

METODOLOGIA Sm/Nd NO IG-USP: TESTES E RESULTADOS PRELIMINARES

K.Kawashita, K.Sato, M.Diaz, C.C.G.Tassinari

INTRODUÇÃO

Embora a metodologia geocronológica Sm/Nd não possa ser considerada tão útil e de mesma amplitude, em termos de idade, como as tradicionais (U/Pb, Rb/Sr e mesmo K/Ar), ela encerra algumas potencialidades e particularidades que estas últimas não proporcionam. Por exemplo, dentre os pares geocronológicos citados, o Sm/Nd é o único em que ambos os elementos têm as mesmas propriedades químicas, mostrando-se, de certa forma, imune às transformações ou alterações incipientes e mesmo a metamorfismo de baixo grau. Ademais, constitui-se na única alternativa viável para datação de rochas ou minerais ultramáficos, não invalidando também a sua utilização em outros tipos de rochas. Esses fatos têm tornado a técnica de particular importância nos estudos de processos evolutivos da crosta continental mediante a utilização do ^{143}Nd , mais precisamente a razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, como um excelente traçador nos mais diversos tipos de rochas, inclusive nas de natureza sedimentar.

Apesar do seu emprego nos materiais terrestres ter-se iniciado já em meados da década de 70, envolve algumas dificuldades analíticas e também alguns pré-requisitos indispensáveis que poucos laboratórios conhecidos como de geocronologia têm condições de implementá-la. No Brasil, particularmente no Centro de Pesquisa Geocronológicas (CPGeo) do IGc/USP, as condições para a introdução rotineira da técnica começou sob a égide do PADCT ao criar condições para a aquisição de um moderno espectrômetro automatizado e de coletor múltiplo e, também, graças à FAPESP e ao Programa USP/BID - Formação de Recursos Humanos, por terem propiciado, respectivamente, recursos adicionais para os laboratórios químicos e intercâmbio de pesquisadores. Entre os pesquisadores situam-se: Dr. Gunter Lugmair do "Scripps Institute of Oceanography", La Jolla, EUA; Dr. Riccardo Petrini do "Istituto di Geocronologia e Geochimica Isotopica", Pisa, Itália e Dr. Philippe Vidal da "Université Blaise Pascal", Clermont Ferrand, França a quem agradecemos pelas inestimáveis colaborações visando à implantação da metodologia Sm/Nd entre nós.

PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS ADOTADOS

Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

442.

Congresso Brasileiro de Geoquímica, 3 ; congresso de geoquímica dos países de língua Portuguesa, 1, 1993, São Paulo.
Resumos, v.2.

PROCEDIMENTO QUÍMICO

Tal qual em outras metodologias geocronológicas, as análises isotópicas dos dois elementos devem ser procedidas após uma cuidadosa separação química. O samário e o neodímio além de serem poliisotópicos (sete isótopos cada um) e terem três nuclídeos de mesma massa (144, 148 e 150), o que acarreta interferências isobáricas já entre si, ainda têm as mesmas propriedades químicas, tornando problemática a sua separação por cromatografia simples. Todas as três técnicas mais conhecidas de separação envolvem necessariamente duas eluições cromatográficas, além das etapas prévias similares a de outras metodologias como, por exemplo, U/Pb. Esta inclui digestão química, adição de traçadores e solubilizações efetuadas sob ambiente classe 100 ($<= 100$ partículas/pé cúbico), além do emprego de reagentes supra puros, geralmente purificados no próprio laboratório. No CPGeo, 100 a 150 mg de amostra são atacadas em recipiente de Savilex de 15,0 ml de capacidade, utilizando uma solução de HF e HNO₃, na proporção de 2:1, ambos destilados pela conhecida técnica do método de 2 garrafas de teflon (GTF). Após ultra-som e secagem, a amostra é dissolvida com HCl 6,2N (2DQZ). Após a aliquotagem, o traçador combinado de Sm/Nd é adicionado. A secagem da solução é realizada em evaporador especial, confeccionado em teflon, cujo aquecimento é feito através de lâmpada infravermelha de 250 watts. A exaustão dos vapores é forçada com o auxílio de jato contínuo de ar puro filtrado, através de filtro Millipore tipo FG<P-047.00, em que partículas de diâmetro menor que 2μ são retidas.

A etapa seguinte consiste na separação do samário do neodímio em que as diferenças mais marcantes nas três técnicas usuais estão na segunda etapa de separação cromatográfica. Na primeira etapa, em que as terras raras são separadas de outros grupos químicos como os alcalinos, alcalino-terrosos, metais de transição etc., utilizam-se colunas de quartzo de 0,5 cm de diâmetro interno por 18 cm de altura, com resina catiônica (forma RH⁺) AG-50W-X8 (200 - 400 mesh). Nessa eluição, em geral, procede-se a separação clássica de Rb do Sr com o auxílio de HCl 2,5N. O elemento Rb é recolhido na fração entre 12 e 16 ml, enquanto o Sr na fração 19 e 26 ml. O grupo das terras raras é separado a seguir empregando-se HCl 6,2 N (2DQZ). É coletado, utilizando-se 7 mililitros desse ácido, após 6 ml de eluição suplementar.

A técnica mais limpa e refinada para a segunda etapa é a clássica cromatografia de troca iônica aprimorada pelo Dr. G.Lugmair em La Jolla, California (Lugmair et al., 1975). A coluna utilizada de quartzo apresenta 0,2 cm de diâmetro interno e altura de 20 cm, sendo preenchida com resina catiônica AG-50W-X8 na forma NH₄⁺. Como eluente recorre-se ao ácido alfa-hidroxi-isobutírico, neutralizado até pH 4,5 com NH₄OH, conhecido abreviadamente como alfa-HIBA, que requer uma purificação prévia mediante recristalização. O elemento samário aparece primeiramente e bem destacado do neodímio, que, por sua vez, vem logo após o praseodímio.

Essa técnica, embora a mais refinada, conforme dito anteriormente, requer o controle de $\pm 1^{\circ}\text{C}$ na temperatura ambiente, sob pena de as calibrações tornarem-se inválidas.

A segunda técnica de separação dos elementos Sm e Nd, por cromatografia líquida-líquida e imune a esse problema, portanto mais difundida em vários laboratórios Sm/Nd, é aquela desenvolvida na Universidade de Paris pela equipe do Dr. J.C. Allègre e que se acha descrita no trabalho de Richard et al.(1973). É baseada no poder de separação dos elementos terras raras, em fase inorgânica, com uma fase orgânica em que o ácido di-2-etiletil-fosfórico (HDEHP) é impregnado superficialmente em pó de teflon (Voltalef) de granulação de ordem de 200 mesh. No nosso caso, esse pó é disposto numa coluna de quartzo com 0,5 cm de diâmetro interno e cerca de 10 cm de altura. Nessa técnica, o neodímio é eluído com HCl 0,26N e recolhido na fração entre 125 a 155 minutos,

enquanto o samário é recolhido na fração entre 75 e 105 minutos, após o início da eluição com HCl 0,55N.

Uma terceira técnica, a que se faz apenas menção, tendo em vista que foi empregada apenas no início da implantação da metodologia no CPGeo, e que foi de uso corrente nos laboratórios da Universidade Blaise Pascal em Clermont-Ferrant, utiliza 2 soluções mistas: metanol (75%), ácido acético 8M (10%), ácido nítrico (10 e 5%) e H₂O (5 e 10%), para a eluição fracional dos lantanídeos.

As calibrações das colunas são efetuadas rotineiramente no CPGeo mediante a utilização de indicador químico conhecido como negro de Eriocromo T, o qual em meio neutro apresenta uma coloração avermelhada na presença do grupo de terras raras. Essas calibrações podem também ser realizadas com o auxílio de traçadores radioativos artificiais detectando-se a radiação γ , conforme descrito em Diaz et al. (1987).

ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A disponibilidade de um espectrômetro com cinco coletores como o VG-354 propicia várias alternativas para a obtenção de análises isotópicas bastante precisas dos elementos neodímio e samário. Na metodologia geocronológica Sm/Nd, interessam, em particular, medidas precisas da razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ corrigida para efeitos de fracionamento isotópico que ocorre durante a termoionização. À semelhança da maioria dos laboratórios do mundo, os efeitos de fracionamento nessa razão foram corrigidos tornando-se 50% do fracionamento observado na razão $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ e admitindo como sendo de 0,7219 a razão verdadeira (O'Nions et al., 1977).

Entre as várias alternativas estudadas na análise do elemento neodímio podem ser citadas:

- a) coletor simples, filamento triplo (Ta, Re, Ta) e forma metálica ($\text{H}_3\text{PO}_4 < 0,1\text{N}$);
- b) coletor simples, filamento simples (Re) e forma de óxido (HNO_3);
- c) coletor triplo (estático/dinâmico), filamento triplo (Ta, Re, Ta) e forma metálica ($\text{H}_3\text{PO}_4 < 0,1\text{N}$);
- d) coletor múltiplo (estático), filamentos simples e triplo, forma metálica.

A técnica de deposição é de fundamental importância, da mesma forma que a natureza e a configuração dos filamentos. No CPGeo, a deposição é feita rotineiramente num dos filamentos laterais de tântalo, tomando-se neodímio com H_3PO_4 de normalidade menor do que 0,1N e secando-o ao ar livre mediante uma corrente inferior a 1,6 A, sem que ocorra oxidação.

O elemento samário pode ser analisado na forma metálica utilizando-se filamento simples de tântalo e depositado com ácido fosfórico 0,25N. Alguns laboratórios empregam filamentos simples de rênio, depositando samário sobre fina camada de cloreto de tântalo ou óxido de tântalo. Tanto num caso como no outro conseguem-se dezenas de razões isotópicas cuja precisão é melhor do que 0,1%, bastante adequada, pois, no presente caso, o que mais interessa é a determinação do ^{147}Sm por diluição isotópica para a posterior obtenção da razão $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$.

RESULTADOS OBTIDOS

Sabendo ser da maior importância a obtenção de razões $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ bastante precisas, bem como a reprodutibilidade das mesmas, os esforços iniciais foram concentrados na análise de dois padrões interlaboratórios disponíveis em São Paulo: solução standard de neodímio de La Jolla e basalto BCR-1(USGS).

Na Tabela 1, acham-se resumidos todos os resultados obtidos segundo três das quatro alternativas citadas anteriormente. Apesar da relativa dispersão observada nas análises, as médias finais para o padrão La Jolla estão totalmente concordantes dentro do erro experimental. O erro interno médio das análises, utilizando coletor simples e com mínimo de 100 razões em todos eles, foi de 0,004%, enquanto que, com coletor triplo conjugado com modo dinâmico/estático de análise, obteve-se 0,003%.

Com ressalva para análise como óxido, usando coletor simples, com o qual não foram feitas comparações em razão do baixo número de análises (somente três), as análises valendo-se do coletor triplo apareceram ser mais precisas. Tem como desvantagem requerer cerca de 30% a mais em tempo do que exigida para o sistema só estático, em vista do fato de envolver quatro "jumpings" em que em cada um deles envolve quatro isótopos ou massas distintas em cada coletor. Esse sistema dinâmico ("jumping"), combinado com leitura simultânea (sistema estático), tem a grande vantagem de eliminar os efeitos devido a ganhos e transmitâncias iônicas distintas para cada um dos detetores (canais). Por essas razões, tem-se preferido o emprego do método simples de coleção múltipla ou simultânea de íons. A única interferência maléfica provém do ^{144}Sm , o que pode ser denunciado, no nosso caso, durante o terceiro "jumping", quando a sua presença pode ser estimada de forma aproximada a partir da leitura do ^{147}Sm (coletor H2). Embora o samário "queime" um pouco mais facilmente que o neodímio, a sua presença pode interferir muitas vezes de forma não desprezível durante toda a análise isotópica. Outro elemento interferente na análise do neodímio é o cério. Sua presença, que pode ser muito mais persistente que a do samário, interfere apenas no ^{142}Nd que, no caso do CPGeo, não é utilizada nos cálculos para a obtenção da razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, normalizada para efeito de fracionamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DIAZ, M. et al. (1987) 1º Congr.Bras.Geoq., Porto Alegre, RS, Anais, 2:275-290.
- LUGMAIR, G. et al. (1975) Earth Planet.Sci.Lett., 27, p.79/Proc 6th Lunar Sci.Conf., p.1419-1429.
- O'NIONS, R.K. et al. (1977) Earth Planet.Sci.Lett., 34:13-22.
- RICHARD, P.N. et al. (1973) Earth Planet.Sci.Lett., 31:269-278.
- WASSERBURG, G.J. et al. (1981) Geochim.Cosmochim.Acta, 45:2311-2323.

Tabela 1 - Análises isotópicas em padrão La Jolla e BCR-1(USGS).

Solução standard La Jolla	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	Nº.de Análises	Média	1 Sigma
Monocoletor; f. metal (CPGeo)	0,511798-0,511899	22	0,511850	0,000029
Monocoletor; f. óxido (CPGeo)	0,511842-0,511861	3	0,511849	0,000005
Col. triplo; f. metal (CPGeo)	0,511814-0,511879	14	0,511847	0,000022
Monocoletor; f. óxido(La Jolla ¹)	-	-	0,511848	0,000004
Basalto BCR-1 (USGS)				
Monocoletor; f. óxido (CPGeo)	0,512640-0,512697	4	0,512662	0,000027
Monocoletor; f. óxido (Caltech ²)	0,512637-0,512641	3	0,512639	0,000020

¹Gunter, L. (informação verbal)

²Wasserburg G.J. et al.(1981)