

## O Método Geocronológico Sm-Nd no IG/USP e suas Aplicações

KEI SATO, COLOMBO C. G. TASSINARI, KOJI KAWASHITA e LILIANE PETRONILHO

Centro de Pesquisas Geocronológicas, Instituto de Geociências,  
Universidade de São Paulo - 01498-970 Cidade Universitária, SP

*Manuscrito recebido em 7 de junho de 1994; aceito para publicação em 2 de maio de 1995  
credenciado por UMBERTO G. CORDANI*

### ABSTRACT

This paper deals with the Sm-Nd analytical technique as applied in the Centro de Pesquisas Geocronológicas in São Paulo, Brazil and gives an introduction to the Sm-Nd radiometric dating method. The experimental procedure includes the technique of acid digestion, separation of Sm-Nd by using a small ion exchange column and finally isotope ratio measurements in a thermal ionization mass spectrometer with multiple and single collector systems. Some applications of absolute ages, mineral isochron and models for the interpretation of isotopes as petrogenetic tracers are also shown.

**Key words:** Sm-Nd geochronology, ion exchange, mass spectrometer

### 1 - INTRODUÇÃO

Devido ao grande interesse da comunidade científica na utilização da sistemática Sm-Nd em geologia, tanto a nível de geocronologia como de geoquímica isotópica, o Centro de Pesquisas Geocronológicas do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (CPGeo) decidiu implantar esta metodologia, uma vez que o CPGeo já contava com um espectrômetro de massa VG 354 MICRO-MASS automatizado com multicoletores, apropriado para análises isotópicas de Sm e Nd entre outras. A primeira discussão sobre a metodologia Sm-Nd neste Centro, ainda na fase inicial de implantação, encontra-se descrito por Kawashita *et al.* (1991).

Para a formação de recursos humanos e aquisição de materiais e equipamentos para o laboratório químico de separação de Sm e Nd, o CPGeo contou com o apoio do Programa BID-USP e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, além de pesquisadores nacionais e estrangeiros, onde se destacam Gunter Lugmair do

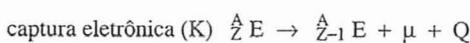
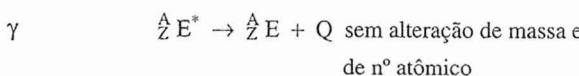
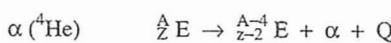
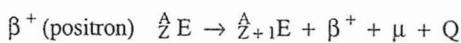
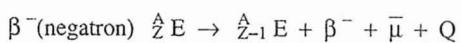
“Scripps Institute of Oceanography – La Jolla, Califórnia” (EUA), Ricardo Petrini do “Instituto di Geocronologia e Geoquímica Isotópica” de Pisa (Itália), Philipe Vidal e Françoise Vidal do “Centre d’Origine, Evolution et Dinamique des Magmas” da Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand (França), W. R. Van Schmus da “University of Kansas” (EUA); Paul N. Taylor e S. Moorbat do “Departamento of Earth Sciences” – Oxford (Inglaterra), N. Nakamura da Universidade de Kobe (Japão) e Nuno Machado da Universidade de Quebec (Canadá).

A partir do intercâmbio de pesquisadores do CPGeo-USP com as universidades citadas acima e com a possibilidade de aquisição dos materiais e equipamentos necessários, criaram-se condições para a implantação do método Sm-Nd na Universidade de São Paulo.

### 2 - GENERALIDADES

Os nuclídeos radioativos são aqueles que emitem expontâneamente partículas  $\alpha$ ,  $\beta$  e radiações

eletromagnéticas  $\gamma$  ou através da captura eletrônica ( $p + e^- \rightarrow n + \mu$  onde  $p$  = protons,  $e^-$  = eletrons,  $n$  = neutrons,  $\mu$  = neutrinos). As principais transmutações de partículas de interesse geocronológico são:



onde \* = estado excitado, E = elemento químico,  $z = n^\circ$  atômico, A =  $n^\circ$  de massa,  $\mu$  = neutrino,  $\bar{\mu}$  = anti-neutrino e Q = energia.

O produto final que atinge ao estado fundamental (estado de mínima energia) é denominado nuclídeos radiogênicos. A equação fundamental da geocronologia é baseada no processo físico de decaimento radioativo, tendo a seguinte forma:

$$N = N_0 e^{-\lambda T} \text{ ou}$$

$$T = (1/\lambda) \ln (N_0/N)$$

se  $N_0 = N + F$  então

$$T = (1/\lambda) \ln [1 + (F/N)] \quad \text{equação (1)}$$

onde

$\lambda$  = constante de desintegração (esta definida pela probabilidade de decaimento radioativo).

N = número de nuclídeos de um determinado elemento radioativo medido hoje na amostra (pai).

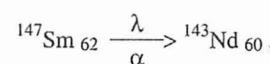
$N_0$  = quantidade inicial do nuclídeo radioativo no momento do fechamento do sistema.

F =  $n^\circ$  de átomos transmutados medido hoje (filho).

Os isótopos radioativos naturais de interesse para a geocronologia são aqueles que possuem meia vida compatível com tempo geológico e que tenha uma abundância suficientemente mensurável.

vel, em diversos tipos de rochas. Os principais nuclídeos radioativos, radiogênicos e estáveis utilizados estão relacionados na Tabela I.

A grande maioria dos elementos químicos é poli-isotópica. O Sm e o Nd possuem sete isótopos cada um, respectivamente (144, 147, 148, 149, 150, 152 e 154) e (142, 143, 144, 145, 146, 148 e 150) onde o isótopo  $^{143}\text{Nd}$  é radiogênico e o isótopo  $^{147}\text{Sm}$  é radioativo, sendo os demais isótopos estáveis. O método radiométrico Sm-Nd baseia-se, portanto, na desintegração do  $^{147}\text{Sm}$  em  $^{143}\text{Nd}$ , através de uma emissão espontânea de uma partícula  $\alpha$  com uma constante de desintegração  $\lambda_{\text{Sm}}$ .



onde  $\lambda = 6,54 \times 10^{-12}$  e  $\alpha$  = massa de He

Substituindo as variáveis e as constantes na equação (1), então tem-se a seguinte expressão:

$$T = (1/\lambda) \ln [1 + (^{143}\text{Nd} - ^{143}\text{Nd}_0)/^{147}\text{Sm}]$$

onde  $^{143}\text{Nd}_0$  é quantidade inicial existente antes do fechamento do sistema. Dividindo-se por  $^{144}\text{Nd}$  (os isótopos são medidos na forma de razões isotópicas – vide apêndice) então a expressão acima torna-se:

$$T = (1/\lambda) \ln [1 + (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} - ^{143}\text{Nd}_0/^{144}\text{Nd}) / (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})]$$

A equação fundamental da geocronologia pode ser reescrita pela seguinte expressão genérica:

$$T = \frac{1}{\lambda} \ln (1 + \frac{Y - Y_0}{X}) \quad \text{equação (2)}$$

onde as variáveis Y, X e  $Y_0$  e as constantes  $\lambda$  estão relacionadas na Tabela II.

O  $Y_0$  é denominado de razão inicial ( $r_i$ ) e é constante para as rochas cogenéticas. O valor exato de  $r_i$  é conhecido através do diagrama isocrônico. Os valores de X e de Y são medidos no espectrômetro de massa.

TABELA I

Principais nuclídeos utilizados na geocronologia. O  $^{144}\text{Nd}$  é um nuclídeo radioativo de meia vida de  $2,4 \times 10^{15}$  e portanto considera-se nuclídeo praticamente estável.

radioativos	$^{147}\text{Sm}$	$^{87}\text{Rb}$	$^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{232}\text{Th}$	$^{187}\text{Re}$	$^{176}\text{Lu}$	$^{40}\text{K}$
radiogênicos	$^{143}\text{Nd}$	$^{87}\text{Sr}$	$^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}$	$^{187}\text{Os}$	$^{176}\text{Hf}$	$^{40}\text{Ar}$
nucl. estáveis	$^{144}\text{Nd}$	$^{86}\text{Sr}$	$^{204}\text{Pb}$	$^{204}\text{Pb}$	$^{204}\text{Pb}$	$^{186}\text{Os}$	$^{177}\text{Hf}$	$^{36}\text{Ar}$

**TABELA II**  
Razões isotópicas e constantes utilizadas nos cálculos de idades nas diversas metodologias.

Método	Y	Y <sub>0</sub>	X	λ
Rb-Sr	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	( <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr) <sub>0</sub>	<sup>87</sup> Rb/ <sup>86</sup> Sr	$1,42 \times 10^{-11}$
Sm-Nd	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	( <sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd) <sub>0</sub>	<sup>147</sup> Sm/ <sup>144</sup> Nd	$0,654 \times 10^{-11}$
U-Pb	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	( <sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb) <sub>0</sub>	<sup>238</sup> U/ <sup>204</sup> Pb	$1,551 \times 10^{-10}$
U-Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	( <sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb) <sub>0</sub>	<sup>235</sup> U/ <sup>204</sup> Pb	$9,849 \times 10^{-10}$
Th-Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	( <sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb) <sub>0</sub>	<sup>232</sup> Th/ <sup>204</sup> Pb	$4,948 \times 10^{-11}$
K-Ar	<sup>40</sup> Ar	0	<sup>40</sup> K	$5,305 \times 10^{-10}$
Lu-Hf	<sup>176</sup> Hf/ <sup>177</sup> Hf	( <sup>176</sup> Hf/ <sup>177</sup> Hf) <sub>0</sub>	<sup>176</sup> Lu/ <sup>177</sup> Hf	$1,94 \times 10^{-11}$
Re-Os	<sup>187</sup> Os/ <sup>186</sup> Os	( <sup>187</sup> Os/ <sup>186</sup> Os) <sub>0</sub>	<sup>187</sup> Re/ <sup>186</sup> Os	$1,52 \times 10^{-11}$

Nos métodos Rb-Sr, Sm-Nd, Re-Os, Lu-Hf, e em alguns casos no método U-Pb as idades são calculadas principalmente pelo diagrama isocrônico.

A equação isocrônica é expressa de seguinte forma:

$$Y = (e^{\lambda T} - 1) X + Y_0 \quad \text{ou} \quad Y \approx (\lambda T) X + Y_0 \quad \text{equação (3)}$$

a expressão acima é uma equação linear do tipo

$$Y = aX + b \quad \text{onde,}$$

X e Y são as mesmas variáveis da Tabela II;

$$a = \lambda T = \Delta Y / \Delta X \quad (\text{coeficiente angular});$$

$$b = Y_0 \quad (\text{coeficiente linear, } r_i = \text{razão inicial}).$$

Para calcular a idade através do diagrama isocrônico necessita-se medir os valores de X e de Y, pelo menos em 3 amostras cogenéticas (ideal > 7). Faure (1988) apresenta as descrições de todos os métodos geocronológicos em maior detalhe.

### 3 – SISTEMÁTICA Sm-Nd

#### 3.1 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O desenvolvimento do método Sm-Nd em materiais terrestres iniciou-se na década de 70, a partir de estudos de meteoritos e rochas lunares Lugmair *et al.* (1975a e b); Nakamura *et al.* (1976). Com a melhor compreensão do comportamento dos isótopos de Sm e Nd nos processos geológicos e de suas características geoquímicas no manto superior e na crosta continental, a sistemática Sm-Nd tem se mostrado uma importante ferramenta para

os estudos de evolução crustal, permitindo determinar além de outras coisas os grandes períodos de acreção continental.

O Sm e o Nd são dois elementos do Grupo das Terras Raras (ETR) ou Lantanídeos, com raios iônicos bastante próximos ( $0,96$  e  $1,0$  Å<sup>0</sup>), e com mesma valência, o que os tornam praticamente elementos isoquímicos, ao contrário do sistema Rb-Sr, onde os elementos possuem ciclos geoquímicos opostos. Este fato resulta em razões Sm/Nd pouco diferenciadas, variando de 0,1 a 0,37 entre os diversos minerais e rochas.

Como os ETR têm uma forte densidade de carga (3+) e um número atômico elevado (57 a 71), não se difundem facilmente no estado sólido, resultando em pouca mobilidade destes elementos, em escala de rocha total. Por outro lado, em escala mineral, ocorre uma redistribuição do Sm e Nd entre as fases minerais neo-formadas, durante um processo de recristalização metamórfica.

O Sm e o Nd são encontrados em quase todas as rochas, em geral substituindo os elementos de íons grandes. Ocorrem principalmente nos clinopiroxênios, anfibólios, granadas, micas e feldspatos, que constituem os principais minerais a serem analisados por este método. Em alguns casos os ETR são concentrados, como constituintes principais de alguns minerais acessórios de rochas graníticas, como constituintes principais de alguns minerais acessórios de rochas graníticas, como por

exemplo, as alanitas, monazitas, xenotímio, columbita-tantalita, fluorita, scheelita e cassiterita. Quando o sistema rocha total é enriquecido nestes minerais acessórios pode ocorrer um fracionamento de Sm e Nd com a diferenciação magmática, modificando substancialmente a razão Sm/Nd (Pimentel e Charnley, 1991 e Corey e Chatterjee, 1990).

O método Sm-Nd, do ponto de vista prático, complementa o sistema Rb-Sr, uma vez que permite a datação de rochas ultramáficas e a diferenciação entre processos de fusão parcial de crosta continental inferior empobrecida e de diferenciação mantélica, para o qual os isótopos de Sr não são apropriados.

O método Sm-Nd permite obter-se idades através de diagramas isocrônicos em rocha total ou em concentrados de minerais e, também por meio de idades modelos.

### 3.2 – IDADES ISOCRÔNICAS EM ROCHA TOTAL

O princípio das isócronas Sm-Nd é o mesmo daquele utilizado para o Rb-Sr, ou seja, quando o sistema inicia-se em  $T=0$ , todos os minerais da rocha têm a mesma razão  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  e diferentes razões  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ , e com o passar do tempo geológico, a medida que esta última razão decresce a primeira aumenta. A idade é calculada a partir da equação (3), ou seja:

$$(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{tot}} = (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_0 + \\ + (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{tot}} - (e^{\lambda T} - 1) \quad \text{equação (4)}$$

Pelo fato do Sm e o Nd possuirem comportamentos geoquímicos semelhantes não é fácil obter-se rochas cogenéticas com diferenças significativas na razão Sm/Nd para se conseguir uma boa distribuição dos pontos analíticos ao longo da isócrona. Entretanto, quando se consegue obter amostras cogenéticas com diferenças compostionais significativas (ácidas, intermediárias e básicas, por exemplo), torna-se possível a obtenção de isócronas, de uma maneira semelhante ao método de datação por Rb-Sr.

O significado geológico das idades isocrônicas Sm-Nd em rocha total é similar ao significado das idades isocrônicas Rb-Sr em rocha total, ou seja, idade de cristalização de rochas ígneas e me-

tamórficas. A vantagem em se aplicar o método Sm-Nd é que como esses elementos são pouco móveis em escala de rocha total, o sistema Sm-Nd dificilmente é perturbado por eventos geológicos superpostos. Como as razões Sm-Nd são mais elevadas na maioria das rochas ultramáficas do manto em relação a crosta continental, pode-se datar estas rochas, o que dificilmente seria conseguido por outro método (Rb-Sr, por exemplo). Entretanto, para tais amostras ultramáficas as concentrações de Sm e de Nd são muito baixas, na maioria dos casos menores que 4 ppm.

### 3.3 – IDADES ISOCRÔNICAS EM MINERAIS

Diferentes minerais de uma mesma rocha permitem a obtenção de isócronas minerais porque suas razões Sm/Nd são distintas. Neste caso é mais fácil de se obedecer a premissa da cogeneticidade das amostras utilizadas no diagrama isocrônico. Em geral são utilizados concentrados de granada, clinopiroxênio, anfibólio, plagioclásio e mica. Além disto na isócrona pode ser adicionado um ponto relativo a rocha total (vide Fig. 1).

A razão Sm/Nd pode se modificar durante a reciclagem crustal, especialmente quando há retenção de minerais que fracionam fortemente o Sm do Nd como é o caso de granada.

A idade obtida deve ser interpretada como a época de cristalização da paragênese mineral data-

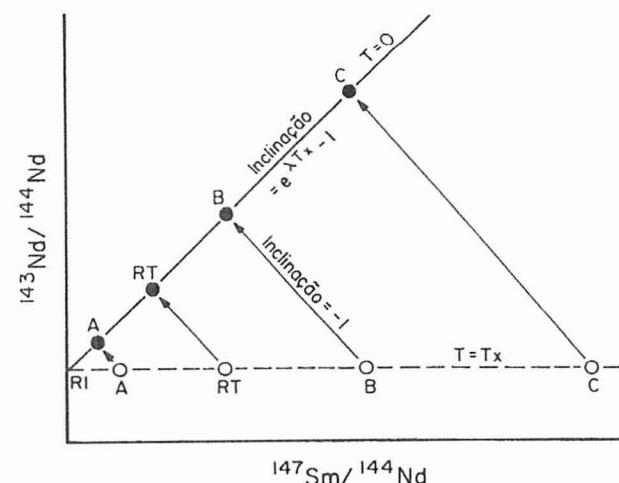


Fig. 1 — Evolução isotópica de samário-neodímio para os minerais A, B e C e a rocha total RT de uma rocha ígnea que cristalizou em  $T_x$ . O  $T=0$  é o tempo presente e RI corresponde a razão  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  inicial.

da. No caso de rochas ígneas, a idade será a da cristalização magmática e, no caso de rochas metamórficas, se a paragênese mineral datada for aquela gerada durante o episódio metamórfico, a idade obtida será relativa a este evento, considerando-se que o Sm e o Nd se redistribuem durante processo de recristalização metamórfica. Portanto é muito importante analisar minerais gerados dentro de um mesmo evento. No caso de rochas polimetamórficas ou retramamorfisadas não se pode utilizar minerais de paragêneses distintas na obtenção de idades com significado geológico.

Tem sido observado, através de análises químicas de elementos Terras Raras em minerais associados a fluidos hidrotermais, variações nas concentrações dos ETR de até 600 vezes os valores dos condritos. Este fato sugere que em fluidos mineralizantes relacionados a estágios magmáticos tardios a razão Sm/Nd é alta e variável, tornando portanto, possível a obtenção de isócronas nos minerais de minério. Neste caso a idade obtida deve ser interpretada como a época de formação das mineralizações. Os minerais de minério mais favoráveis para datações, através de diagramas isocrônicos Sm-Nd seriam scheelita, cassiterita, fluorita, e a turmalina. Esta propriedade torna o método Sm-Nd um dos mais importantes para o estudo isotópico em mineralizações, pois permite datar-se diretamente os minerais do minério.

### 3.4 – IDADES MODELOS

#### 3.4.1 – Considerações iniciais

A modificação mais significativa da razão Sm/Nd ocorre no evento de diferenciação manto-crosta, e a partir do magma mantélico incorporado na crosta a razão Sm/Nd se modifica apenas por decaimento radioativo, independente dos eventos crustais que este material tenha sofrido durante a sua história geológica, exceto em alguns casos. Esta diferenciação manto-crosta foi modelada por DePaolo (1988), e pode ocorrer através de processos de fusão parcial, cristalização fracionada ou ambos.

Em um processo de fusão parcial de um manto peridotítico, o valor de  $\alpha_{\text{Sm}/\text{Nd}}$  é sempre  $<1$  no

líquido e  $>1$  no resíduo. O parâmetro  $\alpha$  é definido como:

$$\alpha_{\text{Sm}/\text{Nd}} = \frac{\text{Conc. Sm (liq., resíd.)} / \text{Conc. Sm (sólido original)}}{\text{Conc. Nd (liq., resíd.)} / \text{Conc. Nd (sólido original)}}$$

Em outras palavras, dentro de um processo de fusão parcial o magma tem razão Sm/Nd sempre mais baixa do que a da rocha fonte original. Esta regra geral é muito importante e dirige a maioria das interpretações de dados isotópicos de Nd. Por outro lado as concentrações de Nd e de Sm geralmente são maiores no líquido em comparação a rocha original, exceto quando o anfibólio é o mineral predominante no resíduo.

Existe uma considerável evidência que muitos magmas atingem a superfície apenas após deixar uma quantidade substancial de cristais em câmaras magmáticas. Os Sm e Nd enriquecem no líquido em relação ao magma inicial quando aumenta o grau de cristalização fracionada de um magma basáltico toleítico. A ordem de cristalização assumida é: olivina – piroxênio – plagioclásio. As razões Sm/Nd diminuem apenas moderadamente mesmo após 50-70% de cristalização.

O efeito da combinação de uma fusão parcial de 1% de granada peridotito seguida de cristalização fracionada com metade da magma em alta pressão (cumulatos de eclogitos) e outra metade em baixa pressão (- magma gabróico) mostram vários valores de  $\alpha_{\text{Sm}/\text{Nd}}$ . Na granada peridotito residual e nos cumulatos de eclogitos têm  $\alpha_{\text{Sm}/\text{Nd}} > 1$  ou muito próximo de 1, enquanto que na magma final tem  $\alpha_{\text{Sm}/\text{Nd}} < 1$ . Por outro lado a concentração absoluta em termos de Sm e de Nd na granada peridotito residual diminui um pouco em relação à concentração no sólido original, enquanto que nos cumulatos de eclogitos e nas lavas gabróicas aumentam. Cada reservatório envolve assim distintas razões  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ .

A teoria de tectônica de placas visualiza, como contrapartida da criação de crosta oceânica, a sua destruição por subdução com devolução parcial da crosta oceânica ao manto. A recarga de magma não fracionado vindo de manto inferior (plumas) poderia também ocorrer, mas de forma desprezível. O balanço de material, considerando a crosta com apenas 2% da massa do manto superior, o manto

superior apresenta forte empobrecimento (“depleted mantle”) dos elementos litófilos de íons grandes (LILE) tais como La, Ba, K, Rb, U e Th. Neste contexto o Sm e Nd que são ETR, o manto superior também fica um pouco empobrecido nestes elementos em relação ao manto primordial, pois ambos são elementos incompatíveis. Entretanto o Sm fica menos abundante em relação ao Nd porque o Nd é um pouco mais incompatível que o Sm, e portanto a razão Sm/Nd no manto superior aumenta. Por outro lado as concentrações de Sm e de Nd aumentam na crosta mas diminui a razão Sm/Nd em relação ao manto primordial (CHUR = reservatório uniforme condríctico).

A razão Sm/Nd, na escala de rocha total, não varia significativamente durante processos crustais, como fusão parcial, eventos metamórficos de qualquer natureza, diagênese e alterações hidrotermais. O principal evento que poderia modificar a razão Sm/Nd de uma forma importante, exceto em alguns casos, seria o processo de diferenciação manto-crosta. Portanto, quando um magma é extraído do manto superior ocorre uma modificação da razão Sm/Nd, e a partir deste instante, com o magma já incorporado a crosta continental, poderá ocorrer qualquer evento geológico, que esta razão não será modificada de forma importante.

Os ETR, de uma forma geral, são pouco solúveis em água, o que faz com que o Sm e o Nd sejam resistentes aos processos de lixiviação e, portanto, à alteração intempérica. No entanto, segundo Corey e Chatterjee (1990), sob determinadas condições, certos fluidos portanto particularmente o Cl podem remobilizar os ETR leves (entre os quais o Sm e o Nd). Do mesmo modo, o processo de charnoquitzação pode mobilizar os ETR (Stähle *et al.*, 1987). Nestes casos, quando ocorrem remobilizações, o Sm e Nd serão mobilizados de forma relativamente similar, mantendo-se a razão Sm/Nd relativamente constante (exceto em alguns casos que serão vistos mais adiante).

### 3.4.2 – Cálculo de idades modelos

O fato de a razão Sm/Nd somente se modificar significativamente durante diferenciação manto-crosta, permite datar-se para qualquer rocha a

época em que seu magma progenitor (protólito crustal) diferenciou-se do manto superior, independentemente dos processos geológicos que ela tenha sofrido. Por exemplo, na Figura 2 mostra uma evolução isotópica de Nd para uma rocha tonalítica que se diferenciou do manto há 3,5 Ga., tendo há 2,0 Ga. sofrido um evento metamórfico originando um ortognaisse, que há 0,5 Ga. sofreu um processo de fusão parcial originando um magma granítico, ao datarmos hoje este granitóide pelo método isocrônico Sm-Nd teremos uma idade de 0,5 Ga., mas se calcularmos a idade modelo teremos uma idade próxima a 3,5 Ga. que representaria a época de diferenciação mantélica do protólito crustal do granitóide.

O cálculo desta idade modelo é possível conhecendo-se as razões  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  e  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  atuais da amostra e calculando-se uma regressão até o intercepto com uma curva de evolução isotópica do Nd em função do tempo geológico, estabelecida para o manto superior (Fig. 2).

O problema se coloca justamente na elaboração desta curva de evolução, tendo em vista a heterogeneidade do manto. Portanto são criados modelos de evolução isotópica de Nd, e em função do

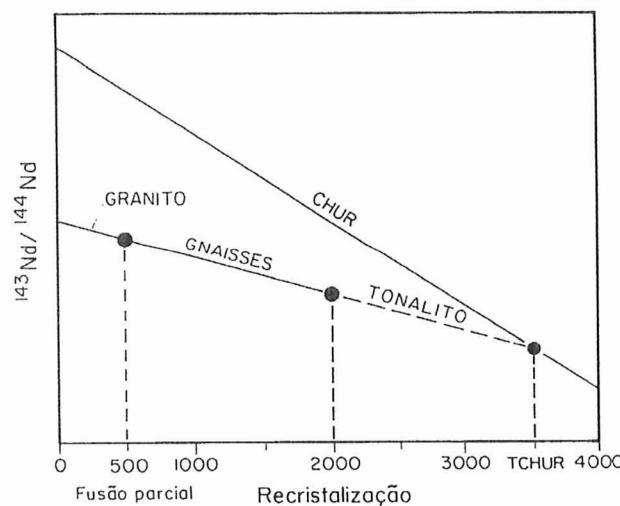


Fig. 2 — Diagrama de evolução isotópica da razão  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  em função do tempo. O CHUR corresponde a manto como reservatório uniforme condritico. Na interseção da linha de evolução do manto (CHUR) com a linha de evolução de uma amostra crustal (granito) obtém-se a idade modelo T<sub>CHUR</sub> = 3500 Ma. que corresponde à época da diferenciação do magma do manto para a crosta. Este material diferenciado sofreu um processo de recristalização a 2000 Ma. associado a um evento metamórfico de alto grau e que por sua vez sofreu uma fusão parcial a 500 Ma.

modelo adotado teremos idades distintas, o que justifica a denominação de idades modelos.

Hoje em dia, apesar de existirem vários tipos de manto com características geoquímicas distintas, existem dois modelos de evolução isotópica de Nd para o manto superior, um baseado na evolução dos condritos (CHUR – "Chondritic Uniform Reservoir"), adotado inicialmente, e um outro adotado atualmente, que compõem grande parte do manto existente na Terra, que é o manto empobrecido (DM, "Depleted Mantle"), que admite uma modelagem em que o manto sofreria episódios de fracionamento envolvendo a extração de magmas basálticos, permanecendo um manto residual enriquecido na razão Sm/Nd e empobrecido geoquimicamente em elementos litófilos de íons grandes.

O cálculo de idades modelos TCHUR ou TDM é feito através da seguinte fórmula:

$$T(x) = \frac{1}{\lambda} \log \left[ 1 + \frac{(\text{Nd}/\text{Nd})_x - (\text{Nd}/\text{Nd})_{\text{am}}}{(\text{Sm}/\text{Nd})_x - (\text{Sm}/\text{Nd})_{\text{am}}} \right] \quad \text{equação (5)}$$

onde

x pode ser CHUR ou DM  
am = amostra.

A equação acima aplica-se à uma evolução linear dos isótopos de Nd no manto superior. DePaolo (1988) mostra uma evolução isotópica de Nd ligeiramente parabólica para o manto superior fracionado (Fig. 3). A idade modelo é obtida resolvendo-se a seguinte equação do segundo grau:

$$\epsilon(\text{Nd}(T)) = 0,25T^2 - 3T + 8,5 \quad \text{equação (6)}$$

onde

$$\epsilon(\text{Nd}(T)) = \epsilon(\text{Nd}(0)) - f_{(\text{Sm}/\text{Nd})} Q(\text{Nd}) T \quad \text{equação (7)}$$

$$\epsilon_{\text{Nd}}(0) = \frac{(\text{Nd}/\text{Nd})_{\text{am}}(0) - (\text{Nd}/\text{Nd})(0)_{\text{CHUR}}}{(\text{Nd}/\text{Nd})(0)_{\text{CHUR}}} \cdot 10000 \quad \text{equação (8)}$$

$$Q(\text{Nd}) = 25,13 \text{ ba}^{-1}$$

$$f_{(\text{Sm}/\text{Nd})} = \frac{(\text{Sm}/\text{Nd})_{\text{am}} - (\text{Sm}/\text{Nd})_{\text{CHUR}}}{(\text{Sm}/\text{Nd})_{\text{CHUR}}} \quad \text{equação (9)}$$

As constantes  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}(0)$  e  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}(0)$  estão relacionadas na Tabela III.

Na França, na École Nationale Supérieure de Géologie de Nancy usa-se dois tipos de parâmetros para o cálculo de TDM com base na equação (5). Do presente até 2,8 Ga. utiliza-se

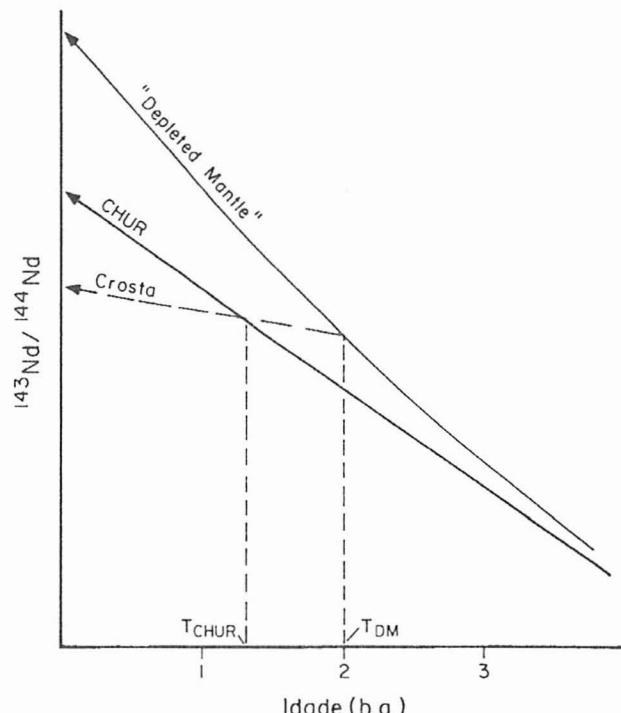


Fig. 3 — Modelos de evoluções isotópicas de Nd no manto condritico (CHUR), no manto empobrecido (DM) e na crosta (DePaolo, 1988).

$(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{DM}} = 0,513144$  e  $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{DM}} = 0,222$ . Para idades maiores que 2,8 Ga. a evolução isotópica de Nd no manto superior fracionado torna-se praticamente assintótica à do "bulk earth" (CHUR). Portanto as constantes acima são alteradas para 0,512638 e 0,1967 respectivamente. Outros grupos de pesquisadores adotam os parâmetros de DM para o modelo de manto empobrecido para toda a escala de tempo geológico. Esta incerteza na curva de evolução do manto empobrecido poderá trazer algumas discrepâncias nas idades modelos.

Em alguns casos as idades modelos podem não ter significado geológico. Isto ocorre quando o manto que produziu o magma parental da rocha estudada é do tipo EMORB (manto enriquecido) ou HIMU (manto com alta razão  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ ). Este tipo de manto possui uma distribuição restrita em relação ao manto empobrecido, e além disto para épocas antigas a diferença composicional entre os dois tipos de manto era muito pequena. Com o passar do tempo geológico esta diferença começou a se acentuar devido ao aumento dos processos de subducção de crosta oceânica contendo sedimentos. Isto equivale dizer que para rochas derivadas

**TABELA III**  
**Constantes  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  e  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  para CHUR e DM para  $T = 0$ . (\*) = valor  
normalizado com  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,724134$ , (\*\*) = valor normalizado com  
 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,7219$  e (\*\*\*) = meteorito juvina. Referências: 1. DePaolo (1988); 2.  
Hawkesworth (1984); 3. Carlson e Lugmair (1981); 4. Jacobsen e Wasserburg  
(1984); 5. Ben Othman *et al.* (1984) e Mirchard *et al.* (1985).**

$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ CHUR(0)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ DM(0)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ CHUR(0)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ DM(0)	Refer.
0,511847*		0,1967		1
0,512638**		0,1967		2
0,512636***		0,1936		3
0,51262		0,1967		4
	0,513114		0,222	5

do manto anteriormente ao proterozoico médio esse risco inexiste.

O segundo fator que pode alterar idades Sm-Nd modelo ocorre ao se datar rochas granítóides fortemente enriquecidos em minerais que concentram, seletivamente, os elementos terras raras leves como as alanitas e monazitas, como por exemplo, conforme demonstrado por Pimentel e Charnley (1991). A formação de uma quantidade significativa destes minerais resulta em um empobrecimento progressivo do magma residual e um consequente aumento da razão Sm/Nd, fornecendo idades modelos que não correspondem a realidade.

O erro na idade de formação de uma rocha a partir de material crustal que é introduzido por meio de fracionamento Sm/Nd é dado pela seguinte equação:

$$\text{Erro } (T_{fc}) = (\Delta f_{\text{Sm}/\text{Nd}}) \times (T_{fc} - T_{fp}) \quad (\text{Nelson e De Paolo, 1985}) \quad \text{equação (10)}$$

onde  $f_{\text{Sm}/\text{Nd}}$  é o fracionamento da razão  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  na amostra em relação ao CHUR (vide a equação 9), o  $\Delta f$  é relativo à mudança na razão Sm/Nd ocorrido durante metamorfismo,  $T_{fc}$  é a idade de formação de uma rocha crustal após a diferenciação mantélica e  $T_{fp}$  é a idade de cristalização após a fusão parcial a partir desta rocha crustal.

O erro devido ao fracionamento em ambiente crustal durante fusão parcial não excede mais do que 100 Ma quando  $(T_{fc} - T_{fp})$  é menor do que 400 a

600 Ma. Este é baseado com  $\Delta f_{\text{Sm}/\text{Nd}} < 0,2$  de acordo com o modelo de Hanson (1978). No entanto quando envolve a cristalização significativamente de alanita, o  $\Delta f$  poderá ser muito maior que 0,2 e por conseguinte a idade modelo não terá significado geológico (Pimentel e Charnley, 1991). Portanto não é recomendado a utilização de idades modelos em granítóides enriquecidos em alanitas e monazitas.

O terceiro fator que pode produzir uma idade modelo Sm-Nd que não corresponde ao processo de diferenciação mantélica do protólito crustal da rocha estudada, ocorre quando se trabalha com rochas derivadas de fusão parcial de sedimentos heterogêneos provenientes de diversas fontes. O resultado obtido seria uma idade intermediária entre os diversos episódios de diferenciação manto-crosta que geraram os protólitos das rochas fontes dos sedimentos. A idade obtida seria mais próxima daquele evento que gerou uma rocha fonte que teve uma participação mais significativa no processo de formação da rocha sedimentar estudada.

### 3.5 – UTILIZAÇÃO DOS ISÓTOPOS DE Nd EM PETROGÊNESE

#### 3.5.1 – Considerações iniciais

A razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  no manto varia de 0,699 a 0,704 entre 4,5 Ga. até o presente momento. Conhecendo-se a evolução isotópica de Sr no manto

portanto podemos utilizar a razão inicial  $r_i = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$  como traçador petrogenético onde as rochas com  $r_i > 0,705$  têm grande possibilidade da sua fonte ser de origem crustal. Para  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$  com valores entre 0,699 a 0,703 tem grande possibilidade de ser de origem mantélica. No entanto os valores acima citados não são totalmente seguros principalmente nos intervalos entre 0,703 a 0,705, devido aos problemas de heterogeneidade do manto, bem como em casos de mistura de produtos de duas fontes isotopicamente diferentes, manto-crosta. Para isto deve-se recorrer a outros parâmetros isotópicos petrogenéticos como  $\mu_1$  e  $\varepsilon_{\text{Nd}}$ . Por exemplo os valores de  $\mu_1$  ( $\mu_1 = ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ ) atual da fonte das rochas estudadas podem ser divididos em três intervalos segundo Moorbathe e Taylor (1981):

<7,5	→	refusão crosta inferior
7,5 a 8,1	→	origem mantélica
>8,1	→	refusão da crosta superior

Da mesma forma que o método Rb-Sr fornece a idade em um parâmetro petrogenético, a metodologia Sm-Nd nos possibilita além da determinação da idade, estabelecer um indicador petrogenético, denominado de “ $\varepsilon_{\text{Nd}}$ ” que auxilia na identificação das fontes de magmas e de processos de formação de rochas e mineralizações.

### 3.5.2 – Aplicação de $\varepsilon_{\text{Nd}}$ em petrogênese

O parâmetro  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  consiste basicamente na comparação da razão  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  da amostra estudada para a época de sua formação ou de seu valor atual, com um reservatório condríctico uniforme padrão (CHUR), que seria representativo da Terra Global. A forma de calcular o valor da razão  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  é baseada na equação (4) referida anteriormente.

Se na época de cristalização da rocha seu magma progenitor tiver uma razão  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  mais elevada que o condrito, o  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  será positivo, significando que a fonte deste magma possuía a razão Sm/Nd mais elevada que o condrito, ou seja, a fonte seria o manto superior. Por outro lado, se quando da formação da rocha, seu magma progenitor possuía uma razão  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  menor que a do

condrito, o valor de  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  é negativo e, portanto, a fonte destas rochas tinha uma razão Sm/Nd menor que o condrito, como é o caso das magmas de origem crustal. A Figura 4 mostra um modelo de evolução de  $\varepsilon(\text{Nd})$  em função do tempo geológico para o manto superior e também de uma rocha crustal que sofreu 3 eventos magnáticos distintos. Em  $T_0$ , ocorreu extração de magma do manto superior e em  $T_1$  e  $T_2$  uma refusão deste material, sem a adição de outra fonte, resultando na geração de magmas graníticos.

Portanto, quando o parâmetro  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  é positivo a fonte é em geral mantélica, e quanto maior for o seu valor mais empobrecido geoquimicamente é o manto. Já quando o  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  indicar valores negativos, a fonte dos magmas é crustal, e quanto maior for a contribuição crustal no processo de formação das rochas mais negativo o valor deste parâmetro. Por outro lado quando ocorre uma participação de duas fontes (manto/crosta) os valores de  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  em geral flutuam, podendo ser negativo ou positivo, dependendo do grau de participação do material de uma determinada fonte. Para este caso a interpretação das idades modelos é bem complicada. Em geral a idade modelo representa uma época intermediária entre a derivação do material do manto e a idade da rocha recristalizada na crosta. Na Figura 4 mostra um exemplo onde ocorre uma adição de 30% de um novo material do manto.

Neste exemplo acima foi considerado um modelo de evolução de dois estágios, e em particular, não ocorreu nenhum fracionamento de Sm do Nd durante eventos metamórficos, fusão ou intemperismo. Se o fracionamento ocorrer após a derivação do manto, por exemplo em  $T_2$ , a inclinação da linha de evolução isotópica será modificada e consequentemente a idade modelo não terá significado geológico.

Em um modelo de evolução de manto-crosta sugerido pelo DePaolo (1988) o manto inferior tem  $\varepsilon_{\text{Nd}} = 0$ , no manto superior empobrecido (“depleted mantle”) tem  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  médio = +10. Os valores médios de  $\varepsilon$  na crosta são: arcos de ilhas oceânicas = +8, cadeia de ilhas intraplaca (“hot spots”) = 0 a +8, crista meso-oceânica = +10, montanhas de fundo do mar de pequeno volume (“off-ridge”) = +5 a +10,

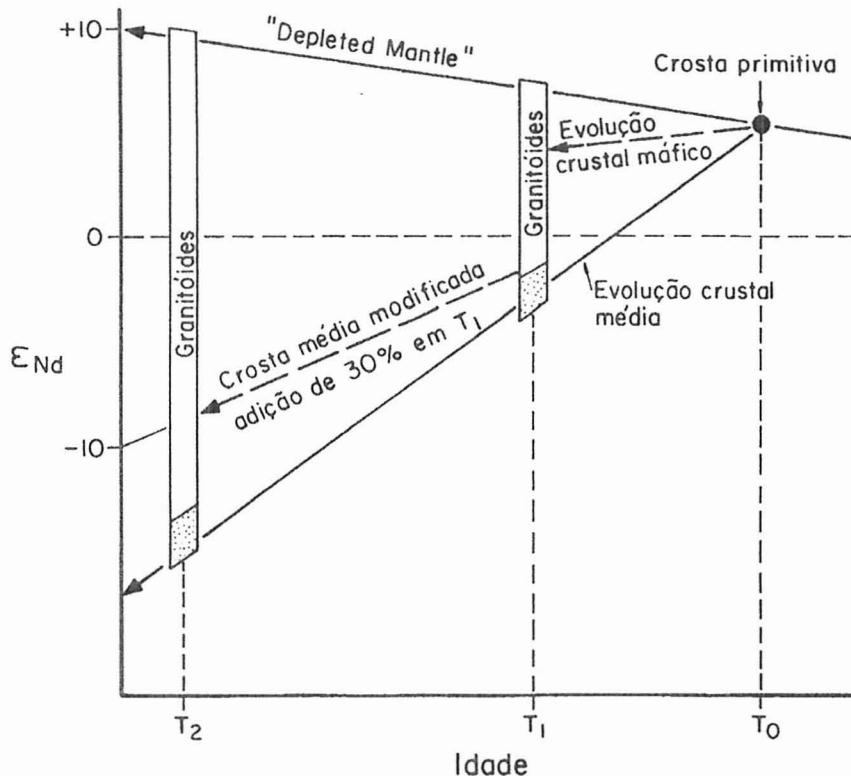


Fig. 4 — Modelo para interpretação das composições isotópicas de Nd nas rochas ígneas continentais (DePaolo, 1988).

cratons continentais = -5, rifts continentais = -5 a +8 e arcos em margens continentais = -20 a +8.

Na Figura 5 onde o manto superior empobrecido tem uma evolução em  $\epsilon(\text{Nd})$  não de forma linear ao longo do tempo geológico, mas ligeiramente parabólica ao longo do tempo geológico (DePaolo, 1988).

#### 4 – AMOSTRAGEM

A forma de amostragem para o método Sm-Nd é função do evento geológico e do tipo de rocha que se deseja datar. Por exemplo:

a – Para idades Sm-Nd isocrônicas em rocha total, que em geral indicam idades de cristalização da rocha é necessário coletar-se de 5 a 7 amostras de composições distintas, que sejam cogenéticas, de tamanho igual ou maior a 10 vezes o tamanho do maior cristal, para se garantir que o sistema seja rocha total.

b – Para idades Sm-Nd isocrônicas em minerais, que irão fornecer a idade de formação da paragênese mineral datada, é necessário coletar-se uma amostra em que seja possível a separação e a con-

centração de cerca de 0,5g de concentrado de minerais. A amostra de rocha total que irá compor na isócrona junto com os minerais, deverá ter o tamanho descrito no item anterior.

c – Para idades modelos Sm-Nd em rocha total, que em geral fornecem idades de diferenciação do manto do protólito crustal, teremos que dispor de 1 amostra do tamanho descrito no item a, para cada idade modelo que se deseja obter.

#### 5 – QUÍMICA PARA SEPARAÇÃO DE Sm E Nd E ESPECTROMETRIA DE MASSA

Antes de iniciar o ataque químico as amostras requerem uma adição dos "spikes" de Sm e de Nd. As dosagens entre amostra e a solução de spikes combinados de Sm e de Nd estão sugeridas no apêndice (A).

Após a adição de "spike" as amostras são atacadas em copo de savilex ou no caso da presença de granada, zircão e de outros minerais refratários as amostras são atacadas dentro de uma bomba do tipo Par a 180°C. Os reagentes utilizados para a digestão química são HF, HNO<sub>3</sub> e HCl. O procedi-

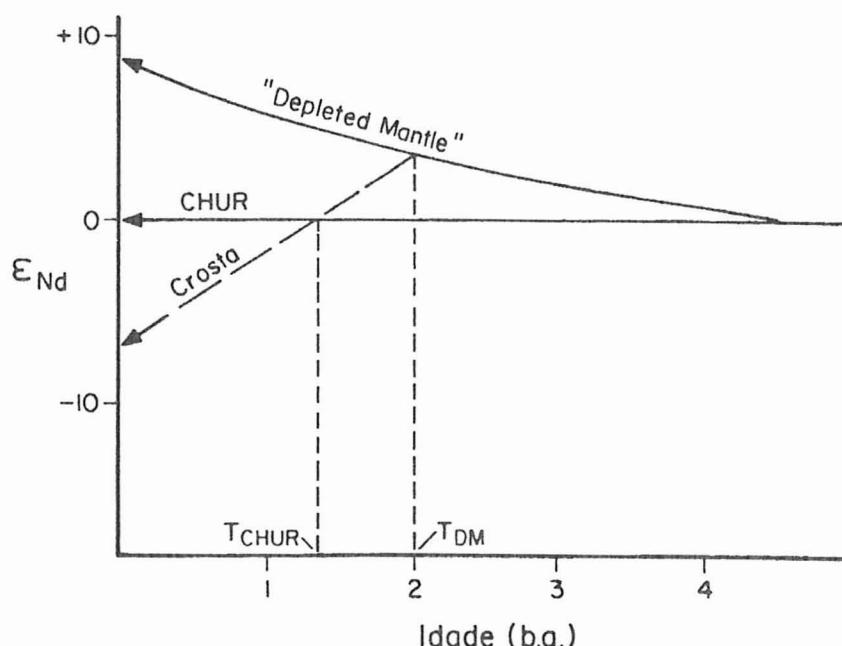


Fig. 5 — Evolução do  $\epsilon_{\text{Nd}}$  no manto e na crosta. A linha de evolução do  $\epsilon_{\text{Nd}}$  no manto é ligeiramente parabólica. Definições de idades modelos TCHUR e TDM.

mento detalhado sobre a digestão química está descrito no apêndice (B).

A separação de Nd e de Sm após a digestão química são efetuadas em duas etapas: (1) todos ETR são separados numa coluna primária de troca catiônica utilizando-se uma resina do tipo AG 50W-X8; (2) a separação fina de Nd e de Sm é efetuada em uma coluna secundária utilizando-se resina de pó de teflon revestido com o ácido ortofosfórico di(2-etiletil). O procedimento detalhado sobre a eluição e a preparação de coluna encontra-se descrito nos apêndices (C) e (D).

As amostras de Nd e de Sm após concentradas nas colunas de troca iônica são depositados sobre o filamento ultra limpo. O Nd dissolvido com  $\text{HNO}_3$  é depositado sobre o filamento simples de Re e é analisado na forma de  $(\text{NdO})^+$ . A deposição de amostra também pode ser feita com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + silica gel em um mono filamento de Re, quando as medidas isotópicas de  $(\text{NdO})^+$  são efetuadas em multicoletores. O Sm é dissolvido com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e é depositado sobre o filamento de arranjo simples de Ta e é analisado sob forma de Sm metálico. As razões isotópicas de  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  bem como as concentrações de Nd e de Sm são obtidas através de

espectrômetro de massas multicoletor, tipo VG-354.

O procedimento detalhado sobre deposição de amostra, análises espectrométricas e cálculos de eluição isotópica encontram-se descritos nos apêndices (E) e (F).

#### 6 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS EM PADRÕES DE LA JOLLA E DE BCR-1 (USGS)

A acuracidade e a reprodutibilidade nas medidas espectrométricas foi testada com base no padrão de La Jolla. O teste de todo o procedimento químico foi checado com o padrão BCR-1 (USGS). Estes dois padrões são conhecidos entre interlaboratórios a níveis internacionais. Os resultados experimentais encontram-se resumidos na Tabela IV, e indicam níveis aceitáveis em termos de reprodutibilidade e acuracidade.

Nas Figuras 6 e 7 são mostrados os espectros completos dos isótopos de Nd e de Sm respectivamente após todo o tratamento químico. Os espectros indicam uma ótima separação química, sem problemas de interferências isobáricas sobre as massas desejadas.

TABELA IV

Resultados analíticos dos padrões de La Jolla e de BCR-1 (Kawashita *et al.*, 1991 com modificação). (\*) valor de La Jolla; (\*\*) Wasserburg *et al.* (1981); (\*\*\*) reportado por Nakamura (1989); (#) valores de consenso. Para cada análise foi feita no mínimo 200 medidas de razões e o erro fornecido é de  $2\sigma$ .

Padrões	Sistemas de medidas	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	Erro (1 sigma)	Nº de anál.
La Jolla	monocoletor (metal)	0,511850 +—	0,000029	22
La Jolla	monocoletor (óxido)	0,511853 +—	0,000015	15
La Jolla	multicoletor (óxido) – din./est.	0,511857 +—	0,000023	4
La Jolla	multicoletor (metal) – estático	0,511847 +—	0,000022	14
La Jolla		0,511848 +—	0,000004	(*)
BCR-1	monocoletor (óxido)	0,512662 +—	0,000027	4
BCR-1	multicoletor (óxido) – din./est.			
BCR-1		0,512639 +—	0,000020	(**)
Padrão	Referências	Sm(ppm)	Nd(ppm)	Sm/Nd
BCR-1	IG-USP (neste trabalho)	6,53	28,52	.228
BCR-1	Gladney (1982)***	6,58 <sup>#</sup>	28,7 <sup>#</sup>	.229
BCR-1	Beer <i>et al.</i> (1984)***	6,59	28,82	.228
BCR-1	(Nakamura, 1974)***	6,72	28,8	.233
BCR-1	Nakamura (1989)	6,72–6,87	28,85–28,93	.233–.238

## 7 – EXEMPLOS DE APLICAÇÕES DE IDADES Sm-Nd

### 7.1 – IDADES ISOCRÔNICAS Sm-Nd

**Exemplo 1:** Complexo Granulítico de Itatins (São Paulo)

O maciço granulítico de Itatins situado no sul do Estado de São Paulo, constitui um complexo de rochas granulíticas de suposta idade arqueana, afetado por eventos metamórficos posteriores. Picanço (1994) efetuou uma dissertação de mestrado no CPGeo-IG-USP, com objetivo de caracterizar a evolução geocronológica deste maciço.

Uma das metas a ser atingida por este autor era a de determinar a idade do metamorfismo granulítico dessas rochas. Para tal foi caracterizada a paragênese metamórfica granulítica e separados concentrados destes minerais, ou seja, granadas, biotitas, e plagioclásios. Tais concentrados em conjunto com a amostra de rocha total foram analisa-

dos radiometricamente pelo método Sm-Nd, sendo possível a obtenção do diagrama isocrônico da Figura 8 a idade de  $582 \pm 23$  Ma. com a razão  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  inicial de  $0,51170 \pm 0,00003$  e com o valor de MSWD de 0,177.

Esta idade foi interpretada por Picanço (1994) como a época de resfriamento a  $600^\circ\text{C}$  da paragênese mineral datada e consequentemente do metamorfismo granulítico que a gerou.

### 7.2 – IDADES MODELOS Sm-Nd (TDM)

**Exemplo 2:** Terrenos Granito-Greenstone da Região do Rio Capim

Ao norte de Craton de S. Francisco, próximo à cidade de Uauá, afloram os granodioritos do Rio Capim considerado como terrenos de tipo granito-greenstone por Mascarenhas (1989).

Nesse corpo encontra-se uma prévia datação pelo método isocrônico Rb-Sr com uma idade de 3.016 ma. e RI = 0,7036, (Mascarenhas, 1989). O

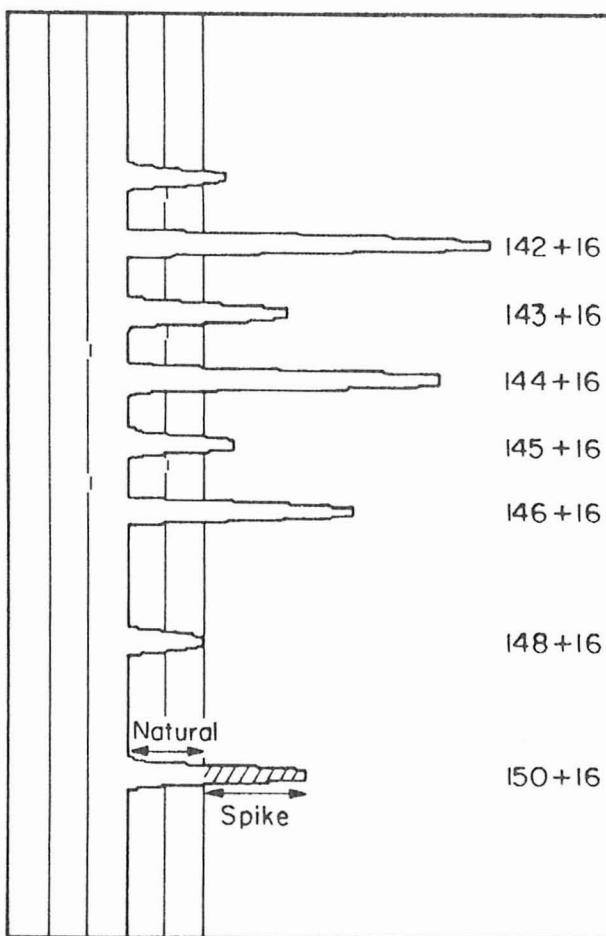


Fig. 6 — Espectro dos isótopos de Nd analisados na forma de óxido em um coletor simples. A área hachurada no pico 150+16 representa a fração do spike adicionado. Os picos  $^{147}\text{Sm}$  e  $^{149}\text{Sm}$  não se manifestam no espectro acima, indicando-se assim uma ótima separação na coluna de troca iônica.

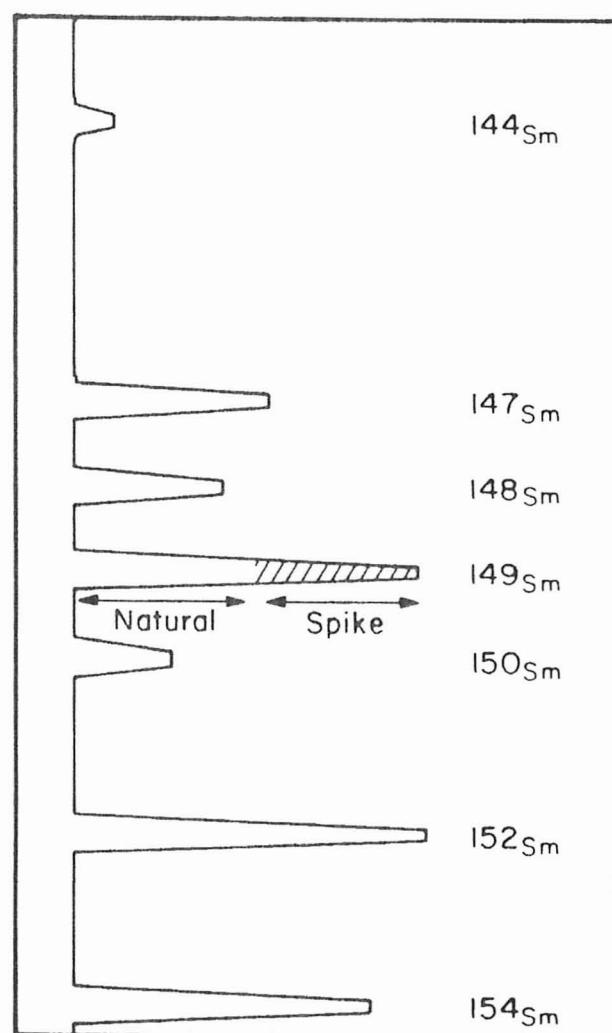


Fig. 7 — Espectros dos isótopos de Sm analisados na forma metálica em um coletor simples. A área hachurada no pico 149 corresponde à contribuição do spike de  $^{149}\text{Sm}$  adicionado. Entre os picos de massas 144 e 147 não se manifestam os picos de  $^{145}\text{Nd}$  e  $^{146}\text{Nd}$ . Indicando-se assim uma ótima separação na resina de troca iônica.

valor da razão inicial obtido não dá uma indicação segura quanto a origem da fonte magmática destas rochas.

Para auxiliar na resolução deste problema de petrogênese, foi efetuado especialmente para este trabalho como exemplo, uma datação pelo método Sm-Nd. A idade modelo obtida em TDM é de 3,5 b.a. com  $\epsilon_{\text{Nd}} (3,0 \text{ Ga}) = -4,5$ .

A idade modelo de 3,5 Ga. indica uma provável época da extração do magma do manto superior, com diferenciação geoquímica, para a crosta. Posteriormente este material foi metamorfizado e os minerais foram recristalizados a 3 b.a., com uma completa rehomogeneização isotópica de Sr. O va-

lor de  $\epsilon_{\text{Nd}}$  de  $-4,5$  em 3,0 Ga. corrobora com a interpretação proposta.

Para calcular a idade modelo (TDM) foram utilizados os dados analíticos da Tabela V.

O controle de qualidade de todo o procedimento da parte química e das medidas isotópicas pode ser aferido através das razões isotópicas  $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 1,1417$  e  $^{150}\text{Sm}/^{147}\text{Sm} = 0,49207(4)$  os quais estão concordantes, dentro dos limites de erros experimentais, com os valores das Tabelas VIII e IX (vide apêndice).

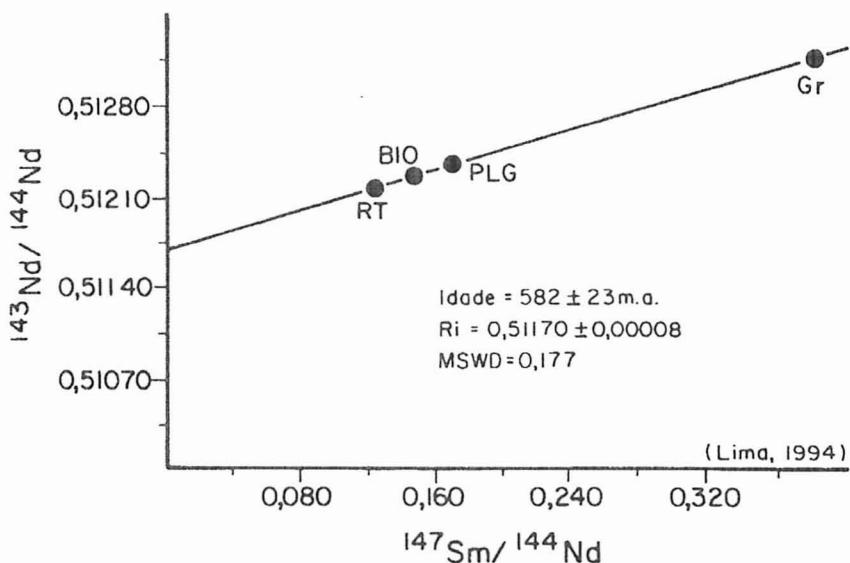


Fig. 8 — Isócrona mineral Sm-Nd do complexo granulítico de Itatins, SP (Gr = granada, BIO = biotita, PLG = plagioclásio e RT = rocha total).

### 7.3 – INTERPRETAÇÃO INTEGRADA DOS DADOS RADIOMÉTRICOS

#### Exemplo 3: Tonalitos de Boa Vista (BA)

Na parte setentrional do Craton de São Francisco, no complexo de Contenda-Mirantes, afloram os tonalitos de Boa Vista. Estas rochas foram intensamente estudadas por diversos pesquisadores. O primeiro dado de idade modelo Sm-Nd em TDM foi obtido por Sato (1986), com uma idade de 3,6 Ga. Além desta idade, há um completo acervo de dados geocronológicos por quase todas as metodologias radiométricas disponíveis. A Tabela VI resume o quadro deste acervo, que contribuem para uma reconstituição da sua história geológica.

Como foi dito anteriormente o método Sm-Nd complementa os demais sistemas geocronológicos. A evolução geocronológica dos tonalitos de Boa Vista pode ser descrita do seguinte modo: conforme Sato (1986), as idades entre 3500 a 3700 Ma. obtidas pelo método Sm-Nd (TDM) e também através da regressão da curva de evolução isotópica de Sr (Fig. 9), sugere que o sistema sofreu nesta época um processo de diferenciação química com extração de magma do manto superior para a crosta. Posteriormente estes dados foram confirmados por Wilson (1987) e Marinho (1991).

Em torno de 3350 a 3430 Ma. o material acima referido sofreu processos de metamorfismo na crosta inferior com uma completa rehomogeneização isotópica de Sr e de Pb. Essas idades foram ob-

TABELA V

Resultados experimentais do granodiorito do rio Capim (Bahia). As idades modelos T1 e T2 são calculados baseado na equação (5) utilizando-se os seguintes parâmetros:  $T_1 - (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_x = 0,513114$  e  $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_x = 0,222$ , para  $T_2 - (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_x = 0,512638$  e  $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_x = 0,1967$ . A idade modelo T3 foi calculada baseada nas equações 6 e 7 utilizando-se os mesmos parâmetros de T2.

Identific.	SPS	T <sub>1</sub> (GA)	T <sub>2</sub> (GA)	T <sub>3</sub> (GA)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	Sm ppm	Nd ppm	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$
JM/BA180A	113	3,26	3,55	3,65	.511114 .000028	1,1418 .00003	.49207 00005	8,344 0,002	38,754 0,030	.13101 .00010
JM/BA180B	181	3,43	3,56	3,63	.510214 .000010	1,1418 .00003	.49210 00007	1,674 0,001	10,989 0,008	.09272 .00008

TABELA VI

Idades radiométricas – Boa Vista (Bahia). (\*)  $\varepsilon_{Nd}$  calculado para 3,35Ga; (\*\*) intercepto superior. Ref.: 1. (Sato, 1986); 2. (Wilson, 1987); 3. (Marinho, 1980); 4. (Cordani *et al.*, 1985); 5. (Marinho, 1991) e 6. (Nutman e Cordani, 1992).

Ref	Metodologias	Idades (M.A.)	Traçadores petrogenéticos
1	idade modelo Sm-Nd TDM	3600	
2	idade modelo Sm-Nd TDM	3450-3550	$\varepsilon_{Nd} = 0,0 \text{ a } -2,1^*$
1	idade modelo Rb-Sr	3500-3700	
3	isócrona Rb-Sr	3380	$RI = 0,7017$
6	concórdia U-Pb	3350(**)	
4	isócrona Pb-Pb	3430	$\mu_1 = 8,67$
1	isócrona mineral	516	$RI = 0,727$
1	idade K-Ar	446	

tidas pelos métodos isocrônicos Rb-Sr (Marinho, 1980; Cordani *et al.*, 1985), Pb-Pb (Cordani *et al.*, 1985) e também pelo método U-Pb em mono zircão (Nutman e Cordani, 1992), (vide Figs. 10, 11 e 12).

A razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  inicial de 0,7017 é relativamente baixa mas situa-se ligeiramente acima da curva de evolução de Sr no manto, Fig. 9, indicando que possivelmente houve um retrabalhamento

crustal. Do mesmo modo os valores de  $\varepsilon_{Nd}$  de -0,8 a -2,1 em 3350 MA. e de  $\mu_1 = 8,67$  confirmam um processo intracrustal nesta época. Uma explicação alternativa é de o magma, após a diferenciação do manto, ter ocorrido um certo tempo de residência crustal antes do fechamento do sistema.

No Ciclo Brasiliano houve uma redistribuição isotópica de Sr apenas em escala mineral, vide a

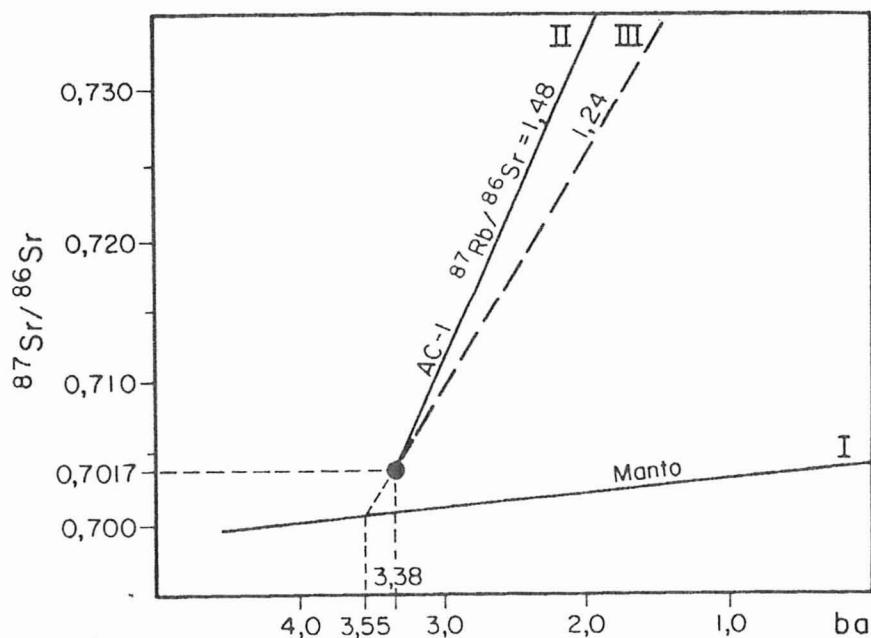


Fig. 9 — Diagrama de evolução isotópica de Sr dos tonalitos de Boa Vista onde I = linha de evolução do manto; II = linha de evolução média dos tonalitos considerando apenas amostras utilizadas para a datação Rb-Sr (Fig. 12), enquanto que a linha tracejada III, foram computadas todas as amostras disponíveis datadas e também incluindo as amostras não datadas mas com teores de Rb e de Sr conhecidos. Na intersecção da regressão de curva isotópica de Sr (linha III) com a linha de evolução do manto (linha I) obtém-se a provável época da diferenciação do magma matelica para a crosta.

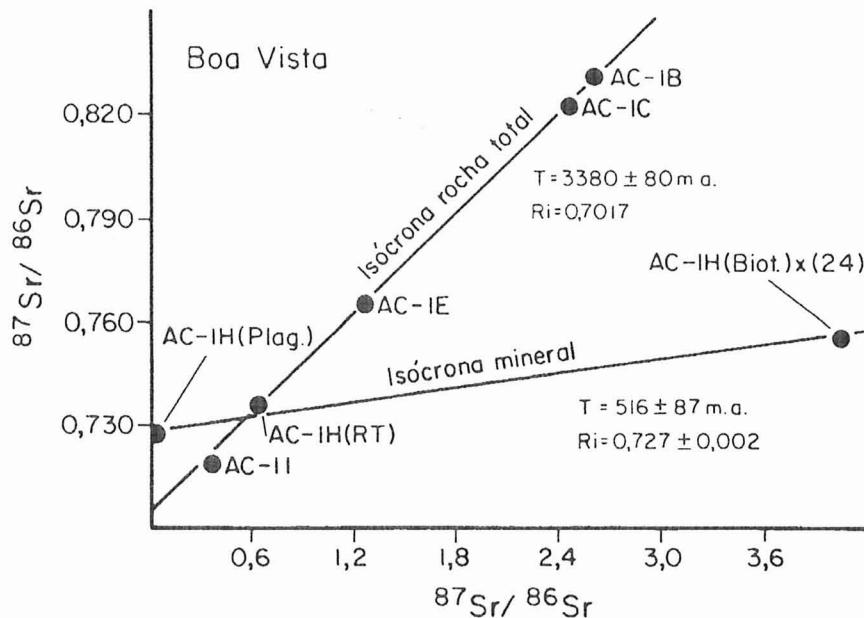


Fig. 10 — Isócrona Rb-Sr em rocha total e em mineral de tonalitos de Boa Vista (Complexo de Contendas – Mirante, Bahia).

#### APÊNDICES: PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS PARA O MÉTODO Sm-Nd NO CPGeo-USP

##### A) DOSAGENS DE “SPIKES” NAS AMOSTRAS

Na datação pelo método Sm-Nd, de acordo com a equação 1, necessita-se determinar a razão isotópica  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  bem como as concentrações de Nd e Sm para calcular a relação  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ . A razão  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  é medida diretamente com espectrômetro de massas. As concentrações de Sm e de Nd podem ser determinados pelo ICP ou pela técnica de diluição isotópica.

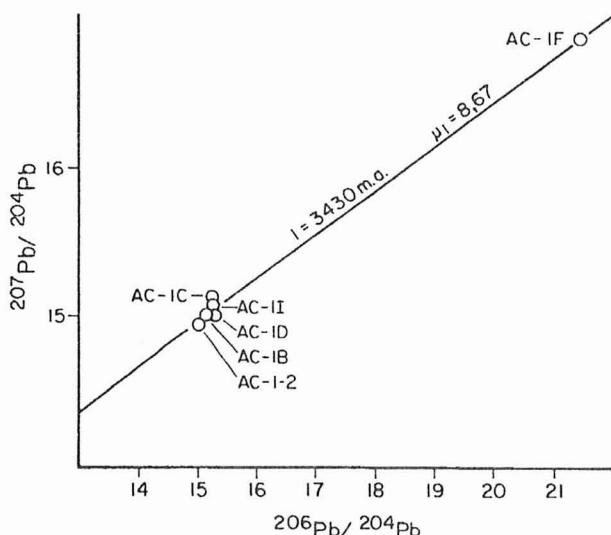


Fig. 11 — Isócrona Pb-Pb dos tonalitos de Boa Vista (Cordani, Sato e Marinho, 1985).

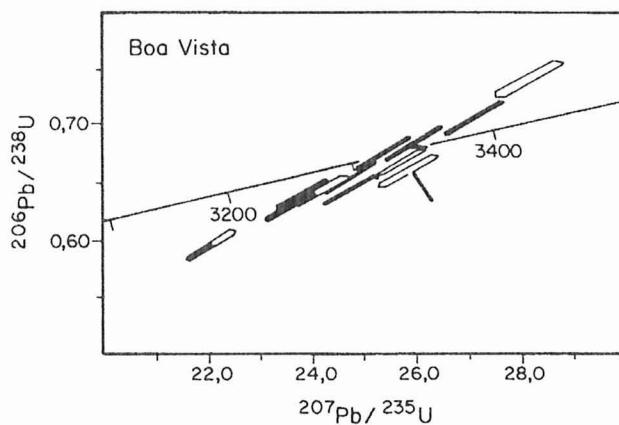


Fig. 12 — Diagrama de Concórdia U-Pb dos tonalitos de Boa Vista. Análises isotópicas utilizando SHRIMP (“sensitive high resolution ion microprobe”) (Nutman e Cordani, 1992).

Fig. 12, (Sato, 1986). A isócrona interna ou mineral de 516 MA. com RI = 0,727 é o reflexo do sistema de dobramento da Faixa Araçuaí.

A idade K-Ar em mineral de biotita de 446 Ma. implica que a temperatura na região, seguramente não se elevou mais do que 250°C desde o final do Proterozóico Superior.

TABELA VII

Dosagens entre spike e amostras. (\*) = quantidade mínima de amostra necessária para a espectrometria. Se houver necessidade de retirar a alíquota deve-se aumentar as pesagens tanto em amostra como também em spike.

Rochas / Minerais	Amostra (mg)*	Spike (mg)
toleitos (arqueano e MORB) e gabbro	100	30
anortosito e peridotito	100	20
andesito, dacito e riolito	50	50
toleito continental	40	50
basaltos cálcio-alcalino e alcalino	30	50
tonal., monzonito, granodiorito e diorito	30-40	50
granulito	30-40	50
granito	25	60
granada	80	20
anfibólio e k-feldspato	35	50
clino-piroxênio	50	50
plagioclásio	100	20
biotita	15	50

No caso da opção pela técnica de diluição isotópica para determinar as concentrações destes dois elementos, utiliza-se um traçador normalmente conhecido como spike. A dosagem entre spike e a amostra depende do tipo litológico e da concentração do traçador. Os spikes combinados de Sm e Nd utilizado no Centro de Pesquisas Geocronológicas da Universidade de São Paulo têm as seguintes concentrações:

$$^{150}\text{Nd} = 0,003314 \text{ u moles/g} - \text{ou} - 0,510999 \text{ ug/g}$$

de Nd total

$$^{149}\text{Sm} = 0,004575 \text{ u moles/g} - \text{ou} - 0,740918 \text{ ug/g}$$

de Sm total

De acordo com as concentrações acima referidas, as dosagens entre "spike" e amostras devem ter as seguintes proporções sugeridas na Tabela VII.

#### APÊNDICE B – ATAQUE QUÍMICO

O método envolve a adição do spike combinado Sm-Nd e digestão química usando a mistura ácida HF/HNO<sub>3</sub> na proporção de 2:1. Os ácidos HNO<sub>3</sub> e HCl são bdestilados em destiladores de quartzo e o HF é destilado pelo método de duas garrafas de teflon.

No aquecimento e evaporação das amostras, utiliza-se lâmpadas de infravermelho e evaporado-

res de teflon com entrada de ar filtrado. Em amostras contendo teores altos em minerais acessórios e refratários tais como zircão, granada, etc. o ataque químico deverá ser feito em uma bomba digestora do tipo Parr a 180°C, deixando-se sob esta condição durante 2 a 3 dias.

O trabalho com as colunas é feito em capela de fluxo laminar e em um ambiente de classe 100.

#### PROCEDIMENTO PARA ATAQUE QUÍMICO

1. Pesar em bequer saviflex entre 50 mg e 100 mg de amostra;
2. Adicionar o spike combinado Sm-Nd (a quantidade depende da amostra e da concentração do spike, vide apêndice A);
3. Adicionar 1 ml de HNO<sub>3</sub> e 2 ml de HF, sendo os ácidos concentrados e destilados;
4. Colocar em ultra-som por aproximadamente 45 minutos;
5. Deixar em aquecimento, a aproximadamente 60°C, sob lâmpada de infravermelho em evaporador por uma noite (bequer saviflex fechado);
6. Após uma noite, colocar para evaporar até a secura, sob lâmpada em evaporador (bequer saviflex aberto);

7. Dissolver com aproximadamente 5 ml de HCl 6.2N e deixar por uma noite em aquecimento de 60°C sob lâmpada em evaporador (bequer saviflex fechado);

8. Após uma noite de aquecimento, se não houver resíduo, evaporar até secura e, em seguida, dissolver com 0.2 ml de HCl 2.5N. Caso haja resíduo, deixar em aquecimento por mais tempo e se o resíduo persistir, secar e voltar ao item 3 (usar bomba digestora do tipo Parr).

#### APÊNDICE C – SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS

Na metodologia Sm-Nd, os elementos são separados em duas etapas, sendo a primeira em coluna de troca iônica, (coluna primária) e a segunda em coluna de pó de teflon.

Como coluna primária utiliza-se uma coluna de quartzo com diâmetro de 5 mm de altura de 180 mm preenchida com resina catiônica do tipo AG 50W X8 (200-400 mesh).

Para coluna secundária utiliza-se uma coluna de quartzo com diâmetro de 5 mm e altura de 100 mm preenchida com pó de teflon (200 mesh) previamente tratado com o ácido Di (2-etilexil) fosfórico conhecido como HDEHP (vide apêndice D, técnica de preparação de pó de teflon).

A calibração das colunas é feita utilizando-se o indicador de íons metálicos Negro de Eriocromo T que, em presença de íons metálicos, apresenta coloração roxo avermelhado.

Na coluna primária separa-se o conjunto das terras raras dos outros elementos e, na secundária, separa-se o Samário e o Neodímio do conjunto das terras raras.

##### C-1) PROCEDIMENTO PARA TRABALHO NA COLUNA DE TROCA IÔNICA “COLUNAS PRIMÁRIAS”

Usando uma trompa de vácuo e com HCl 2.5N faz-se o refluxo em todas as colunas de troca iônica. Após escoar todo o ácido, iniciar a deposição da amostra na coluna, aguardando sempre entre uma etapa e outra o escoamento da solução.

Deposição:

1. Adicionar 1 ml de H<sub>2</sub>O;

2. Depositar a amostra com 0.2 ml de HCl 2.5N;
3. Adicionar 0.2 ml de HCl 2.5N;
4. Adicionar 0.5 ml de H<sub>2</sub>O;
5. Adicionar 0.5 ml de HCl 2.5N;
6. Adicionar 0.5 ml de HCl 2.5N;
7. Adicionar (\*) ml de HCl 2.5N (desprezar);
8. Adicionar (\*) ml de HCl 2.5 N (coletar Rb);
9. Adicionar (\*) ml de HCl 2.5 N (desprezar);
10. Adicionar 7 ml de HCl 2.5N (coletar Sr);
11. Adicionar 5 ml de HCl 6.2N (desprezar);
12. Adicionar 7 ml de HCl 6.2N (coletar terras raras).

(\*) Os volumes dos ácidos usados na eluição são determinados por calibração e podem ser diferentes de coluna para coluna.

Coletar o Sr em bequer saviflex previamente descontaminado usando HCl 2.5N. Após secagem, o resíduo é levado para a espectrometria de massa.

Coletar as terras raras usando HCl 6.2N. Após secagem o resíduo é levado para a coluna de pó de teflon.

A regeneração e o recondicionamento da resina são feitos com 30ml de HCl 6.2N e 10ml de H<sub>2</sub>O.

##### C-2) PROCEDIMENTO PARA TRABALHO COM AS COLUNAS DE “PÓ DE TEFLON”

Dissolver o resíduo de terras raras com 0.2 ml de HCl 0.26N e iniciar a deposição da amostra;

1. Depositar a amostra com 0.2 ml de HCl 0.26N;
2. Adicionar 0.2 ml de HCl 0.26N;
3. Adicionar 0.2 ml de HCl 0.26N;
4. Adicionar 0.2 ml de HCl 0.26N;
5. Adicionar 3 ml de HCl 0.26N (desprezar);
6. Adicionar 1 ml de HCl 0.26N (coletar Nd);
7. Adicionar 2.2 ml de HCl 0.55N (desprezar);
8. Adicionar 0.8 ml de HCl 0.55N (coletar Sm).

Os volumes de ácidos usados na eluição são determinados por calibração.

Adicionar 10 µl de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,1N nas frações de Nd e Sm coletadas. Após secagem os resíduos são levados para a espectrometria de massa.

A limpeza e o recondicionamento das colunas são feitos usando respectivamente 20 ml de HCl 6.2N e 10 ml de HCl 0.26N.

#### APÊNDICE D – PREPARO DO PÓ DE TEFLON USANDO HDEHP E MONTAGEM DA COLUNA DE PÓ DE TEFLON “COLUNA SECUNDÁRIA”

O processo consiste na mistura de 10g de pó de Teflon Voltaleft com 1g de HDEHP ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}-(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{O})_2\text{POOH}$  e 100g de acetona destilada.

Deixar em agitador magnético, sem aquecimento, por uma noite ou até que evapore toda a acetona. Adicionar água tri-destilada e o pó estará pronto para ser usado na montagem da coluna secundária.

Na montagem da coluna de pó de teflon deve-se ter cuidado com a compactação do pó. O pó deve ser compactado lentamente, retirando-se toda bolha de ar existente. A vazão da coluna deve ser de aproximadamente 0.03 ml/min.

Após compactação adicionar aproximadamente 0.5 ml de resina aniônica do tipo AG 1-X8 para evitar que o pó de teflon se movimente durante o trabalho.

A coluna nunca deve secar e deve ser armazenada em tubo de ensaio com ácido (HCl 0,26N) preenchido até o nível superior da resina.

#### APÊNDICE E: ESPECTROMETRIA DE MASSA PARA Sm e Nd

##### E-1) DEPOSIÇÃO DE AMOSTRA

Antes de iniciar a deposição de amostra, os filamentos devem estar limpos (com “baicking”) e os “sources” onde abrigam os filamentos devem estar descontaminados com  $\text{HNO}_3$  6N. Os diferentes arranjos dos filamentos podem ser vistos na Figura 13.

O tipo de filamento depende do elemento químico e também do processo de ionização térmica. No caso específico de Nd pode-se optar por um filamento simples Re, e ser analisado na forma de óxido ( $\text{NdO}^+$ ). Para medidas de razões isotópicas (vide apêndice E-2) usando-se monocoletor, a amostra é depositada com  $\text{HNO}_3$  no centro do filamento e é secada elevando-se a temperatura ficando com uma coloração ligeiramente avermelhada, e deixando-se nesta condição durante 10 a 15 segundos. Já para medidas de razões isotópicas de ( $\text{NdO}^+$ ) com uso de multicoletores, a deposição de amostra é feita com solução saturada de sílica gel +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1N (1  $\mu\text{l}$  de cada). A eficiência de oxidação do Nd é bem alta quando a amostra é depositada com sílica gel + ácido fosfórico, portanto não há necessidade de injeção de oxigênio dentro da fonte do espectrômetro de massas. Entretanto este método de deposição torna-se emissão instável, mas as medidas de razões isotópicas são estáveis devido à detecção simultânea de correntes de íons com uso de multicoletores.

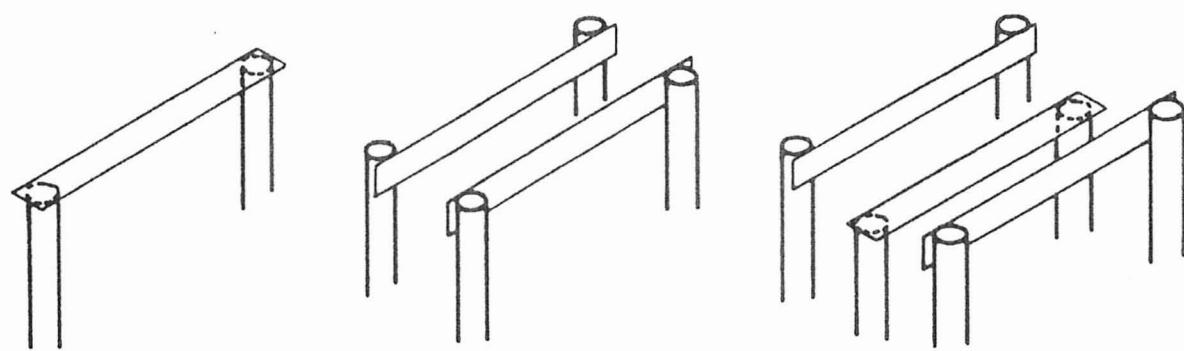


Fig. 13 — Diferentes tipos de arranjos dos filamentos (“beads”).

**TABELA VIII**  
**Composições isotópicas de Nd natural e de spike. (\*) razões isotópicas relativas à massa**  
**144. (\*\*) padrão de La Jolla.**

Massas	Natural		Spike	
	Abundânc.	Razões (*)	Abundânc.	Razões (*)
142	0,271685	1,141826	0,005667	0,837762
143	0,121977	0,511858 (**)	0,003033	0,448113
144	0,237939	1,000000	0,006768	1,000000
145	0,082902	0,348419	0,002863	0,422994
146	0,171767	0,72190	0,006177	0,912731
148	0,057481	0,241572	0,004094	0,604995
150	0,056251	0,236428	0,971398	143,5338
peso atômico=		149,77108	peso atômico=	149,766247

Por outro lado os isótopos de Nd também podem ser analisados na forma metálica  $\text{Nd}^+$ . Neste caso utiliza-se um conjunto de 3 filamentos num arranjo de Ta-Re-Ta, onde a amostra é depositada com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1N sobre um dos lados dos filamentos laterais de Ta. Para evaporar o fosfórico deve elevar-se a corrente até 1,8 a 2,1A ficando o fílamento ligeiramente avermelhado, tomando-se cuidado para não oxidar o Nd. Se a amostra é depositada com HCl ou  $\text{HNO}_3$ , a corrente máxima para secar o fluido é de 1,2A. Caso a corrente se eleve além deste valor o Nd torna-se á na forma de óxido.

Para o elemento Sm a deposição é feita com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sobre um fílamento simples de Ta. As razões isotópicas são medidas na forma metálica.

#### E-2) MEDIDAS DE RAZÕES ISOTÓPICAS

Como foi visto anteriormente na secção 2 o Nd e o Sm têm 7 isótopos.

As composições isotópicas de Nd natural e do spike estão relacionadas na Tabela VIII.

As composições isotópicas de Sm natural e de spike estão relacionadas na Tabela IX.

O espectrômetro de massas utilizado para medidas de razões isotópicas é o VG354. Este espectrômetro tem sistema de multicoleção de íons, no total de 5 detectores de copo de Faraday. Além destes detectores há um outro detector denominado de Daly que tem uma sensibilidade de 100 vezes maior em relação ao amplificador de copo de Faraday. O detector de Daly é extremamente útil em ca-

**TABELA IX**  
**Composições isotópicas do Sm natural e spike. (\*) razões isotópicas reativas à massa 147.**  
**As abundâncias e as razões isotópicas dos spikes de Nd e de Sm estão sujeitas às modificações.**

Massas	Natural		Spike	
	Abundânc.	Razões (*)	Abundânc.	Razões (*)
144	0,030747	0,205043	0,000783	0,064745
147	0,149957	1,000000	0,012090	1,00000
148	0,112423	0,749700	0,27860	2,304259
149	0,138200	0,92160	0,914489	75,63724
150	0,073798	0,49213	0,21268	1,759100
152	0,267385	1,78308	0,016413	1,357537
154	0,227491	1,51704	0,007096	0,586945
Peso atômico=		150,3656	Peso atômico=	148,96695

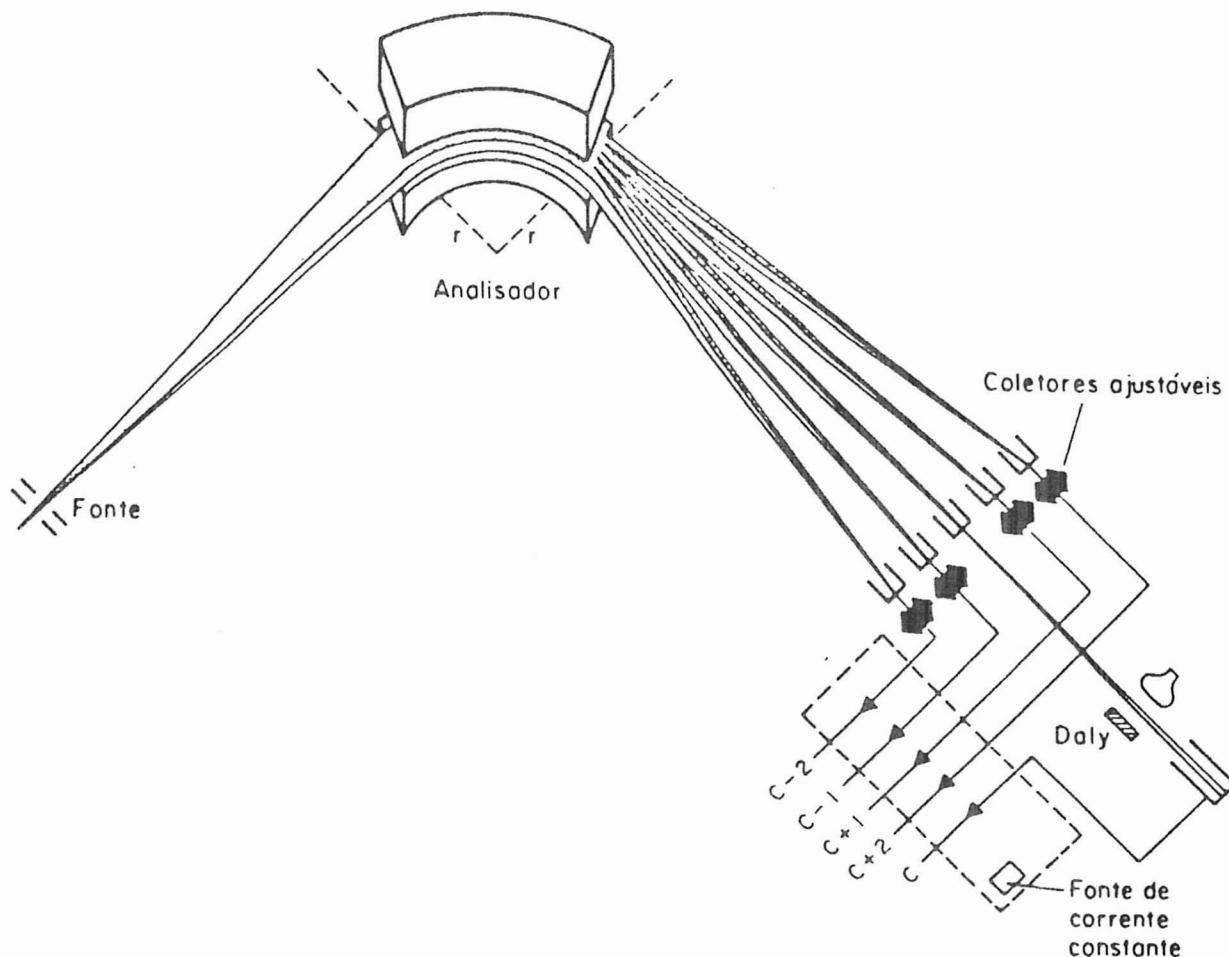


Fig. 14 — Diagrama Esquemática do Espectrômetro de massas.

#### Configurações dos coletores

*	C-2	C-1	C	C+1	C+2
1	140	142	143	144	146
2	141	143	144	145	147
3	142	144	145	146	148
4	142.5	144.5	145.5	146.5	148.5
5	144	146	147	148	150

Configurações dos coletores e das massas para uma análise de modo estático. A coluna com (\*) representa a ordem do “jumping” do campo magnético o qual é calibrado com a massa relativa ao coletor C (central). Para cada “jumping” são medidos simultaneamente 5 isótopos.

sos de sinais de corrente de íons extremamente fraca. A Figura 14 mostra de forma esquemática, a fonte de íons onde são gerados os feixes de íons, o analisador que é um eletro-ímã e um conjunto de detectores de copo de Faraday é o detector Daly. Exceto o detector de copo Faraday central e detector Daly, os demais são ajustáveis externamente

para diversos tipos de massas relativamente próximas entre si.

As medidas de razões isotópicas de Nd podem ser analisadas tanto na forma metálica ( $\text{Nd}^+$ ) como na forma de óxido ( $\text{NdO}^+$ ). Basicamente existem três métodos analíticos:

a) sistema de “peak jumping” – as massas são individualmente medidas por apenas um coletor central, podendo ser Faraday ou Daly. Para que diferentes massas entrem no mesmo coletor devem ser mudado os campos magnéticos de forma contínua ou de forma abrupta (“jumping”). Nesta técnica de “peak jumping” uma prévia calibração seria necessária para determinar posição relativa do campo magnético para cada massa.

b) sistema estático. De acordo com a Fig. 14, podemos medir simultaneamente 5 isótopos de Nd, por exemplo, massas 142, 143, 144, 145 e 146 sem que mude o campo magnético. Neste sistema ne-

cessita-se calibrar os 5 amplificadores utilizando-se uma fonte de corrente constante.

c) sistema estático/dinâmico. O procedimento desta técnica é uma combinação de "peak jumping" (a) e de sistema estático (b) ou seja, para cada "jump" no campo magnético são medidos simultaneamente 5 isótopos. Essa combinação de medidas faz cancelar os fatores dos ganhos de amplificadores, de transmissões e de fracionamentos isotópicos. Este procedimento é um pouco demorado mas tecnicamente é melhor do que apenas no modo estático.

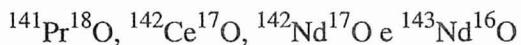
As análises isotópicas de Sm são extremamente simples. Os isótopos são facilmente medidos na forma metálica podendo-se utilizar sistema de "peak jumping".

Na metodologia geocronológica pelo Sm-Nd e de acordo com as equações 4 a 8, interessam, em particular, medidas precisas de razão  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ . A precisão requerida é da ordem de 0,001 a 0,005%. Para adquirir esta faixa de precisão são necessárias efetuar de 200 a 300 razões isotópicas com uma duração de medidas de 3 a 5 horas por amostra.

O fracionamento isotópico que ocorre durante o processo de termoionização é corrigido com base na razão  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,7219$ , considerando este valor como constante.

Há três tipos de expressões matemáticas utilizadas para corrigir o fracionamento: forma linear, potência e exponencial (Wasserburg *et al.*, 1981).

Quando as medidas isotópicas de Nd são efetuadas na forma de óxido, por exemplo  $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}$ , a massa efetiva medida é 159. Como o oxigênio tem 3 isótopos com massas 16, 17 e 18 ocorrem várias interferências isobáricas, por exemplo,



todas as moléculas acima têm a massa total igual a 159. Essas e outras interferências isobáricas são corrigidas automaticamente durante medidas de análises espectrométricas através de um software apropriado. As razões isotópicas de oxigênio utilizadas nas correções são:  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O} = 0,000365$  e  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 0,002012$ .

Para as amostras com diluição isotópica além das medidas das razões isotópicas de  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$

e  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  necessita-se de medir a razão  $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  para cálculos de concentrações de Nd total. O controle de qualidade nas medidas analíticas é monitorado através da medida da razão  $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  o qual deverá dar um valor igual a 1,141828 para uma boa separação química. Em amostra adicionada com "spike" enriquecido na massa  $^{150}\text{Nd}$ , há uma pequena contribuição do tracador nas demais massas que deverão ser descontadas.

As medidas de razões isotópicas de Sm visam apenas a determinação da concentração na amostra. O teor de Sm é baseado pela razão  $^{149}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$  onde o spike adicionado é concentrado no isótopo de massa  $^{149}\text{Sm}$ . A razão  $^{152}\text{Sm}/^{147}\text{Sm} = 1,783135$  como um valor constante. Além destas duas razões a relação  $^{150}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$  é feita para um teste de controle de qualidade das medidas das razões isotópicas e do grau da pureza da amostragem após a troca iônica. A qualidade analítica é satisfatória quando a razão  $^{150}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$  normalizada é aproximadamente igual a 0,492099.

#### APÊNDICE F: CÁLCULO DE CONCENTRAÇÕES

Após efetuado todas as correções de fracionamento e de interferências isobáricas nas razões isotópicas medidas, podemos então calcular as concentrações. As equações utilizadas têm as seguintes expressões matemáticas:

$$\text{Nd (PPM)} = \frac{Z_1 \times (\text{Conc } ^{150}\text{Nd spike}) \times (\text{peso de spike}) \times 144,24}{0,056251 \times (\text{peso da amostra})}$$

onde concentração  $^{150}\text{Nd}$  esta em u moles/g

$$Z_1 = \frac{(144/150)_s - (144/150)_m}{(144/150)_m - (144/150)_n} = \frac{^{150}\text{natural}}{^{150}\text{spike}}$$

m = medida, s = spike e n = natural

$$\text{Sm (PPM)} = \frac{Z_2 \times (\text{Conc } ^{149}\text{Sm spike}) \times (\text{peso de spike}) \times 150,4}{0,138200 \times (\text{peso da amostra})}$$

onde

$$Z_2 = \frac{(147/149)_s - (147/149)_m}{(147/149)_m - (147/149)_n} = \frac{^{149}\text{natural}}{^{149}\text{spike}}$$

Portanto para determinar-se as concentrações de Sm e de Nd necessita-se saber os seguintes valores:

	Nd	Sm
R <sub>m</sub>	$\left(\frac{144}{150}\right)_m =$ medido no espectrômetro	$\left(\frac{147}{149}\right)_m =$ medido no espectrômetro
R <sub>s</sub>	$\left(\frac{144}{150}\right)_s =$ 0,0066838	$\left(\frac{147}{149}\right)_s =$ 0,013286
R <sub>n</sub>	$\left(\frac{144}{150}\right)_n =$ 4,22962	$\left(\frac{147}{149}\right)_n =$ 1,085069
Cs	conc <sup>150</sup> Nd = 0,003314 (u moles/g)	conc <sup>149</sup> Sm = 0,004575 (u moles/g)
PA	peso atômico = 144,24	peso atômico = 150,4
A	abund. 150 = 0,056251 (nat.)	abund. 149 = 0,13820 (nat.)

A fórmula genérica para este tipo de cálculo é expressa pela seguinte forma:

$$C \text{ (ppm)} = \frac{Z \times Cs \times PA \times PS}{A \times Pa}$$

onde

$$Z = \frac{Rs - Rm}{Rm - Rn}$$

Pa = peso de amostra

Ps = peso de spike

Para se obter a relação <sup>147</sup>Sm/<sup>144</sup>Nd que é utilizada nos cálculos de idades isocrônicas e modelos, utilizamos a seguinte equação:

$$\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}} = 0,6084 \frac{\text{Sm (ppm)}}{\text{Nd (ppm)}}$$

## 8 – AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao prof. Dr. Umberto G. Cordani que inicializou o processo de importação dos espectrômetros de massas VG-354 através do projeto PADCT. Agradecimentos também aos geólogos Ian McReath, Wilson Teixeira, Oswaldo S. Júnior, Miguel S. Basei e Flávio Henrique Toledo, a química Mercedes Dias Vergara, a analista Ivone K. Sonoki e todos os pesquisadores, citados na parte introdutória, que contribuíram direta ou indiretamente durante a implantação da metodologia Sm-Nd no Centro de Pesquisas Geocronológicas – USP.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BEN OTHMAN, D.; FOURCADE, S. & ALLÈGRE, C. J., (1984), Recycling process in granite-granodiorite complex genesis: the Querigut case studied by Nd-Sr isotope systematics. *Earth and Planetary Science Letters*, **69**: 290-300.
- CARLSON, R. W. & LUGMAIR, G. W., (1981), Time and duration of lunar highlands crust formation. *Earth Planetary Science Letters*, **52**: 227-238.
- CORDANI, U. G. C.; SATO, K. & MARINHO, M. M., (1985), The geologic evolution of the ancient granite greenstone terrane of central-southern Bahia, Brazil. *Precambrian Research*, **27**: 187-214.
- COREY, M. C. & CHATTERJEE, A. K., (1990), Characteristics of REEs and other trace elements in response to successive and superimposed metassomatism within a portion of the south Mountain Batholith, Nova Scotia, Canada. *Chem. Geol.*, **85**: 265-285.
- DEPAOLO, D. J., (1988), Neodymium isotope Geochemistry – An introduction. Springer-Verlag.
- FAURE, G., (1988), Principles of Isotope Geology. (2<sup>nd</sup> ed.) New York, John Wiley & Sons. 589.
- HANSON, G. N., (1978), The application of trace elements to the petrogenesis rocks granitic composition. *Earth Planetary Sciences Letters*, **38**: 26-43.
- HAWKESWORTH, (1984), Radiogenic isotopes – Some Geological Applications. Rare Earth Element Geochemistry – Amsterdam – Elsevier.
- JACOBSEN, S. B. & WASSERBURG, G. J., (1984), Sm-Nd isotopic evolution of chondrite. *Earth Planetary Sci. Lett.*, **66**: 191-213.
- KAWASHITA, K.; SATO, K.; DIAZ, M. & TASSINARI, C. C. G., (1991), Metodologia Sm-Nd no IG-USP: Testes e resultados preliminares. 3º Congresso Brasileiro de Geoquímica – S. Paulo – resumos – 2º volume, 442-446.
- LUGMAIR, G. W.; SCHEIRIM, N. B. & MARTI, K., (1975a), Sm-Nd age of apollo 17 basalt 75075: evidence for early differentiation of lunar exterior. *Proc. Lunar Planet Sci. Conf.*, **6th**, 1419-1429.
- LUGMAIR, G. W.; SHEINIM, N. B. & MARTI, K., (1975b), Search for extinct <sup>146</sup>Sm: The isotopic abundance of <sup>142</sup>Nd in the Juvinas meteorite. *Earth Planetary Science Letters*, **27**: 79-84.
- MARINHO, M. M.; LOPS, G. A. DE C.; SOARES, J. V.; CRUZ, M. J. M. & SILVA, E. F. A. DA, (1980), Projeto Anagé-Caldeirão. Relatório Final, CBPM, Salvador, V. 1.

- MARINHO, M. M., (1991), La sequence Volcano Sedimentaire de Contendas-Mirante et la Bordure Occidentale du Bloc de Jequié (Craton du S. Francisco, Brésil): un exemple de transition archéen-protérozoïque. Unpublished Doct. Thesis. Univ. Clermont-Ferrand, France.
- MASCARENHAS, J. F. & GARCIA, T. W., (1989), Mapa Geocronológico do Estado da Bahia, 1/1.000.000. Texto explicativo, S.G.M.-SME, Salvador – Bahia.
- MICHARD, A.; GURRIET, P.; SOUNDANT, M. & ALBAREDE, F., (1985), Nd isotopes in French Phanerozoic shales: external vs. internal aspects of crustal evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**: 601-610.
- MOORBATH, S. & TAYLOR, P. N., (1981), Isotopic evidence for continental growth in the precambrian plate tectonics. Amsterdā-Elsevier – 491-525.
- NAKAMURA, N.; TATSUMOTO, M.; NUNES, P. D.; UNRUSH, D. M.; SCHW, A. P. & WILDEMAN, T. R., (1976), 4 by old clast in Boulder 7, Apollo 17: a comprehensive chronological study by U-Pb, Rb-Sr and Sm-Nd methods. *Proc. Lunar Planet Sci. Conf. 7th*, **2**: 2309-2333.
- NAKAMURA, N. & MISAWA, K., (1989), Determination of picogram quantities of Rare-Earth Elements in Meteoritic Materials by Direct-Loading Thermal Ionization Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, **61**, No. 7, 755-762.
- NUTMAN, A. P. & CORDANI, U. G., (1992), Shrimp U-Pb Zircon Geochronology of Early Archaean gneisses, S. Francisco Craton, Brazil. International Geological Correlation Programme – project 280 – Salvador, Bahia.
- PICANÇO, J. L., (1994), Aplicação das sistemáticas Sm/Nd e Rb-Sr no Maciço de Itatins (SP). Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências, USP.
- PIMENTEL, M. M. & CHARNLEY, N., (1991), Intracrustal REE fractionation and implication for Sm-Nd model age calculations in late stage granitic rocks. An example from central Brazil. *Chem. Geol.*, **186**: 123-138.
- SATO, K., (1986), Síntese Geocronológico do Estado da Bahia e Evolução Crustal com Base no Diagrama de Evolução do Sr e Razões Iniciais  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Dissertação de Mestrado, Inst. de Geociências, USP, SP.
- STÄHLE, H. J.; RAITH, M.; HOERNES, S. & DELFS, R., (1987), Element mobility during incipient granulite formation at Kabbaldurga, Southern India. *Journ. Petrol.*, **28**: 803-834.
- WASSERBURG, G. J.; JACOBSEN, S. B.; DEPAOLO, D. J.; McCULLOTH, M. T. & WEN, T., (1981), Precise determination of Sm-Nd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in Standard solutions. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **45**: 2311-2323.
- WILSON, N., (1987), Combined Sm-Nd, Pb/Pb and Rb/Sr geochronology and isotope geochemistry in polymetamorphic Precambrian terrains, examples from Bahia, Brazil and Channel Island, U.K. – Unpublished Master Thesis, Oxford. U.K.