Resíduo	161.45	152.95	3.0604	0.0311	0.72566	0.00010	473.8	46.0
14548	U-7B B32	Rocha total	149.02	182.41	2.3680	0.0279	0.72331	0.00046	542.4	60.9
14548	U-7B B32	Lixiviado	55.41	2368.27	0.0678	0.0020	0.71249	0.00007	-	-
14548	U-7B B32	Resíduo	159.62	149.78	3.0897	0.0327	0.72581	0.00005	472.6	45.6

Tabela V - Dados isotópicos de Rb e Sr do folhelho negro pirobetuminoso da Fm. Irati.

### ANEXO III

Figura 3 - Subdivisão litoestratigráfica do Subgrupo Irati, modificado de Hachiro 1996.

Figura 4 - Subdivisão da amostra.





SUBGRUPO IRATI	NORTE DO ARCO DE PONTA GROSSA		SUL DO ARCO DE PONTA GROSSA	
	Fms. SERRA ALTA / CORUMBATAÍ		Fm. SERRA ALTA	
	FORMAÇÃO ASSISTÊNCIA	Mb. IPEÚNA	RITMITOS SUPERIORES	"CAMADA SUPERIOR DE FOLHELHOS BETUMINOSOS"
			RITMITOS DELGADOS	"CAMADA INTERSTRATIFICADA SUPERIOR"
			CAMADA BARRINHO	
	Mb. MORRO DO ALTO	CAMADA LAJE AZUL	CAMADA LAJE AZUL	
		RITMITOS INFERIORES	"CAMADA INFERIOR DE FOLHELHOS BETUMINOSOS"	
		CAMADA DE BRECHAS EVAPÓRITAS	"CAMADA INTERSTRATIFICADA INFERIOR"	
	CAMADA DE FOLHELHOS BETUMINOSOS			
	Fm. TAQUARAL		Fm. TAQUARAL	
Fms. PALERMO / TATUÍ		Fm. PALERMO		

Figura 3 - Subdivisão litoclitográfica do Subgrupo Irati, modificado de Hachiro 1996.

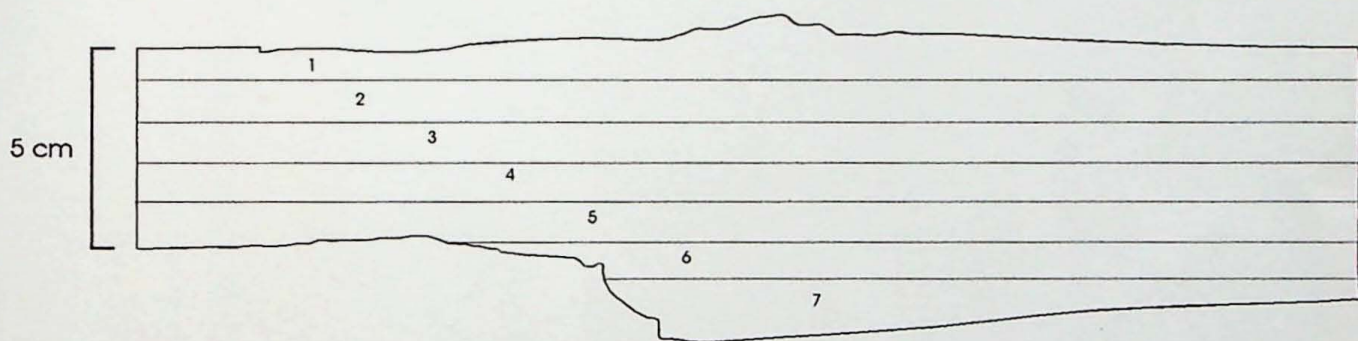


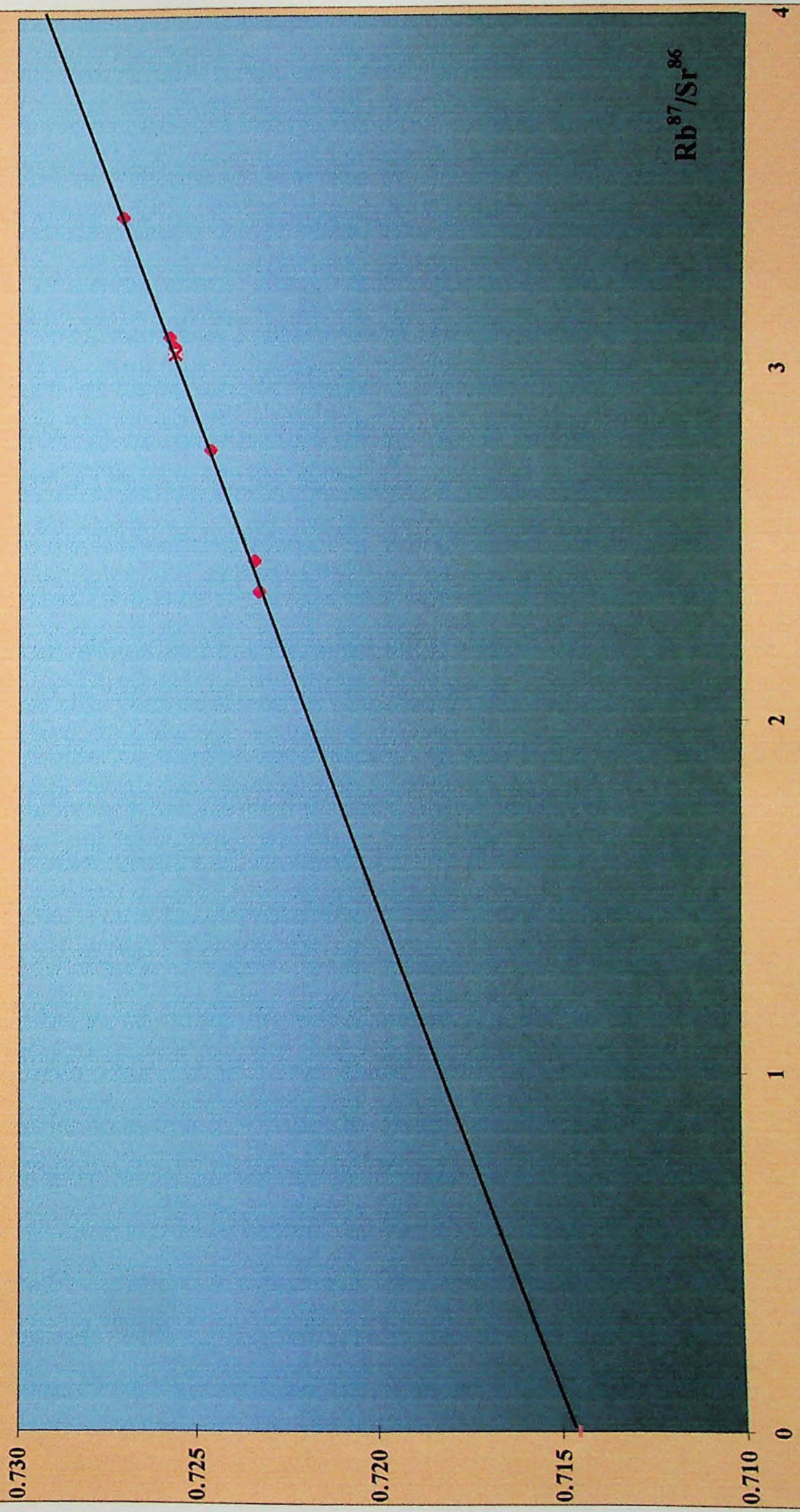
Figura 4 - Subdivisão da amostra

## **ANEXO IV**

**- ISÓCRONA OBTIDA SEGUNDO DADOS Rb-Sr DE FOLHELHO NEGRO DO IRATI -**

Isócrona obtida segundo dados Rb-Sr de folhelhos negros pirobetuminosos do Irati  
(modelo Williamson).

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



$Rb^{87}/Sr^{86}$

## ANEXO V

### - PROCEDIMENTOS QUÍMICOS ADOTADOS PELO MÉTODO RE-OS -

#### REAGENTES E MATERIAIS

1. Solução de  $\text{HNO}_3$  68% (ácido nítrico) - solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  com pureza de 68% em massa.

2. Solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  18% (ácido sulfúrico) - solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com pureza de 18% em massa.

3. Solução de  $\text{HCl}$  37% (ácido clorídrico) - solução aquosa de  $\text{HCl}$  com pureza de 37% em massa.

4. Solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (peróxido de hidrogênio) - solução aquosa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com pureza de 30% em massa.

5. Solução de  $\text{NaOH}$  10% (hidróxido de sódio) - solução aquosa de  $\text{NaOH}$  com pureza de 10% em massa.

6. Solução de  $\text{KNO}_3$  10% (nitrato de potássio) - solução aquosa de  $\text{KNO}_3$  com pureza de 10% em massa.

## EXTRAÇÃO COM SOLVENTE

- transferir a amostra para tubo centrífuga (devidamente numerado);
- adicionar 3ml de tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) em cada tubo centrífuga, agitar por 1 minuto e centrifugar por 10 minutos;
- retirar o  $\text{CCl}_4$ , usando pipeta, presente no fundo do tubo centrífuga e transferi-lo para outro recipiente contendo 4ml de HBr (recipiente nº1), repetindo o procedimento por 3 vezes;
- transferir a solução restante do tubo centrífuga (água régia) para outro recipiente (recipiente nº2). Essa solução será usada na separação do Re em colunas de troca iônica;
- colocar o recipiente nº1 em uma chapa de aquecimento com as tampas bem fechadas durante 1 hora, a uma temperatura variando entre 80 e 90°C;
- após aquecimento deixar esfriar por cerca de 2 horas;
- retirar, usando pipeta, o  $\text{CCl}_4$  que permaneceu no fundo do recipiente nº1 e desprezá-lo. O sobrenadante (HBr + Os) deve ser transferido para o recipiente nº3;
- secar o HBr + Os (recipiente nº3) usando lâmpada infravermelho.

## MICRO DESTILAÇÃO DE Os

- adicionar 20µl de HBr destilado concentrado no material seco proveniente da extração com solvente (recipiente nº3);
- retirar, usando pipeta, a amostra dissolvida em HBr do recipiente nº3 e transferi-la para a tampa de um *savillex* "foguete";
- colocar a tampa para secar, fazendo uso de lâmpadas;
- após a secagem, colocar 15µl de HBr no fundo do *savillex* foguete e reservar;
- adicionar 30µl de solução de trióxido de crômio ( $\text{CrO}_3$ ) sobre a amostra seca na tampa;
- virar rapidamente o *savillex* foguete de "boca para baixo" e fechá-lo;
- envolver o *savillex* foguete com papel alumínio deixando o fundo descoberto;
- colocar em chapa aquecedora a uma temperatura de 80°C, por 2 horas;
- abrir o *savillex* cuidadosamente e colocá-lo para secar;

- após seco, o material pode ser encaminhado para o espectrômetro de massa.

### **SEPARAÇÃO DE Re EM COLUNAS DE TROCA IÔNICA**

- solubilizar amostra (recipiente nº 2) usando 10 ml de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 0.1N;
- transferir amostra para tubo centrífuga;
- adicionar 1ml de resina na coluna;
- encher a coluna com  $\text{H}_2\text{O}$  milliQ;
- lavar resina com  $\text{HNO}_3$  8N;
- condicionar resina adicionando 10ml de  $\text{HNO}_3$  0.1N;
- depositar amostra centrifugada;
- após escoamento total, lavar com 2 x 5ml de  $\text{HNO}_3$  0.1N;
- coletar Re em 2 x 10ml  $\text{HNO}_3$  8N;
- colocar para secar em chapa de aquecimento e reservar para purificação em outra coluna (coluna para purificação de Re).

### **COLUNA PARA PURIFICAÇÃO DE Re**

- dissolver amostra com 1ml de  $\text{HNO}_3$  0.1N;
- adicionar resina até cerca do início do reservatório da coluna;
- encher coluna com  $\text{HNO}_3$  8N e desprezar;
- condicionar resina enchendo a coluna duas vezes com  $\text{HNO}_3$  0.1N e depositar amostra;
- após escoamento total, lavar resina enchendo a coluna duas vezes com  $\text{HNO}_3$  0.1N;
- coletar Re com 5ml de  $\text{HNO}_3$  8N;
- Secar a amostra em chapa de aquecimento;
- após seco, o material pode ser encaminhado para o espectrômetro de massas, marca *Varian Matt* modelo *VG354*.

