

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**METODOLOGIA SAMÁRIO/NEODÍMIO: UMA
ABORDAGEM ANALÍTICA SIMPLIFICADA E ALGUNS
EXEMPLOS APLICATIVOS**

ANELISE LOSANGELA BERTOTTI

**ORIENTADOR: PROF. DR. FARID CHEMALE JR.
CO-ORIENTADOR: PROF. DR. KOJI KAWASHITA**

**COMISSÃO EXAMINADORA: Prof. Dr. Candido Augusto Veloso Moura
Profa. Dra. Carla Cristine Porcher
Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição**

**Dissertação apresentada como requisito
para obtenção do Título de Mestre em
Geociências.**

Porto Alegre - 2005

À minha mãe Giselda, pelo amor e ensinamentos que tem me proporcionado.

Ao meu companheiro Valdonei, pelo amor e apoio.

E à pequena Luiza que é a razão de ser de nossa vida!

Agradecimentos

Ao CNPq, pelo financiamento do curso, e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade oferecida através da utilização dos equipamentos do Laboratório de Geologia Isotópica.

Ao orientador Prof. Dr. Farid Chemale Jr., pelo incentivo e apoio proporcionado em todas etapas do trabalho, e principalmente pela confiança e oportunidade pelo privilégio de trabalhar no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Ao incansável Prof. Dr. Koji Kawashita, pelo seu exemplo e dedicação como mestre, pesquisador e amigo, e principalmente pelo auxílio nas análises espectrométricas e tratamento dos dados na correção dos resultados obtidos nos cálculos, cuja contribuição foi decisiva para a conclusão do trabalho neste formato.

Aos colegas e amigos Dr. Edinei Koester e Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição, pelo estímulo e auxílio nos momentos de dúvidas e de problemas na preparação e nas análises das amostras.

Aos professores Dra. Carla C. Porcher, Dra. Ruth Hinrichs, Dr. José Carlos Frantz e Dr. Marcus Remus, pela atenção e ensinamentos nas disciplinas do PPGEQ.

A todos colegas do laboratório, Márcia, Fabrício, Sandra, Pablo, Baitelli, Dussin, Fernanda, Guilherme, Janaína e Lucy, pela ajuda e pelo diálogo no convívio diário e em especial a grande amiga Gisela.

Resumo

O presente trabalho discorre sobre o desenvolvimento de uma nova técnica para análise isotópica de Sm-Nd com uso de um traçador combinado de $\text{Nd}^{145}/\text{Sm}^{149}$ e de somente a coluna primária, que envolve apenas razões que não requerem correção por interferência isobárica. O trabalho divide-se em duas partes: (i) na primeira parte está apresentado um breve histórico da aplicação da metodologia Sm/Nd e a sua prática rotineira nos laboratórios de geocronologia; (ii) na segunda parte, a nova metodologia Sm/Nd proposta envolvendo calibrações de um traçador combinado de Nd^{145} e Sm^{149} e os resultados obtidos nas análises de 3 amostras pré-selecionadas, incluindo uma amostra de referência (BHVO-2) e um teste da validade da técnica de se traçar uma amostra em alíquota. A razão $\text{Sm}^{147}/\text{Sm}^{149}$ e as razões de Nd ($\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{145}$, $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{146}$ e $\text{Nd}^{145}/\text{Nd}^{146}$) nas amostras foram analisadas simultaneamente utilizando um arranjo triplo de filamento (Ta, Re, Ta). A presença de outros ETR não interferiu na eficiência de ionização, sendo as emissões do Sm e do Nd praticamente simultâneas. Esse fato implica que para corrigir o fracionamento observado na razão $\text{Sm}^{147}/\text{Sm}^{149}$ pode ser usada a razão $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{146} = 0,7101232$. A correção de fracionamento, como é empregado no método convencional, reduz os erros nos cálculos das concentrações de Sm e Nd. A razão $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144}$ normalizada, necessária para idades modelo ou isócrona, é derivada da multiplicação da razão $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{145}$ obtida na amostra natural normalizada para $\text{Nd}^{145}/\text{Nd}^{146} = 0,482620$ por um fator constante de 0,348404. Esse valor de normalização estabelecido é baseado em 45 análises independentes em duas amostras de referência laboratorial (SPEX e Johnson Matthey) obtidas no modo dinâmico de análise utilizando um espectrômetro de massa da VG Sector equipado com 9 coletores. A razão $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144}$ calculada e a idade modelo T_{DM} são plenamente concordantes quando comparadas aos valores obtidos pelo método convencional. Algumas restrições podem surgir quando os valores de Sm e Nd obtidos nas alíquotas forem comparados com os resultados obtidos da amostra total. Pequenas discrepâncias, provavelmente atribuíveis à não homogeneização da solução final, podem ser irrelevantes, uma vez que as razões $\text{Sm}^{147}/\text{Nd}^{144}$ e $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144}$ derivada estão dentro dos erros experimentais (2σ). Para laboratórios de geocronologia com um espectrômetro de massa equipado com pelo menos 5 coletores e com o método Rb/Sr implementado, a nova metodologia proposta para o método Sm/Nd constitui-se em uma alternativa de aplicação quase imediata, desde que a solução de traçador combinado Nd^{145} e Sm^{149} esteja bem calibrada e a coluna de resina catiônica tenha resolução adequada para eficiente separação dos elementos terras raras.

Abstract

This work describes a new analytical method for Sm/Nd using mixed $^{145}\text{Nd}/^{149}\text{Sm}$ tracer and just primary Rb-Sr cationic column that does not require isobaric corrections. This work is divided into two parts, as follow: in the first part is reported briefly the history of the Sm/Nd methodology and common analytical procedure in most of the geochronology laboratories, while in the second one is described the new technique involving calibration of the mixed $^{149}\text{Sm}/^{145}\text{Nd}$ spike solution and the results obtained from 3 pre-selected samples, including one reference sample (BHVO-2), and a test to evaluate the validity of spiking aliquots. The $^{147}\text{Sm}/^{149}\text{Sm}$ and Nd ratios ($^{143}\text{Nd}/^{145}\text{Nd}$, $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ and $^{145}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$) on spiked samples or aliquots were run simultaneously using triple (Ta, Re, Ta) filament arrangement. The presence of other REE does not influence the ionization efficiencies and Sm and Nd ratios are almost simultaneously analyzed. This fact implies that the usual fractionation observed on $^{147}\text{Sm}/^{149}\text{Sm}$ ratio can be fairly normalized using $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd} = 0.7101232$. This approach for fractionation correction, as commonly used in the conventional method, reduces the calculated errors in Sm and Nd concentrations. The $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ normalized ratio, required for model ages or isochron plot is derived from $^{143}\text{Nd}/^{145}\text{Nd}$ (normalized to $^{145}\text{Nd}/^{146}\text{Nd} = 0.482620$ obtained on unspiked aliquot) times a constant factor of 0.348404. These normalized values were established basing on 45 independent runs in two laboratory reference samples (SPEX and Johnson Matthey standard) and obtained in dynamic mode of analysis using a VG Sector mass spectrometer equipped with 9 collectors. The calculated $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and the respective T_{DM} model ages are in close agreement and concordat, when compared with the conventional data. Some restrictions could be arisen when the Sm and Nd contents obtained on aliquots are compared with the results obtained on total samples. The small discrepancies, probably attributable to sample solution, should be irrelevant, since the $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ and derived $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios are concordant within experimental errors (2σ). For geochronology laboratories equipped with a 5 collector mass spectrometers and where the Rb/Sr method is in routine use, the new proposed technique for Sm/Nd method could be established almost immediately, since the mixed $^{149}\text{Sm}/^{145}\text{Nd}$ spike solution is well calibrate and there is an adequate cationic exchange resin columns for efficient rare earth elements separation.

Sumário

Dedicatória	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract	v
Lista de Tabelas	viii
Lista de Figuras	viii
Parte I	
1 Introdução	10
1.1 Apresentação do Problema.....	11
1.2 Objetivo.....	13
1.3 Motivação e Proposta.....	13
2 O Método Sm/Nd	15
2.1 Sistema Isotópico Sm/Nd.....	16
2.2 Evolução Isotópica e Idades Modelo.....	18
2.2.1 Idades Isocrônicas em Rocha Total e em Minerais.....	18
2.2.2 Evolução Isotópica do Nd.....	20
2.2.2.1 Cálculo das Idades Modelos.....	24
2.2.2.1.1 Idade Modelo CHUR (T_{CHUR}).....	25
2.2.2.1.2 Idade Modelo de Manto Empobrecido (T_{DM}).....	25
2.3 Aplicações da Metodologia Sm/Nd.....	27
3 Espectrometria de massas	31
3.1 Medidas das Razões Isotópicas.....	33
3.1.1 Técnica de Diluição Isotópica.....	39
3.1.2 Correção por Fracionamento.....	41
3.2 Cálculos por Diluição Isotópica.....	43
3.2.1 Cálculo da Concentração do Nd e do Sm.....	43
3.2.2 Erro na Determinação de Nd por Diluição Isotópica.....	46
3.3 Procedimentos Analíticos do LGI-UFRGS.....	48
3.3.1 Dosagens de Traçador nas Amostras.....	48

3.3.2 Ataque Químico.....	49
3.3.3 Separação dos Elementos Sm e Nd.....	51
3.3.4 Deposição das Amostras.....	53
Parte II	
4 Metodologia Sm-Nd com Traçador de Nd¹⁴⁵	56
4.1 Fundamentos da Metodologia com o Traçador de Nd ¹⁴⁵	57
4.2 Preparação do Traçador de Nd ¹⁴⁵	63
4.2.1 Erros Devidos ao Nd ¹⁴⁵ e ao Z.....	66
4.3 Interferência Isobárica entre os Elementos Terras Raras.....	70
5 Resultados da Metodologia com Nd¹⁴⁵ como Traçador	73
5.1 Metodologia de Trabalho.....	74
5.2 Condições de Análise para as Amostras.....	75
5.3 Resultados das Amostras.....	78
5.3.1 Resultados das Amostras sem Aliquotagem.....	78
5.3.2 Resultados das Amostras em Alíquotas.....	79
6 Discussão dos Resultados	82
7 Considerações e Conclusões Finais	86
Referências Bibliográficas	91
Anexos	96

Lista de Tabelas

- TABELA 2.1: Os isótopos de Nd e Sm com suas respectivas abundâncias isotópicas.
- TABELA 3.1: A média do *gain calibration* de cada ano entre 1998 e 2004.
- TABELA 3.2: Resultados obtidos com o Nd Spex e com o Johnson Matthey no LGI-UFRGS.
- TABELA 3.3: Dados utilizados para os cálculos da concentração de Nd e Sm das amostras no LGI-UFRGS.
- TABELA 3.4: Concentrações médias de Sm e Nd e quantidades de traçador combinado (RS-1A) em diferentes materiais.
- TABELA 4.1: Exemplos da análise da solução de calibração *shelf* 2A normalizada para $Nd^{145}/Nd^{146} = 0,48262$.
- TABELA 4.2: Exemplos da análise da solução de calibração *shelf* 2A normalizada para $Nd^{143}/Nd^{146} = 0,7101232$.
- TABELA 4.3: Composição isotópica e as razões isotópicas do traçador relativas à massa 145.
- TABELA 4.4: Dados utilizados para os cálculos da concentração de Nd e Sm das amostras utilizadas neste trabalho.
- TABELA 4.5: Resultados das concentrações dos traçadores RS-6 e RS-7.
- TABELA 4.6: Razões aceitáveis $(Nd^{146}/Nd^{145})_m$ e $(Sm^{147}/Sm^{149})_m$ para diferentes tipos de rocha e minerais.
- TABELA 4.7: Elementos e óxidos interferentes nas massas dos ETR's de interesse.
- TABELA 5.1: Dados das amostras obtidos no LGI- UFRGS traçadas com RS-1A.
- TABELA 5.2: Resultados das concentrações de Sm e Nd, razões Sm^{147}/Nd^{144} e erro, desvio padrão da média em ppm das análises, $\epsilon_{Nd(0)}$ e idade modelo T_{DM} das amostras com o traçador RS-6.
- TABELA 5.3: Resultados das concentrações de Sm e Nd, razões Sm^{147}/Nd^{144} e erro, razões Nd^{143}/Nd^{144} e erro, $\epsilon_{Nd(0)}$ e idade modelo T_{DM} das amostras com o traçador RS-1A e com o traçador RS-6 em alíquotas.
- TABELA 6.1: Síntese dos resultados analíticos obtidos neste trabalho.

Lista de Figuras

- FIGURA 2.1: Diagrama isocrônico Sm/Nd.
- FIGURA 2.2: Evolução da razão Nd^{143}/Nd^{144} para CHUR e Planeta Terra desde 4,6 Ga.
- FIGURA 2.3: Curva de evolução condrítica e de materiais derivados em T_1 por fusão parcial em termos de ϵ_{Nd} .
- FIGURA 2.4: Curva de evolução planetária (CHUR) e manto empobrecido.
- FIGURA 3.1: Esquema simplificado de um espectrômetro de massa.
- FIGURA 3.2: Espectrômetro de massas VG Sector 54 do LGI-UFRGS.
- FIGURA 3.3: Faixa aceitável de traçador para as amostras em função da razão $(Nd^{144}/Nd^{150})_m$ para cálculos do LGI-UFRGS.
- FIGURA 3.4: Colunas catiônicas e de "pó de teflon" do LGI-UFRGS.
- FIGURA 3.5: Diferentes tipos de arranjos dos filamentos.
- FIGURA 4.1: Esquema simplificado do procedimento para preparação da amostra para a metodologia com traçador isotópico de Nd^{145} .
- FIGURA 4.2: Faixa aceitável de traçador para razões $(Nd^{146}/Nd^{145})_m$ em misturas em que o traçador é Nd^{145} com cerca de 92% de pureza.
- FIGURA 4.3: Faixa aceitável de traçador para as razões $(Sm^{149}/Sm^{147})_m$ em misturas em que o traçador é o Sm^{149} com cerca de 98% de pureza.

PARTE I

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1. Introdução

1.1 Apresentação do Problema

A Geocronologia, como parte integrante da Geologia Nuclear, é uma ferramenta indispensável aos geólogos e a todos que se interessam pela geociência. A finalidade da Geocronologia é a obtenção da idade de um evento geológico ou formação de um mineral ou rocha, através dos produtos intermediários ou finais resultantes de um determinado radionuclídeo de meia vida compatível com o evento. É possível obter-se ainda valiosas informações sobre a origem e evolução de segmentos da crosta e contribuições decisivas para problemas básicos como: deriva continental, petrogênese, tectônica de placas e origem e história evolutiva da Terra e dos demais corpos celestes.

Nessa perspectiva, destaca-se que existem vários métodos geocronológicos, como por exemplo, o método Rb/Sr, Sm/Nd, U/Pb, Re/Os, Lu/Hf, entre outros. Dentre esses, ressalta-se o método Sm/Nd. A metodologia clássica Samário/Neodímio (Sm/Nd) é provavelmente uma das mais utilizadas para fins geocronológicos e também petrogenéticos e que requer determinação precisa da razão Nd^{143}/Nd^{144} e também da razão Sm^{147}/Nd^{144} . Como o isótopo Nd^{144} de referência é isóbaro de Sm^{144} , a razão Nd^{143}/Nd^{144} é obtida pela clássica espectrometria termoiônica em amostra isenta de Sm. Para isso, o Nd e o Sm

devem ser separados utilizando dois tipos de colunas cromatográficas, tornando uma metodologia bastante tediosa.

Na época, em que a maioria dos métodos geocronológicos foi desenvolvida, os espectrômetros eram todos de coletor simples, baixa transmitância iônica, resolução insuficiente e sem os modernos recursos de aquisição e tratamento dos dados isotópicos, via computador. Especificamente, na metodologia Sm/Nd seria natural efetuar-se uma cuidadosa separação química desses dois elementos, como é habitual até hoje. Dessa forma, vê-se a importância em repensar a metodologia clássica de Sm/Nd.

Por outro lado, gostar-se-ia de salientar que, a nova ordem planetária, que está se configurando desde o final do século XX e início do século XXI, sustenta-se no desenvolvimento da ciência, da tecnologia. Esse cenário, marcado principalmente, pela mundialização da cultura, das informações e do capital, derruba fronteiras e tabus, subverte o tempo e o espaço do homem contemporâneo, aproximando os povos e alterando as maneiras de pensar e trabalhar. Há uma nova concepção de homem e sociedade que se está construindo, uma nova cultura. Assim, a área da geologia, inevitavelmente também é determinada/influenciada por este contexto histórico-cultural que está se configurando. Diante disso, torna-se evidente a atenção aos novos rumos a serem perseguidos a partir das inovações tecnológicas e a necessidade de os pesquisadores também se integrar nesse contexto. Por este motivo, destaca-se a importância do desenvolvimento de uma nova metodologia Sm/Nd.

Diante da problemática colocada, várias questões instigantes conduzem à reflexão: como inovar esse procedimento metodológico? Existe a possibilidade em desenvolver um outro procedimento mais eficaz? Enfim, é possível superar a metodologia clássica de Sm/Nd a favor de uma metodologia mais eficaz, menos onerosa e mais ágil?

1.2 Objetivo

O objetivo desta dissertação é de superar a metodologia clássica Sm/Nd a favor de uma metodologia mais eficaz, menos onerosa e mais ágil. Para tanto, esta investigação propõe-se a desenvolver uma nova metodologia Sm/Nd utilizando-se um traçador isotópico de ^{145}Nd , a partir de uma técnica inovadora que venha de encontro com as intenções desejadas.

1.3 Motivação e Proposta

A metodologia clássica Samário/Neodímio (Sm/Nd), desenvolvida a partir do início da década de 1970, por exemplo, requer determinações precisas das razões $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144}$ e $\text{Sm}^{147}/\text{Nd}^{144}$. Para se livrar de interferências isobáricas e com isso conseguir determinações mais precisas destas razões, Nd e Sm devidamente traçados com o traçador isotópico (*spike*) de Nd^{150} e Sm^{149} , devem ser separados utilizando colunas cromatográficas que são de dois tipos nesta metodologia. Na primeira coluna, ou seja, na coluna catiônica, são separados os elementos terras raras (ETR's) de todos os ânions e cátions monovalentes e bivalentes. Na segunda coluna, a de pó de teflon, o Sm é separado do Nd. Após a passagem e separação dos dois elementos, as suas razões isotópicas são medidas independentemente no espectrômetro de massa. Mediante a técnica de diluição isotópica (DI) são calculadas diversas razões isotópicas, entre elas as razões $\text{Sm}^{147}/\text{Nd}^{144}$. A razão $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144}$,

importante em estudos petrológicos, pode ser determinada em uma amostra não traçada ou calculada a partir de amostra traçada.

No presente trabalho, propõe-se uma técnica analítica que utiliza como traçador isotópico o Nd^{145} , onde as razões isotópicas necessárias para cálculo de idade modelo T_{DM} e/ou mesmo idades isocrônicas podem ser obtidas sem a “tediosa” separação de Sm e Nd pelas colunas de pó de teflon. Evidentemente, envolve-se apenas razões isotópicas que não requeiram correção por interferência isobárica, podendo dessa forma analisar simultaneamente Nd e Sm no espectrômetro de massa.

As aplicações desta nova abordagem são centradas em amostras já analisadas com a metodologia clássica, além de análises em amostras de referência interna ou interlaboratorial como o padrão internacional BHVO-2.

À exequibilidade da proposta acima, uma técnica analítica mais simples, deve propiciar menores custos e maior rapidez nas análises. Como relevante cabe destacar que o método Sm/Nd é provavelmente um dos mais utilizados para fins geocronológicos e também petrogenéticos. A simplificação da metodologia, ou seja, a utilização somente das colunas catiônicas nos procedimentos analíticos, é de significativo interesse para todos os laboratórios que contam com esta tradicional metodologia de separação.

Capítulo 2

MÉTODO Sm/Nd

2. O Método Sm/Nd

O desenvolvimento do método Sm/Nd em materiais terrestres iniciou-se na década de 70, a partir de estudos em meteoritos e rochas lunares. O método Sm/Nd é especialmente apropriado para determinação de idades de rochas básicas e ultrabásicas e mostra-se como uma importante ferramenta para os estudos de evolução crustal.

Em termos gerais, o método Sm/Nd é mais apropriado para datar rochas máfica-ultramáficas, enquanto que o Rb/Sr produz resultados melhores em rochas mais diferenciadas, ou seja, nas intermediárias e ácidas. No entanto, o sistema Sm/Nd apresenta melhores resultados quando utilizado para estudos da evolução do manto e da crosta.

2.1 Sistema Isotópico Sm/Nd

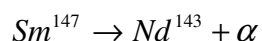
O Sm e o Nd são dois elementos do Grupo dos Elementos Terras Raras (ETR's) ou Lantanídeos, com raios iônicos bastante próximos (0,96 e 1,0 Å), e com mesma valência, o que os tornam praticamente elementos isoquímicos, diferindo completamente dos outros sistemas isotópicos, como o sistema Rb/Sr por exemplo, em que os elementos possuem ciclos geoquímicos distintos.

Os ETR's têm uma forte densidade de carga (3+) e números atômicos elevados (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, pode ocorrer uma redistribuição do Sm e Nd entre as fases minerais neoformadas, durante um processo de recristalização metamórfica, em especial em fácies metamórfico de alto grau.

Assim, o Sm e o Nd apresentam uma mobilidade geoquímica baixa e elevada estabilidade química, os credenciando como um dos melhores traçadores isotópicos em materiais geológicos, mesmo naqueles submetidos a processo de alteração ou metamorfismo (Sato *et al.*, 1995).

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. Em alguns casos, os ETR's são concentrados, como constituintes principais de alguns minerais acessórios de rochas graníticas, como por exemplo, alanitas, monazitas, xenotímio, columbita-tantalita, fluorita, sheelita e cassiterita. Quando o sistema rocha total é enriquecido nestes minerais acessórios, pode ocorrer um fracionamento de Sm e Nd como na diferenciação magmática, modificando substancialmente a razão Sm/Nd.

Tanto o neodímio como o samário, possuem 7 isótopos naturais. Entre os vários isótopos do elemento samário, o Sm^{147} decai para Nd^{143} emitindo uma partícula alfa (α) e tendo uma meia-vida de 106 Ga.



O fato de ter uma meia-vida desta magnitude, faz com que as variações na quantidade de Nd^{143} radiogênico formado a partir do isótopo pai Sm^{147} sejam bastante pequenas e daí,

o par Sm/Nd ter sido originalmente aplicado na datação de rochas extraterrestres e terrestres antigas, conforme vários exemplos citados em Kawashita e Torquato (1998).

Os isótopos de Sm e Nd com suas respectivas abundâncias isotópicas são apresentados na TAB. 2.1.

TABELA 2.1 – Os isótopos de Nd e Sm com suas respectivas abundâncias isotópicas.

Isótopos	Nd (%)	Sm (%)
142	27,09	-
143	12,14	-
144	23,83	3,16
145	8,29	-
146	17,26	-
147	-	15,07
148	5,74	11,27
149	-	13,84
150	5,63	7,47
152	-	26,63
154	-	22,53

2.2 Evolução Isotópica e Idades Modelo

2.2.1 Idades Isocrônicas em Rocha Total e em Minerais

O princípio das isócronas Sm/Nd é o mesmo utilizado para o Rb/Sr, ou seja, quando o sistema inicia-se em $T = 0$, todos os minerais da rocha têm a mesma razão Nd^{143}/Nd^{144} e diferentes razões Sm^{147}/Nd^{144} . Com o passar do tempo geológico, à medida que esta última razão decresce, a primeira aumenta em razão da acumulação de Nd^{143} radiogênico (FIG. 2.1). A idade é calculada a partir da equação abaixo:

$$\left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{144}} \right)_{hoje} = \left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{144}} \right)_{inicial} + \left(\frac{Sm^{147}}{Nd^{144}} \right)_{hoje} (e^{\lambda t} - 1) \quad (2.1)$$

onde t é o tempo e λ é a constante de decaimento de valor igual a $6,54 \times 10^{-12}$ anos⁻¹.

Pelo fato do Sm e o Nd possuírem comportamentos geoquímicos semelhantes não é fácil obter 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 composicionais significativas (ácidas, intermediárias e básicas) isto torna-se possível a obtenção de isócronas.

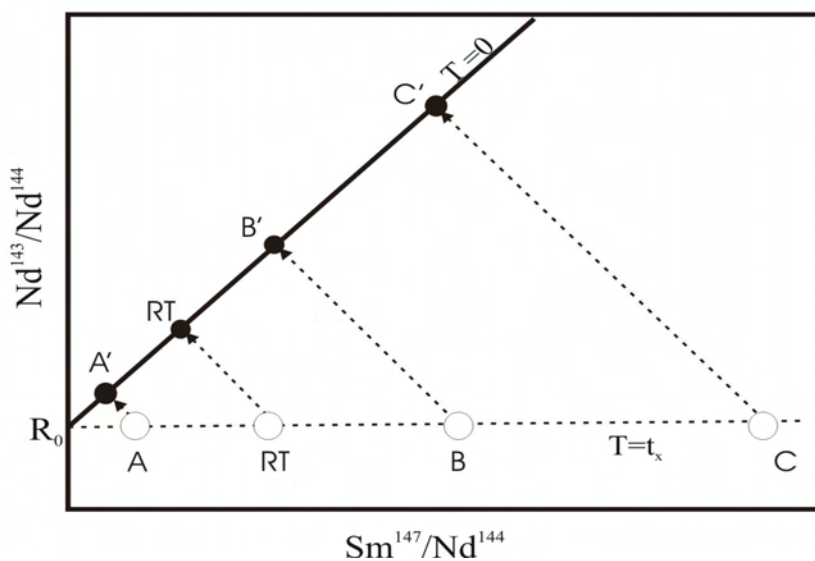


FIGURA 2.1 - Diagrama isocrônico Sm/Nd. No passado, isto é, há milhões de anos ou t_x anos, as amostras A, B e C apresentam composições isotópicas homogêneas (R_0). Com o decorrer do tempo, estas evoluíram segundo as retas AA', BB' e CC' com inclinações negativas posicionando-se, hoje ($T=0$), em A', B' e C' que se alinham com R_0 , cuja respectiva inclinação é proporcional à idade.

Isto quer dizer que, idades isocrônicas Sm-Nd em rocha total representam a época da cristalização ou metamorfismo. A vantagem em se aplicar o método Sm/Nd é que, como esses elementos são pouco móveis em escala de rocha total, o sistema dificilmente é perturbado por eventos superpostos. Tendo em vista que, as razões Sm/Nd são mais elevadas na maioria das rochas ultramáficas do manto em relação às da crosta continental,

pode-se datar estas rochas, a partir da separação de minerais e construção de isócronas internas.

Numa isócrona mineral é mais fácil de verificar a premissa da cogeneticidade das amostras, pois diferentes minerais de uma mesma rocha possuem razões Sm/Nd distintas. Em geral, são utilizados concentrados de granada, clinopiroxênio, anfibólio, plagioclásio, mica e ainda ser adicionado o ponto relativo à rocha total.

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 da granada.

A idade isocrônica em minerais deve ser interpretada como a época da cristalização da paragênese mineral datada. No caso de rochas ígneas, a idade obtida será a da cristalização magmática e, no caso das 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 o processo de recristalização metamórfica.

2.2.2 Evolução Isotópica do Nd

A evolução isotópica do Nd na Terra é assumida como sendo igual a dos meteoritos condríticos (CHUR). As razões isotópicas assumidas para $\text{Sm}^{147}/\text{Nd}^{144}$ e $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144}$ são respectivamente 0,1967 e 0,512638 (Jacobsen e Wasserburg 1984).

A curva de evolução condrítica (CHUR) ou da Terra como um todo seria a indicada na equação (2.2).

$$\left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{144}} \right)_t = 0,512638 - 0,1967(e^{\lambda t} - 1) \quad (2.2)$$

Estudos de basaltos oceânicos modernos e rochas graníticas antigas, indicam que muitas rochas ígneas são derivadas do manto, tendo razão Sm/Nd mais alta que da CHUR, portanto, mais enriquecidas em Nd¹⁴³ relativa à CHUR.

Na FIG. 2.2, aparece ilustrada a hipotética evolução isotópica para o planeta Terra desde a condensação a partir de uma nebulosa solar primordial há 4,6 Ga com razão inicial de 0,506609 até a atual razão presumida de 0,512638, tal qual nos condritos. Na mesma figura aparecem duas outras retas de evoluções independentes, decorrentes de uma hipotética diferenciação ocorrida em T₁ a partir de CHUR. O material diferenciado com razão Sm¹⁴⁷/Nd¹⁴⁴ menor que 0,1967 evoluiria de forma menos acentuada atingindo R_A, enquanto que outro de razão maior que 0,1967 atingindo o R_B, acima de 0,512638.

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. Essa diferenciação manto-crosta pode ocorrer através de processos de fusão parcial, cristalização fracionada ou ambos.

Um estudo em sistemas crosta-manto levou os pesquisadores a distinguir os tipos de materiais segundo um fator de fracionamento designado f_{Sm/Nd} relativo aos meteoritos condríticos (DePaolo, 1988).

$$f_{Sm/Nd} = \frac{\left(\frac{Sm^{147}}{Nd^{144}} \right)_{amostra} - \left(\frac{Sm^{147}}{Nd^{144}} \right)_{CHUR}}{\left(\frac{Sm^{147}}{Nd^{144}} \right)_{CHUR}} \quad (2.3)$$

Através da equação (2.3), pode-se deduzir que os materiais diferenciados com razão maior que 0,1967 terão f positivo (material mantélico), enquanto serão negativos os de razão menor que este valor médio admitido para os condritos (material crustal). Em outras palavras, dentro de um processo de fusão parcial o magma tem razão Sm/Nd sempre mais baixa do que a rocha fonte original. Por outro lado, as concentrações de Nd e de Sm geralmente são maiores no líquido em comparação a rocha original.

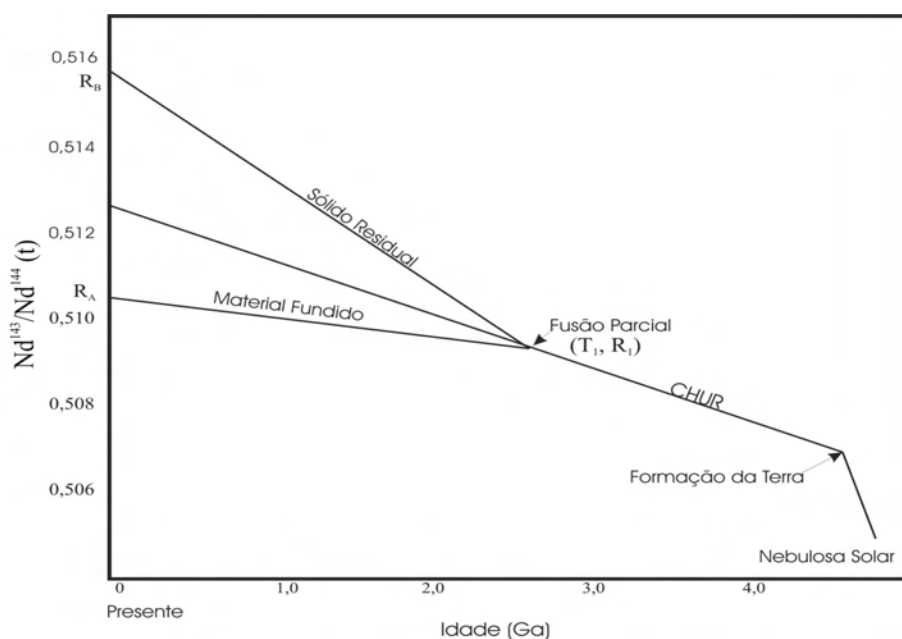


FIGURA 2.2 – Evolução da razão Nd^{143}/Nd^{144} para CHUR e Planeta Terra desde 4,6 Ga.

A metodologia Sm/Nd nos possibilita, além da determinação da idade, estabelecer um indicador petrogenético denominado de ϵ_{Nd} que é relativo a razão Nd^{143}/Nd^{144} comparada com a CHUR, que auxilia na identificação das fontes de magmas e de processos de formação de rochas e mineralizações.

$$\epsilon_{Nd} = \frac{\left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{144}} \right)_{amostra} - \left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{144}} \right)_{CHUR}}{\left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{144}} \right)_{CHUR}} \times 10^4 \quad (2.4)$$

O parâmetro ϵ_{Nd} consiste basicamente na comparação da razão Nd^{143}/Nd^{144} da amostra estudada para a época de sua formação ou de seu valor atual, com um reservatório condrítico uniforme padrão (CHUR), que seria representativo da Terra Global.

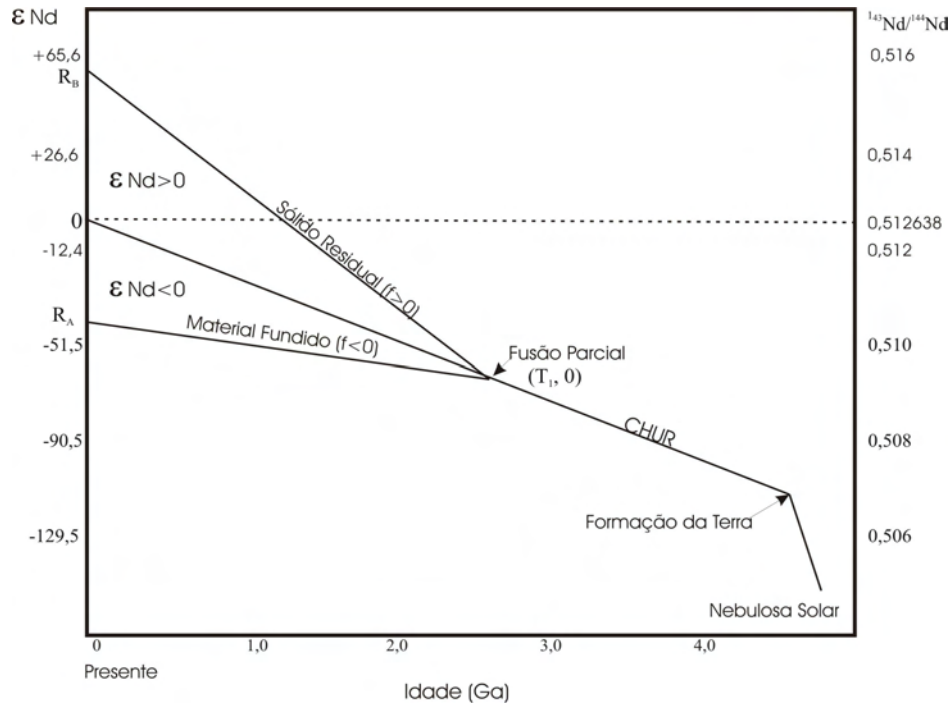


FIGURA 2.3 – Curva de evolução condrítica e de materiais derivados em T_1 por fusão parcial em termos de ϵ_{Nd} .

Se na época de cristalização da rocha seu magma progenitor tiver uma razão Nd^{143}/Nd^{144} mais elevada que o condrito, o ϵ_{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 Nd^{143}/Nd^{144} menor que a do condrito, o valor de ϵ_{Nd} é negativo e, portanto, a fonte destas rochas tinha uma razão Sm/Nd menor que o condrito, como é o caso dos magmas de origem crustal.

Portanto, quando o parâmetro ϵ_{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 ϵ_{Nd} indicar valores negativos, a fonte dos magmas é crustal.

2.2.2.1 Cálculo das Idades Modelo

Existem dois modelos plausíveis de evolução isotópica de Nd para o manto superior e materiais crustais: i) um baseado na evolução dos condritos (CHUR - *Chondritic Uniform Reservoir*), um modelo indiferenciado e uniforme, e o outro ii) que compõe 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. Permanece então, um manto residual enriquecido na razão Sm/Nd e empobrecido geoquimicamente em elementos litófilos de íons grandes. No primeiro caso, a idade modelo pode ser identificada como T_{CHUR} , enquanto no segundo caso como idade modelo T_{DM} . Além destas idades modelo, pode-se indicar uma terceira definida por O'Nions *et al.* (1983) como T_{CR} , em que se assume que a rocha teve uma residência crustal após sua derivação a partir de uma fonte mantélica.

2.2.2.1.1 Idade Modelo CHUR (T_{CHUR})

A idade modelo T_{CHUR} , proposta por De Paolo & Wasserburg (1976), assume que a rocha derivou-se do manto, considerando um reservatório uniforme e, onde a razão Sm/Nd seria da ordem de 0,31, ou seja a média de 6 meteoritos condríticos, além do meteorito Juvinas (Jacobsen & Wasserburg, 1980). Ao assumir tal hipótese, a idade modelo T_{CHUR} de derivação seria aquela do momento em que $\epsilon_{Nd}(t)$ seria nula, ou seja, a razão Nd^{143}/Nd^{144} da rocha era igual à dos condritos ou CHUR.

A expressão resultante assumindo esta hipótese para T_{CHUR} é a seguinte:

$$T_{CHUR} = \frac{1}{\lambda} \ln \left(1 + \frac{\left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{144}} \right)_{CHUR}^{hoje} - \left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{144}} \right)_{rocha}^{hoje}}{\left(\frac{Sm^{147}}{Nd^{144}} \right)_{CHUR}^{hoje} - \left(\frac{Sm^{147}}{Nd^{144}} \right)_{rocha}^{hoje}} \right) \quad (2.5)$$

A idade modelo T_{CHUR} pode ser determinada também graficamente, interceptando a reta de evolução da amostra com a correspondente à do reservatório condrítico (FIG. 2.3).

2.2.2.1.2 Idade Modelo de Manto Empobrecido (T_{DM})

A geração de crosta continental a partir de um reservatório mantélico causa o empobrecimento em elementos leves (LILE – Large Ion Lithophile Elements) e também dos elementos leves dos ETR's neste reservatório, resultando no que é denominado como “manto empobrecido” (*Depleted Mantle*) conforme FIG. 2.4.

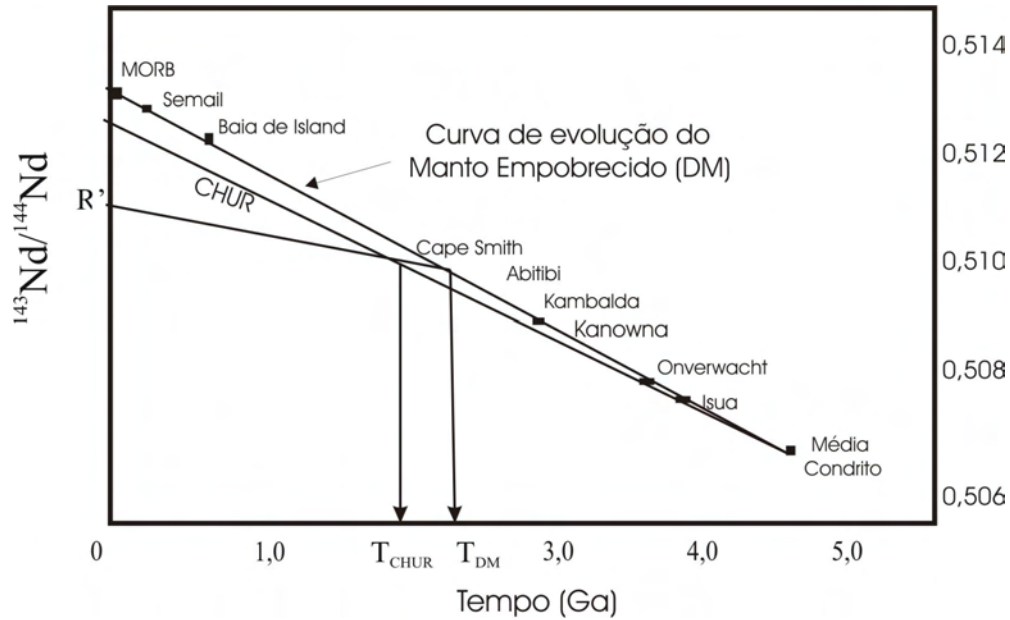


FIGURA 2.4 – Curva de evolução planetária (CHUR) e manto empobrecido (Ben Othman *et al.*, 1984).

Ao se aplicar o conceito de idade modelo T_{CHUR} , as amostras da crosta originadas deste manto empobrecido não forneceriam certamente uma idade real de formação da crosta. A idade modelo mais razoável, no caso, deve ser calculada em relação à possível curva de evolução do manto empobrecido (DM). Uma das possíveis curvas é a sugerida por Ben Othman *et al.* (1984) cuja evolução da razão isotópica $(\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144})_{\text{TDM}}$ sugerida não é linear mas, quadrática e da forma:

$$\left(\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144}\right)_{\text{DM}} = At^2 + Bt + C \quad (2.6)$$

onde:

$$A = 1,53077 \times 10^{-5}$$

$$B = -0,22073 \times 6,54 \times 10^{-3}$$

$$C = 0,513078$$

t está dado em Ga.

Os coeficientes A, B e C foram calculados como os que melhor se ajustavam à curva do manto empobrecido e foram definidos por dados isotópicos em MORB (*Mid Ocean Ridge Basalts*), ofiolitos (Bay of Island, Semail), rochas vulcânicas máficas pré-cambrianas (Kambalda, Kanowna, Onverwacht), Komatiitos (Cape Smith, Abitibi), rochas supracrustais de Isua e dois meteoritos (Angra dos Reis e Juvinas).

A idade modelo conhecida como T_{DM} é obtida através da resolução do sistema com as equações (2.1) e (2.6), onde $Nd^{143}/Nd^{144}_{inicial} = (Nd^{143}/Nd^{144})_{DM}$, cuja solução geral é dada pela equação (2.7).

$$T_{DM} = \frac{-\left[B + \left(\frac{Sm^{147}}{Nd^{144}}\right)\lambda\right] - \left\{\left[B + \left(\frac{Sm^{147}}{Nd^{144}}\right)\lambda\right]^2 - 4A\left[C - \left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{144}}\right)_{am}\right]\right\}^{1/2}}{2A} \quad (2.7)$$

2.3 Aplicações da Metodologia Sm/Nd

Na geocronologia tem-se inúmeras aplicações do decaimento do Sm^{147} para Nd^{143} , especialmente na determinação de idades de meteoritos e de rochas lunares e terrestres antigas.

Dessa forma, a primeira tentativa de utilização do sistema Sm/Nd na cosmocronologia deve ser consignada a Notsu *et al.* (1973), que conseguiram uma idade isocrônica bastante imprecisa de $4,3 \pm 2,5$ Ga para o meteorito acondrítico Juvinas. Idade muito mais precisa de $4,56 \pm 0,08$ Ga com uma razão inicial para $(Nd^{143}/Nd^{144})_i$ igual a $0,50825 \pm 0,00012$ foi obtida por Lugmair (1975), que utilizou minerais separados deste

mesmo meteorito, demonstrando que a metodologia aplicada também em rochas lunares poderia ser aplicada em rochas terrestres antigas.

Lugmair & Marti (1977) apresentaram uma isócrona para o meteorito Angra dos Reis, cuja isócrona interna foi obtida analisando-se dois minerais (piroxênio e fosfato) separados deste meteorito e que mostram composições distintas em termos da razão Sm/Nd.

A melhor razão inicial obtida até hoje para os acondritos foi à obtida para o meteorito Angra dos Reis. Este valor de $0,50682 \pm 0,000005$ foi usado durante certo tempo no estudo da evolução dos materiais terrestres desde a formação da Terra. Pelo fato de a Terra total ser comparada a um condrito ou assumir-se como diferenciado de um reservatório condritico uniforme (CHUR), foi dada maior importância na determinação da razão inicial em diversos condritos anteriormente estudados.

A razão média atual para Nd^{143}/Nd^{144} em condritos, assumida por muitos geocronólogos, importante para o cálculo de ϵ_{Nd} , é de 0,512638 enquanto que a razão média Sm^{147}/Nd^{144} é assumida como sendo de 0,1967 (Jacobsen & Wasserburg, 1984).

A datação de rochas lunares foi uma das aplicações seguintes ou, até mesma contemporânea com a dos condritos. A idade Sm/Nd obtida por Lugmair *et al.* (1976) de um troctolito lunar foi de $4,26 \pm 0,06$ Ga, e a razão inicial Sm/Nd obtida de $0,50715 \pm 0,00007$ é semelhante à dos condritos, o que nos leva a especular que a Lua, a exemplo da Terra, evoluiu semelhantemente sob o ponto de vista isotópico.

Após a aplicação da metodologia Sm-Nd em materiais extraterrestres, os geocronólogos passaram a aplicar a mesma técnica em rochas terrestres. Um dos primeiros trabalhos envolvendo rochas básicas e ultrabásicas foi o desenvolvido por De Paolo &

Wasserburg (1979) em rochas do complexo Stillwater (EUA). Os minerais definiram uma isócrona interna Sm/Nd cuja idade é de $2,701 \pm 0,008$ Ga, enquanto os dados isotópicos em rocha total alinham-se perfeitamente com a mesma, confirmando a idade de cristalização magmática.

Um outro exemplo de datação de rocha total é o referente às rochas vulcânicas de Onverwatch, onde a idade destas só ficou definida com a metodologia Sm/Nd. Hamilton *et al.* (1979) determinaram uma idade de $3,54 \pm 0,03$ Ga e razão inicial de $0,50809 \pm 0,00004$, utilizando rochas básicas e félsicas deste complexo. Mais tarde, Jahn *et al.* (1982) determinaram uma idade de $3,56 \pm 0,24$ Ga em komatiitos basálticos do mesmo grupo.

Na FIG. 2.4, são mostradas as evoluções isotópicas Nd^{143}/Nd^{144} de algumas rochas continentais, bem como a razão observada nas rochas oceânicas jovens. A razão inicial para as rochas arqueanas de Onverwatch e as supracrustais de Isua posicionam-se bem próximas à curva de evolução para CHUR. Disto poderia deduzir-se que o manto teria começado com uma composição uniforme durante uma boa parte da sua história inicial. As dispersões maiores ocorrem com rochas mais jovens, ajustando-se melhor com a reta do manto empobrecido. Este fato é bem fundamentado, ao se examinarem as razões obtidas nos basaltos meso-oceânicos (MORB) com $\epsilon_{Nd} = +10$ em média e seriam os representantes atuais do manto superior empobrecido em Nd do qual derivaram. Uma rocha ácida, ainda que derivada do manto, evoluiria com variação bem menor que de CHUR e se posicionaria abaixo da razão admitida para o mesmo.

Um outro estudo que também pode ser abordado nesta seção, diz respeito à composição isotópica do Nd na água do mar. Sabe-se que a presença do Nd nos oceanos é marcada pela heterogeneidade. Esse fato é uma conseqüência de que o Nd chega aos

oceanos por diferentes rios e precipita tão rapidamente que o tempo de circulação para homogeneizar os oceanos é insuficiente. Dessa forma, isso é consistente com o tempo de residência do Nd nos oceanos que é de 200 anos e substancialmente menor que o tempo de mistura estimado dos oceanos, que é em torno de 1000 anos.

O valor médio do ϵ_{Nd} no Oceano Pacífico é de -3 e o valor médio para o Atlântico é em torno de -13 (DePaolo, 1988). E o valor para o Oceano Índico é um valor de $-8,3$ para o ϵ_{Nd} (Bertram, 1993), valor esse intermediário aos dos Oceanos Pacífico e Atlântico. Portanto, a composição isotópica do Nd na água do mar pode ser usada para apontar a água derivada dos diferentes oceanos com a finalidade de estudar a circulação dos oceanos.

Contudo, a aplicação do estudo isotópico de Sm-Nd em rochas sedimentares é baseada no fato de que sedimentos clásticos são fundamentalmente produtos de desintegração mecânica de rochas ígneas, metamórficas e sedimentares antigas expostas acima do nível do mar. A idade modelo medida nas rochas sedimentares ajuda a identificar a área fonte do sedimento, também referido como a proveniência. Essa informação é valiosa para reconstruir a história das bacias sedimentares. Uma aplicação da sistemática isotópica de Sm-Nd na determinação da proveniência de rochas sedimentares está descrita no estudo de Zhao *et al.* (1992), que analisaram os sedimentos da bacia de Amadeus do centro da Austrália.

Capítulo 3

ESPECTROMETRIA DE MASSAS

3. Espectrometria de Massas

Três dos 7 isótopos de Nd, Nd^{144} , Nd^{148} e Nd^{150} , são isóbaros com os do Sm, tornando necessário efetuar separações químicas destes elementos, uma vez que a razão de maior interesse na geocronologia é $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144}$ normalizada¹, assumindo que $\text{Nd}^{146}/\text{Nd}^{144}$ é igual 0,7219. A clássica correção de interferência isobárica do Nd^{144} devido à presença do Sm^{144} pode ser efetuada, mas a dificuldade de se avaliar o fator de interferência devido ao fracionamento que ocorre durante a análise espectrométrica torna imprecisa a razão $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144}$ normalizada. Adicionalmente há que se levar em conta o fato de que o traçador isotópico nunca é 100% de pureza. O traçador deve ser mais puro possível de um isótopo que seja menos abundante no natural. Dependendo da pureza do traçador utilizado, a interferência e o fracionamento isotópico inviabilizam a obtenção da razão $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144}$ da amostra. Neste caso, a razão $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144}$ normalizada é obtida em amostra não traçada, enquanto o teor de Nd^{144} requerido para a obtenção da razão $\text{Sm}^{147}/\text{Nd}^{144}$ é determinado em alíquota da solução original em que uma quantidade adequada do traçador de Nd é acrescentada. A maioria dos laboratórios de geocronologia utiliza Nd^{150} como traçador para Nd.

¹ As razões isotópicas são normalizadas para evitar o fracionamento isotópico que pode ocorrer durante as análises nas amostras (ver seção 3.1.2).

3.1 Medidas das Razões Isotópicas

O espectrômetro de massa tipo TIMS (*Thermal Ionisation Mass Spectrometer*), conforme descrito em Faure (1986), é um equipamento em geral de setor eletromagnético desenhado para permitir a separação de átomos e moléculas com base nas suas massas utilizando um campo elétrico e um campo magnético. Este instrumento emprega métodos eletrônicos de detecção de íons separados, e consiste de três partes essenciais: fonte iônica, analisador magnético e coletor de íons.

Na fonte iônica são produzidos feixes de íons próximos de mono-energéticos. A amostra sólida é introduzida no espectrômetro de massa depositando-a em filamentos de configuração simples, duplo ou triplo (três arranjos possíveis para os filamentos). Nos modernos espectrômetros como o VG Sector 54 do Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LGI-UFRGS) são colocadas até 20 amostras no carrossel (*turret*) sendo analisadas uma a uma na forma manual com interferência do operador ou automática. O filamento com amostra é aquecido eletricamente a uma temperatura suficiente para volatilizar lentamente o elemento a ser analisado. A alta temperatura propicia o surgimento de átomos neutros e íons do elemento. Os íons são extraídos para o analisador de massa (setor eletromagnético) pela aplicação de uma diferença de potencial de (~ 8 KV). O feixe de íons é colimado automaticamente ou manualmente por uma série de lentes eletrostáticas.

No analisador, o feixe de íons entra em um campo magnético produzido por um eletroímã onde os pólos são cuidadosamente posicionados de maneira que a linha do campo magnético fique perpendicular à direção da trajetória dos íons. O campo magnético desvia

os íons ao longo do caminho cujo ângulo de desvio é inversamente proporcional à massa dos isótopos. Desse modo, os íons mais pesados são desviados menos que os íons mais leves, conforme aparece ilustrado na FIG. 3.1. O feixe de íons separado com base na massa dos átomos continua através do tubo analisador até atingir o coletor de íons (Copo de Faraday) onde é detectado eletricamente.

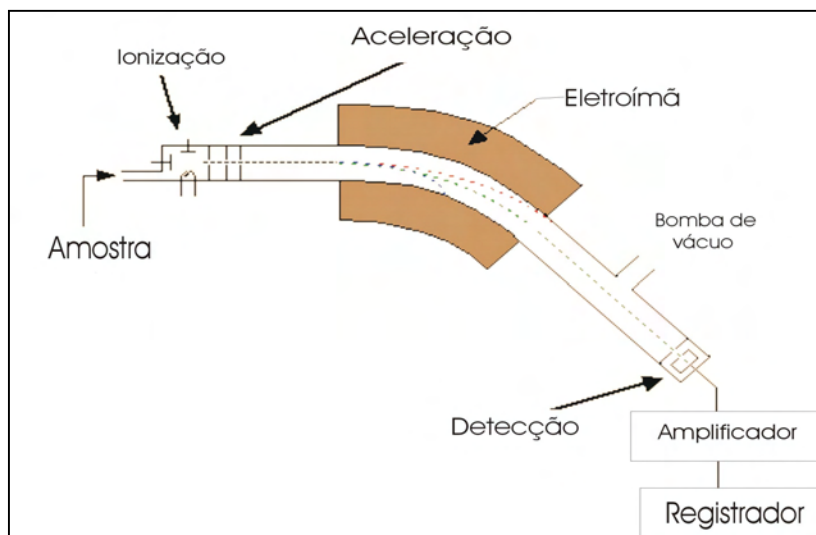


FIGURA 3.1 – Esquema simplificado de um espectrômetro de massa para análise de gases

O sinal elétrico resultante consiste em uma série de picos proporcionais à abundância isotópica e ao variar o campo magnético obtém-se o espectro de massas do elemento. Cada pico corresponde a uma determinada relação massa/carga que identifica cada isótopo no espectro de massas do elemento em análise (Faure, 1986).

O equipamento utilizado neste trabalho é um VG Sector 54 de geometria estendida com uma fonte de ionização termal, dotado de um sistema multicoletor de íons composto de nove coletores Faraday, sendo um central e oito laterais, com a possibilidade de utilização de um cintilador Daly ou um canal de multiplicador de elétrons, ambos na posição axial.

As análises das razões Nd^{143}/Nd^{144} podem ser efetuadas de dois modos quando utilizamos o sistema multicoletor de íons: modo estático e modo dinâmico. No modo estático, cada massa dos isótopos é medida somente em um coletor, com a possibilidade de ocorrência de erros devido a desvios ou oscilações de ganhos dos amplificadores ou diferenças na eficiência dos coletores, que podem ser considerados praticamente nulos durante uma análise. Um dos possíveis arranjos das massas lidas nos coletores é apresentado abaixo, onde os coletores com L são os coletores inferiores e os com H são os coletores superiores com respeito ao coletor central ou axial.

Coletores	L4	L3	L2	L1	Axial	H1	H2	H3	H4
Isótopos	Nd^{142}	Nd^{143}	Nd^{144}	Nd^{145}	Nd^{146}	Sm^{147}	Sm^{149}	Nd^{150}	Sm^{152}

A normalização é feita durante as análises para corrigir efeitos de fracionamento nas razões isotópicas, mas não corrige para eventuais variações de ganho dos coletores ou eficiência dos mesmos. As determinações dos ganhos dos coletores são efetivadas aplicando-se uma corrente estabilizada da ordem de 10^{-10} A. Devem ser procedidas de forma sistemática, diariamente ou a cada troca de carrossel por meio de um procedimento chamado de *gain calibration*, que calibra os coletores eliminando esses efeitos. Na TAB. 3.1 é apresentada a média de ano a ano de 1998 a 2004 dos resultados do *gain calibration*.

Na TAB. 3.1, pode-se observar que de 1998 até 2002 os valores do *gain calibration* parecem ser constantes, já em 2003 ocorre uma mudança sensível de até cerca de 0,40 %, como verificado no coletor L4. Uma das causas dessa mudança de 2002 para 2003 ocorreu quando foi realizada a manutenção geral do equipamento.

Normalmente, o ganho de cada um dos coletores com referência no axial, que se assume como igual a 1,000000, é estabelecido com precisão da ordem de 1 ppm para 20 determinações constituídas de 5 medidas de 1 segundo de integração, com espera de 2

segundos entre as medidas. Durante um mês, as variações de ganho devem ser menores do que 10 ppm (0,00001). De ano a ano, conforme a TAB 3.1, as variações são maiores, como por exemplo no coletor L3, em que a variação de 1998 a 1999 é da ordem de 170 ppm. As variações drásticas como de 0,40 % (4000 ppm) ocorrem em razão de alguma alteração significativa das condições do espectrômetro, como por exemplo o vácuo, limpeza dos constituintes ou temperatura da câmara Peltier que normalmente é da ordem de $10,0 \pm 0,1$ °C.

TABELA 3.1 - A média do *gain calibration* de cada ano entre 1998 e 2004. O n é o número de medidas obtidas de cada ano no LGI-UFRGS.

Coletor	1998 (n = 3)	1999 (n = 1)	2000 (n = 5)	2001 (n = 3)	2002 (n = 1)	2003 (n = 4)	2004 (n = 6)
L4	0,999151	0,998931	0,998896	0,998955	0,998962	1,002965	1,002981
L3	1,001899	1,001731	1,001801	1,001781	1,001783	1,002733	1,002735
L2	0,998659	0,998554	0,998637	0,998604	0,998626	0,998332	0,998320
L1	1,004424	1,004393	1,004499	1,004468	1,004498	1,002742	1,002749
Ax	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
H1	1,002635	1,002612	1,002690	1,002680	1,002720	1,000935	1,000957
H2	1,004858	1,004676	1,004692	1,004704	1,004677	0,997262	0,997255
H3	1,004435	1,004384	1,004384	1,004456	1,004413	0,997142	0,997126
H4	0,999079	0,998888	0,998780	0,998868	0,998858	0,996960	0,996973

Já a variação na eficiência dos coletores é mais difícil de ser avaliada, pois é decorrente de um efeito denominado de *plating*, em que os coletores por efeito de íons, que atingem em intensidades diferentes diversos coletores, alteram gradualmente a sensibilidade dos mesmos. Este efeito pode ser avaliado medindo de forma rotineira uma mesma amostra de referência internacional. Para o caso do neodímio, a amostra de referência é o Nd La Jolla, em que a razão normalizada Nd^{143}/Nd^{144} deve ser da ordem de 0,511850. No anexo B, encontram-se alguns resultados obtidos desse padrão no LGI-UFRGS. Ante a não disponibilidade deste padrão internacional passou-se a utilizar como referências internas soluções preparadas a partir de óxidos de Nd da Spex e Johnson & Matthey (J&M).

No modo dinâmico, os isótopos são lidos em cinco ciclos estáticos distintos, cancelando os efeitos de correção dos ganhos de coletores que são intrínsecos a pré-amplificadores individuais ou a efeitos devidos à eficiência dos copos de Faraday (efeito de *plating*) e a transmitância dos íons que percorrem trajetórias distintas no tubo analisador. O modo dinâmico pode ter arranjo de duas ou mais seqüências, além da seqüência zero ou de leitura de *back ground*. Abaixo se tem um dos arranjos para leitura no modo dinâmico para Nd.

Seqüência	L2	L1	Axial	H1	H2
Zero	140,50	142,50	143,50	144,50	146,50
1	140	Nd ¹⁴²	Nd ¹⁴³	Nd ¹⁴⁴	Nd ¹⁴⁶
2	141	Nd ¹⁴³	Nd ¹⁴⁴	Nd ¹⁴⁵	Sm ¹⁴⁷
3	Nd ¹⁴²	Nd ¹⁴⁴	Nd ¹⁴⁵	Nd ¹⁴⁶	Nd ¹⁴⁸
4	Nd ¹⁴⁴	Nd ¹⁴⁶	Sm ¹⁴⁷	Nd ¹⁴⁸	Nd ¹⁵⁰

Esta configuração para os coletores foi elaborada dessa forma para podermos analisar o Nd¹⁵⁰, que justamente é o traçador isotópico utilizado no LGI-UFRGS.

No laboratório da UFRGS, é utilizado o óxido (Nd₂O₃) da Spex e o óxido da Johnson Matthey (J&M). Na TAB. 3.2, aparecem listados alguns resultados da razão Nd¹⁴³/Nd¹⁴⁴ desses óxidos obtidos no LGI-UFRGS. Em anexo (anexos C, D e E), encontram-se as tabelas de resultados obtidos com Spex e J&M durante os anos de 2003 e 2004, nos modos estático e dinâmico. As razões médias, com exceção da razão Nd¹⁴³/Nd¹⁴⁴, são concordantes ao nível 1σ.

Através do anexo D (TAB. 1) verificamos que houve um aumento significativo na razão normalizada (Nd¹⁴³/Nd¹⁴⁴)_n (de 0,51116 para 0,511153) que só pode ser atribuído a alguma mudança na eficiência de medida do Nd¹⁴³, que no presente caso seria o detector L3, pois as outras razões, por exemplo (Nd¹⁴⁵/Nd¹⁴⁴)_n de 0,348398, são totalmente concordante com determinações (estático e dinâmico) do ano de 2003. Esse aumento

também é verificado no modo dinâmico no mesmo ano (TAB. 2 do anexo D). Desta forma, as razões $(Nd^{143}/Nd^{144})_n$ obtidas no modo estático, com o Nd^{146} no coletor Axial, apresentam um *bias* (desvio) médio durante o ano de 2004 de + 0,000037.

O que se observa na TAB. 3.2 é que as razões obtidas de forma estática são ligeiramente maiores do que os resultados obtidos no modo dinâmico. Da mesma forma que é observada no padrão Spex, observa-se que no padrão J & M a média de 0,512277 para $(Nd^{143}/Nd^{144})_n$ no modo estático é sensivelmente maior do que o obtido no modo dinâmico. O desvio no caso é de + 0,000028, um valor coerente e dentro do limite de erros observados.

Uma das causas da diferença entre os modos estático e dinâmico, poderia ser a forma do pico que seria ligeiramente diferente conforme a pressão no tubo analisador ou à diferença de pressão entre a fonte iônica e o tubo analisador e a posição do coletor na análise. Aparentemente isto não afetaria a razão Nd^{143}/Nd^{144} normalizada e analisada de forma dinâmica, pelo fato dos picos das massas 143, 144 e 146 serem lidos no mesmo coletor (L1) e também dessa forma os efeitos extra-coletores (pressão e forma do pico) não afetariam as razões Nd^{143}/Nd^{144} e Nd^{146}/Nd^{144} .

TABELA 3.2 – Resultados obtidos com o Nd Spex e com o Johnson & Matthey no LGI-UFRGS

Nd Spex – Ano 2003		Nd Spex – Ano 2004		Nd J&M – Ano 2004	
	Nd^{143}/Nd^{144}		Nd^{143}/Nd^{144}		Nd^{143}/Nd^{144}
Média (Estático)	0,511163	Média (Estático)	0,511153	Média (Estático)	0,512277
(n = 10)	± 34	(n = 21)	± 16	(n = 16)	± 33
Média	0,511161	Média	0,511123	Média	0,512249
(Dinâmico)	± 5	(Dinâmico)	± 6	(Dinâmico)	± 13
(n = 10)		(n = 20)		(n = 9)	

Como conclusão após várias observações durante as análises, pode-se afirmar que as medidas no modo estático só podem ser procedidas quando o tubo analisador for ≤ 2 x

10^{-8} mbar. Medidas com pressões maiores, provavelmente até da ordem de 2×10^{-7} mbar, conforme recomendações do fabricante, só devem ser efetuadas no modo dinâmico.



FIGURA 3.2 - Espectrômetro de massas VG Sector 54 do LGI-UFRGS

3.1.1 Técnica de Diluição Isotópica

Razões isotópicas permitem calcular não só a abundância natural de um ou mais isótopos de um determinado elemento dentro de um composto químico, mas também permite determinações quantitativas pela técnica de diluição isotópica. A técnica da diluição isotópica baseia-se na adição de uma certa quantidade conhecida de um traçador isotópico (*spike*) de composição ou razões isotópicas totalmente distintas da observada na natureza a uma quantidade igualmente conhecida do composto químico ou elemento natural em que se pretende determinar a concentração ou até a abundância isotópica. O traçador deve possuir uma composição isotópica totalmente diferente do elemento a medir. Ao diluir

em uma solução desse elemento particular, a composição isotópica é alterada servindo para calcular a concentração ou a abundância isotópica.

O problema resume-se então na adição de uma quantidade ou volume de solução do traçador a uma determinada quantidade ou volume da amostra. Essa mistura deve atingir total homogeneização, e após separação química de outros elementos indesejados é analisada no espectrômetro de massa para determinar a composição isotópica resultante.

A adição adequada de traçador com um alto grau de pureza pode ser realizada de 2 maneiras:

- a) Adição em quantidade adequada antes da digestão da amostra;
- b) Adição do traçador numa alíquota adequada e homogeneizada da amostra.

A utilização do procedimento “a” é sempre recomendada, pois permite a homogeneização da amostra com o traçador durante o ataque químico. Opta-se pelo procedimento “b” quando os teores do traçador não se adequam nas faixas ideais de *spiking*. No entanto, evita-se utilizar este procedimento, pois é recomendado um “repouso” adequado da solução da amostra antes da separação da alíquota e adição do traçador.

Análises em alíquotas podem resultar concentrações abaixo do esperado. No caso do Sr, por exemplo, a forma de eliminar ou tornar mínimo este problema é a de deixar a solução em repouso durante pelo menos 10 dias, antes de se tomar uma alíquota adequada.

O uso de traçador deve ser exclusivo em elementos, pelo menos, bi-isotópicos. Esta limitação reduz teoricamente a 68 elementos os suscetíveis à análise por diluição isotópica. No caso de elementos poli-isotópicos como Sm e Nd são disponíveis vários isótopos destes elementos e com diferentes graus de enriquecimento que podem ser utilizados como traçadores. Não há uma regra fixa para a escolha do melhor isótopo. Idealmente, o melhor

traçador deve ser aquele em que a abundância seja 100 % na solução do traçador e a abundância no natural correspondente seja zero ou quase ausente.

A quantidade de traçador envolvido na análise, por diluição isotópica, é muito pequena, não só por causa do seu elevado preço, mas também pela grande limitação da quantidade disponível no mercado.

3.1.2 Correção por Fracionamento

Durante a análise de uma amostra sólida, as razões isotópicas variam, pois a espectrometria de massa com fonte de ionização termal, envolve a evaporação da mesma por um filamento aquecido. Desta forma Nd^{143} e Nd^{144} podem sofrer fracionamento, com o isótopo mais leve evaporando preferencialmente. Assim, a razão $(Nd^{143}/Nd^{144})_m$ deve ser normalizada, ou seja, ajustada para se corrigir este efeito.

Genericamente, se escolhermos um par de isótopos (u e v por exemplo), a razão isotópica R medida, $R_{(u,v)m}$, pode ser utilizada para corrigir as demais razões, desde que se assuma um valor para uma razão natural, $R_{(u,v)N}$, de consenso mundial ou não. Para o Nd a melhor escolha é Nd^{150}/Nd^{142} e o segundo melhor é Nd^{146}/Nd^{142} (Wasserburg *et al.*, 1981).

No LGI-UFRGS e praticamente em todos os laboratórios de geocronologia no mundo, a razão utilizada para se fazer as correções é Nd^{146}/Nd^{144} . Para tanto, assume-se que esta razão em qualquer amostra natural de Nd apresenta uma composição fixa e igual a 0,7219. Qualquer valor diferente deste deve servir de base para corrigir $(Nd^{143}/Nd^{144})_m$. Assim, numa espectrometria deste elemento, mede-se não só Nd^{143}/Nd^{144} , mas também

$\text{Nd}^{146}/\text{Nd}^{144}$, além de mais uma ou duas razões como $\text{Nd}^{142}/\text{Nd}^{144}$ e $\text{Nd}^{145}/\text{Nd}^{144}$, para efeito de controle quanto à confiabilidade dos resultados obtidos.

Existem três formas de se corrigir o fracionamento observado (correção linear, potencial e exponencial) e todas elas são bem abordadas no trabalho de Wasserburg *et al.*, (1981). O fator de fracionamento por unidade de massa atômica (u.m.a), chamado comumente de α , pode ser calculado conforme as três leis abaixo:

$$\alpha_l(u, v) = \left[\frac{R(u, v)_N / R(u, v)_m - 1}{\Delta M(u, v)} \right] \text{ Correção Linear} \quad (3.1)$$

$$\alpha_p(u, v) = [R(u, v)_N / R(u, v)_m]^{1/\Delta M(u, v)} - 1 \text{ Correção Potencial} \quad (3.2)$$

$$\alpha_e(u, v) = \frac{\ln[R(u, v)_N / R(u, v)_m]}{M(v) \ln(M(u) / M(v))} \text{ Correção Exponencial} \quad (3.3)$$

onde M é o número de massa dos isótopos escolhidos para a correção e $\Delta M(u, v) = M_u - M_v$.

Os valores obtidos para α_L , α_P e α_E podem ser usados para corrigir valores medidos $R_{(ij)_m}$ dos isótopos i,j e cada lei respectivamente fornece valores corrigidos utilizando as equações abaixo:

$$R_{ij}^{C(L)} = R_{ij}^M [1 + \alpha_L(u, v) M_{ij}] \quad (3.4)$$

$$R_{ij}^{C(P)} = R_{ij}^M [1 + \alpha_P]^{M_{ij}} \quad (3.5)$$

$$R_{ij}^{C(E)} = R_{ij}^m [M_i / M_j]^\beta \quad (3.6)$$

onde $\beta = \alpha_E(u, v) M_j$.

Para casos onde o fracionamento é pequeno, essas três leis diferentes resultam em valores similares para a requerida acuracidade. Para casos em que o fracionamento é

significante, cada lei resulta em um valor diferente do valor a ser corrigido dependendo do isótopo escolhido para se calcular a correção.

A escolha entre as leis depende de qual delas reproduz melhor a razão isotópica esperada $R_{(i,j)N}$ em uma amostra de referência interlaboratorial, independente da escolha do par u,v e da magnitude de α . Para Nd e também para Sm, a correção exponencial parece ser conveniente para corrigir o fracionamento do que a correção linear e a correção potencial.

3.2 Cálculos por Diluição Isotópica

3.2.1 Cálculo da Concentração do Nd e do Sm

Tendo-se razões normalizadas e corrigidas para possíveis interferências isobáricas, normalmente fornecidas pelos modernos espectrômetros, a etapa seguinte é a *data reduction*, ou seja, a de cálculos das concentrações (C) em ppm ou μ g/g. A fórmula genérica para este tipo de cálculo é expressa na seguinte forma:

$$C(\mu g / g) = \frac{Z \times C_t \times P_t \times PA}{A \times P_{am}} \quad (3.7)$$

onde: C_t = concentração do traçador (mols/g)

PA = peso atômico

A = abundância natural (fracional) do isótopo

P_t = peso do traçador (g)

P_{am} = peso da amostra (g)

O Z é um fator que expressa a razão do isótopo do elemento desejado no natural contra o isótopo do traçador. Por exemplo, para o Nd pode ser da seguinte forma $Z = Nd^{144}_N / Nd^{150}_t$, da qual podemos obter a equação (3.8) em que não se leva em conta o fracionamento isotópico, onde $R_{(m,N,t)}$ equivale a razão isotópica medida no espectrômetro de massa, no natural e no traçador do elemento desejado, respectivamente.

$$Z = \frac{R_m - R_t}{R_N - R_m} \quad (3.8)$$

Para calcular a concentração do Nd total utiliza-se a equação (3.7) com os valores para o Nd, conforme abaixo:

$$Nd(\mu g / g) = \frac{Z_{Nd} \times C_t \times Nd^{150} \times P_t \times 144,24}{ANd^{150} \times P_{am}} \quad (3.9)$$

onde o Z de Nd é igual a:

$$Z_{Nd} = \frac{\left(\frac{Nd^{144}}{Nd^{150}}\right)_m - \left(\frac{Nd^{144}}{Nd^{150}}\right)_t}{\left(\frac{Nd^{144}}{Nd^{150}}\right)_N - \left(\frac{Nd^{144}}{Nd^{150}}\right)_m} \quad (3.10)$$

E para Sm, utilizamos também a equação (3.7), que substituindo os valores para o Sm, fica conforme abaixo:

$$Sm(\mu g / g) = \frac{Z_{Sm} \times C_t \times Sm^{149} \times P_t \times 150,35}{ASm^{149} \times P_{am}} \quad (3.11)$$

onde o Z de Sm é igual a:

$$Z_{Sm} = \frac{\left(\frac{Sm^{147}}{Sm^{149}}\right)_m - \left(\frac{Sm^{147}}{Sm^{149}}\right)_t}{\left(\frac{Sm^{147}}{Sm^{149}}\right)_N - \left(\frac{Sm^{147}}{Sm^{149}}\right)_m} \quad (3.12)$$

Valores assumidos ou calculados no LGI-UFRGS para determinar as concentrações de Sm e Nd aparecem na TAB. 3.3.

TABELA 3.3 - Dados utilizados para os cálculos da concentração de Nd e Sm das amostras no LGI – UFRGS.

	Nd	Sm
R_m	(144/150) _m = medida no espectrômetro	(147/149) _m = medida no espectrômetro
R_t	(144/150) _t = 0,005135 ± 0,00026	(147/149) _t = 0,003740 ± 0,00018
R_N	(144/150) _N = 4,23169 ± 0,00025	(147/149) _N = 1,08506 ± 0,000028
C_t	Conc. Nd ¹⁵⁰ = 0,0277 μ mols/g	Conc. Sm ¹⁴⁹ = 0,0116 μ mols/g
PA	Peso atômico = 144,24	Peso atômico = 150,35
A	Abundância 150 = 0,056251	Abundância 149 = 0,13820

Para se obter a relação Sm¹⁴⁷/Nd¹⁴⁴, também chamada de X, que é utilizada nos cálculos de idades isocrônicas e modelos, utiliza-se a seguinte equação:

$$X = \frac{Sm^{147}}{Nd^{144}} = 0,6084 \frac{Sm(ppm)}{Nd(ppm)} \quad (3.13)$$

Para um cálculo mais rigoroso e preciso do Nd¹⁴⁴ há que se levar em conta o fracionamento isotópico ocorrido durante o período de análise, pois caso não seja adicionado o traçador de Nd¹⁵⁰ com 100% de pureza do isótopo optado este não pode ser avaliado por simples medida de razões Nd¹⁴⁶/Nd¹⁴⁴, como no caso do Nd natural. Resolvendo um sistema de duas equações que envolvem um hipotético fracionamento linear por unidade de massa atômica (u.m.a), obtém-se a equação (3.14).

$$Z_{corr} = \frac{3/2 \left(Nd^{144} / Nd^{150} \right)_t \left[\left(Nd^{150} / Nd^{146} \right)_m - 1/2 \left(Nd^{150} / Nd^{144} \right)_m \right] - 1}{1 + 1/2 \left(Nd^{150} / Nd^{144} \right)_m \left(Nd^{144} / Nd^{150} \right)_N - 3/2 \left(Nd^{150} / Nd^{146} \right)_m \left(Nd^{146} / Nd^{150} \right)_N} \quad (3.14)$$

3.2.2 Erro na Determinação de Nd por Diluição Isotópica

Se considerarmos como desprezíveis os erros devido à pesagem, o erro em Nd^{144} ou Nd_{total} fica restrito a indeterminações devido à C_t^{150} e Z , mais precisamente neste caso a erros nas razões de mistura (traçador + amostra), já que os erros nas razões da amostra natural e do traçador podem ser avaliadas independentemente. Por outro lado, é intuitivo e notório que a razão de mistura deve estar numa faixa favorável, isto é, distante das razões observadas no traçador e no Nd natural.

Erro devido a Z pode ser estimado utilizando a fórmula simplificada para Z , tanto para Sm quanto para o Nd, ou seja:

$$\sigma_Z^2 = \left(\frac{N-t}{(N-m)^2} \right)^2 \sigma_m^2 + \frac{1}{(N-m)^2} \sigma_t^2 + \left(\frac{m-t}{(N-m)^2} \right)^2 \sigma_N^2 \quad (3.15)$$

onde N , m e t representam $(Nd^{144}/Nd^{150})_{N,m,t}$ para Nd e $(Sm^{147}/Sm^{149})_{N,m,t}$ para Sm. E $\sigma_{N,m,t}$ são os desvios padrões correspondentes.

Também pode ser calculado o erro de X :

$$\sigma_X = \left[\left(\frac{Z_{Sm} K}{Z_{Nd}} \right)^2 \sigma_R^2 + \left(\frac{RK}{Z_{Nd}} \right)^2 \sigma_{Z_{Sm}}^2 + \left(\frac{RZ_{Sm} K}{Z_{Nd}^2} \right)^2 \sigma_{Z_{Nd}}^2 \right]^{1/2} \quad (3.16)$$

onde os valores para as constantes $R(C_t^{149}/C_t^{150})$ e $K((Sm^{147}/Sm^{149})_N/(Nd^{144}/Nd^{150})_N)$ são iguais a 0,413062 e 0,256413, respectivamente.

A porcentagem do erro de X é:

$$X(\%) = (\sigma_X / X) \times 100 \quad (3.17)$$

O Y calculado, corrigido devido à presença do traçador, da amostra é obtido segundo a fórmula abaixo:

$$Y_c = \frac{\left(\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144}\right)_m (1-\alpha_L) \left[Z_{corr} \left(\text{Nd}^{144}/\text{Nd}^{150}\right)_N + \left(\text{Nd}^{144}/\text{Nd}^{150}\right)_t - \left(\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{150}\right)_t \right]}{Z_{corr} \left(\text{Nd}^{144}/\text{Nd}^{150}\right)_N} \quad (3.18)$$

O erro percentual para Z em função das razões $(\text{Nd}^{144}/\text{Nd}^{150})_m$ medidas na mistura pode ser visualizada na FIG. 3.3. Para a obtenção da curva assumimos como sendo de 0,1% os erros nas razões, enquanto que as razões do natural e do traçador com os respectivos erros foram $(\text{Nd}^{144}/\text{Nd}^{150})_N = 4,23169 \pm 0,00025$ e $(\text{Nd}^{144}/\text{Nd}^{150})_t = 0,005135 \pm 0,00001$.

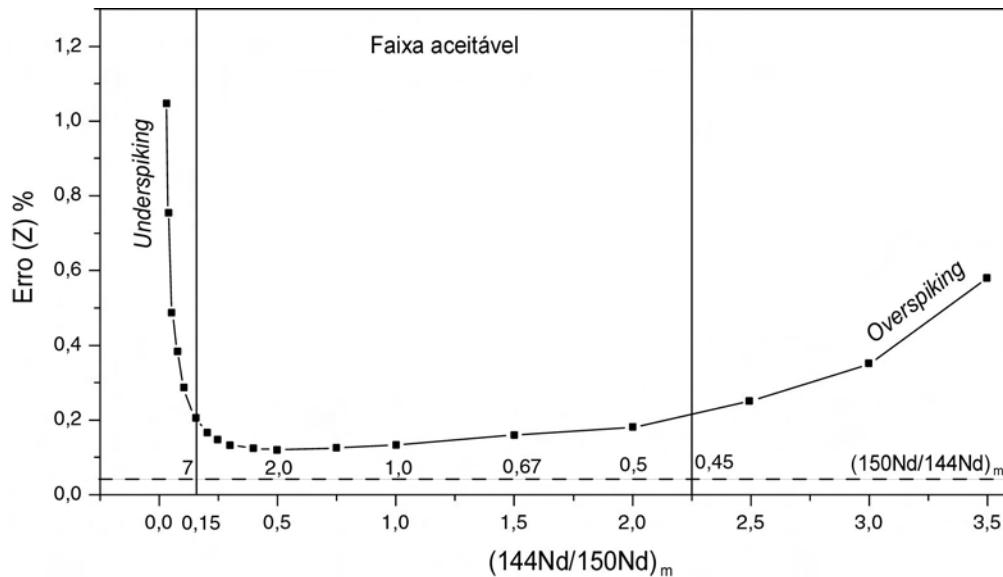


FIGURA 3.3 – Faixa aceitável de traçador para as amostras em função da razão $(\text{Nd}^{144}/\text{Nd}^{150})_m$ para cálculos do LGI-UFRGS.

Da FIG. 3.3, deduz-se que o menor erro de 0,126 % para $Z = 0,183$ corresponde a uma mistura em que a razão $(\text{Nd}^{144}/\text{Nd}^{150})_m$ seja de 0,50. Os erros aumentam à medida que nos aproximamos do valor da razão do traçador (0,00514) ou do natural (4,232). A faixa aceitável em que os erros são menores do que cerca de 0,20 % fica entre 0,15 a 2,25 para esta razão, ou cerca de 7,0 a 0,45 para $(\text{Nd}^{150}/\text{Nd}^{144})_m$ o que corresponde para Z valores entre 0,035 a 1,20. Isto equivale a dizer que Nd^{150}_N deve ser da ordem de 3,5 a 120 % do

traçador Nd_t^{150} adicionado. Assim, para se aceitar a dosagem de traçador ou de *spikagem*, deve se saber os teores aproximados de Nd, que pode variar desde cerca de 0,1 ppm em olivinas a 1500 ppm em monazitas. Na TAB. 3.4, aparecem os teores aproximados tanto de Nd como de Sm. No caso de spike combinado de Sm/Nd as quantidades calculadas para Nd^{150} devem ser compatibilizadas com valores calculados para traçador de Sm^{149} .

3.3 Procedimentos Analíticos do LGI-UFRGS

Na preparação de amostras são necessários procedimentos analíticos específicos para a metodologia Sm/Nd que, por sua vez, proporcionam uma maior confiabilidade e precisão para as análises. Cada laboratório define/organiza seus procedimentos apropriados a sua forma de trabalho. Dessa forma, nesta seção são apresentados os procedimentos analíticos adotados na preparação de amostras pelo LGI-UFRGS.

3.3.1 Dosagens de Traçador nas Amostras

Na datação pelo método Sm/Nd, de acordo com a equação 2.1, necessita-se determinar a razão isotópica Nd^{143}/Nd^{144} bem como as concentrações de Nd e Sm para calcular a relação Sm^{147}/Nd^{144} . A razão Nd^{143}/Nd^{144} é medida diretamente com o espectrômetro de massa. As concentrações de Sm e Nd podem ser determinadas pela técnica de diluição isotópica, utilizando-se um traçador adequado. A dosagem de traçador

na amostra depende do tipo litológico e da concentração do traçador. O traçador isotópico combinado de Sm e Nd (RS-1A) utilizado no LGI-UFRGS tem as seguintes concentrações:

$$\text{Nd}^{150} = 0,0277 \mu \text{ mols/g}$$

$$\text{Sm}^{149} = 0,0116 \mu \text{ mols/g}$$

Tendo em vista as concentrações acima, as quantidades de traçador e de amostra devem ter as seguintes proporções sugeridas conforme a TAB. 3.4.

TABELA 3.4 – Concentrações médias de Sm e Nd em diferentes materiais e quantidades de traçador combinado (RS-1A) a serem adicionados em condições variáveis conforme o tipo de material e razões esperadas nas misturas.

Rocha/mineral	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Spike (g)	Amostra (g)	(Nd¹⁵⁰/Nd¹⁴⁴)_m	(Sm¹⁴⁷/Sm¹⁴⁹)_m
Granito	40	7	0,1	0,05	1,1076	0,2387
Nefelina sienito	75,5	14	0,1	0,05	0,6979	0,3916
Granito Alto-Ca	30	6	0,1	0,05	1,3981	0,2112
Granito Baixo-Ca	45	8	0,1	0,05	1,0108	0,2645
Basalto OIB	41,5	8,07	0,1	0,1	0,6562	0,4279
Basalto N-MORB	10,3	3,3	0,05	0,1	1,0823	0,3770
Basalto CRB	24,2	5,32	0,1	0,1	0,9564	0,3257
Basalto toleíticos	30	10	0,1	0,1	0,8172	0,4847
Folhelhos	50	10,4	0,1	0,1	0,5848	0,4953
Calcários marinhos	8,8	2	0,05	0,1	1,2264	0,2645
Andesitos Alto-K	25	5	0,1	0,1	0,9334	0,3117
Granada	2,2	1,2	0,1	0,2	0,7131	0,5721
Anortosito/Plag.	2	0,55	0,1	0,2	0,7608	0,3665
Clinopiroxênio	70	15	0,4	0,03	0,6359	0,3720

3.3.2 Ataque Químico

Após a adição do traçador isotópico combinado de Sm¹⁴⁹ e Nd¹⁵⁰ as amostras são atacadas em copo savilex. Os reagentes utilizados para a digestão química são HF/HNO₃/HCl.

O procedimento detalhado para abertura das amostras (Rocha Total e silicatos) adotado pelo LGI-UFRGS é como segue abaixo:

- Pesar a amostra em bequer savilex.
- Adicionar o traçador isotópico combinado de Sm/Nd.
- Adicionar 1 ml de HNO_3 e 4 ml de HF sendo os ácidos concentrados e destilados.
- Secar o material na chapa elétrica (deixando o savilex aberto).
- Após secagem adicionar 1 ml de HNO_3 e 6 ml de HF concentrados. Fechar o Savilex e levar o mesmo fechado à chapa quente por cerca de 3 dias.
- Deixar o savilex esfriar por cerca de 30 minutos.
- Abrir o savilex e colocar para secar na chapa quente.
- Adicionar 7 ml de HCl 6N. Fechar o Savilex e levá-lo à chapa quente por cerca de 3 dias novamente.
- Deixar o savilex esfriar por cerca de 30 minutos.
- Abrir o savilex e colocar para secar na chapa quente.
- Se o ataque não foi suficiente e precipitar um resíduo escuro, repetir os procedimentos a partir da etapa 4 ou adicionar água-régia.
- Adicionar os 3 ml de HCl 2,5 N logo após retirar da chapa elétrica (ainda com o savilex quente).
- Passar a solução para um tubo de ensaio de plástico e vedar com parafilme.

3.3.3 Separação dos Elementos Sm e Nd

Na metodologia Sm/Nd, os elementos Nd e Sm são separados após o ataque químico em duas etapas: (1) todos ETR são separados numa coluna primária catiônica utilizando-se uma resina do tipo AG50W-X8; (2) a separação de Nd e Sm é efetuada em uma coluna secundária utilizando-se resina de pó de teflon (Patchett & Ruiz, 1987). Os procedimentos detalhados sobre eluição e a preparação das colunas catiônicas e as “de pó de teflon” encontram-se descritos abaixo.

1) Procedimento de trabalho nas colunas catiônicas:

Adicionar a coluna:- 20 ml de HCl 2,5 N nas colunas (escoar totalmente)

- 1 ml da solução de amostra na coluna
- 1 ml de HCl 2,5 N (desprezar)
- 1 ml de HCl 2,5 N (desprezar)
- 1 ml de HCl 2,5 N (desprezar)
- 30 ml de HCl 2,5 N (desprezar)
- 19 ml de HCl 2,5 N (desprezar)
- 7 ml de HCl 6,0 N (desprezar)
- 15 ml de HCl 6 N - Coleta de ETR

Adicionar 2 gotas de HNO_3 7 N no Savilex e deixar secar em chapa quente o material coletado com ETR. Os volumes de ácidos usados na eluição são determinados por calibração e podem ser diferentes de coluna para coluna. Entre uma etapa e outra se deve aguardar sempre o escoamento da solução. Após secagem os resíduos são levados para a coluna de pó de teflon. A limpeza das colunas é feita usando 40 mL de HCl 6,0 N.



FIGURA 3.4 – Colunas catiônicas e de “pó de teflon” do LGI-UFRGS, respectivamente.

2) Procedimento para trabalho com as colunas de "pó de teflon":

Adicionar a coluna: - 2 ml de HCl 0,18N (desprezar)

- 2 ml de HCl 0,18N (desprezar)

- 0,2 ml da solução da amostra

- 0,2 ml de HCl 0,18N (desprezar)

- 0,2 ml de HCl 0,18N (desprezar)

- 0,2 ml de HCl 0,18N (desprezar)

- 14 ml de HCl 0,18N (desprezar)

- após escoamento, colocar savilex de 15 ml

- 11 ml de HCl de 0,18N - Coleta do Nd

- 2 ml de HCl 0,5N (desprezar)

- colocar savilex de 7 ml

- 4 ml de HCl 0,5 N - Coleta do Sm

Adicionar 2 gotas de HNO_3 7 N nos Savilex e deixar secar em chapa quente o material coletado. Os volumes de ácidos usados na eluição são determinados por calibração e podem ser diferentes de coluna para coluna. Após secagem os resíduos são levados para a espectrometria de massa. A limpeza das colunas é feita usando 20 mL de HCl 6,0 N.

3.3.4 Deposição de Amostra

As amostras de Nd e Sm depois de concentradas nas colunas são depositadas sobre o filamento ultra limpo. Portanto, antes de iniciar a deposição de amostra, os filamentos devem estar limpos, desgaseificados e as hastes onde abrigam os filamentos devem estar descontaminados com HNO_3 . A desgaseificação dos filamentos montados em suportes especiais é efetuada em uma câmara de alto vácuo ($\sim 10^{-7}$ mbar) sendo mantidos a uma corrente de 4,5 A por cerca de 20 minutos. Os diferentes arranjos dos filamentos podem ser vistos na FIG. 3.5.

O tipo de filamento depende do elemento químico e também do processo de ionização térmica. No caso do Nd pode-se analisá-lo na forma metálica utilizando um conjunto de três filamentos num arranjo Ta-Re-Ta e a amostra é depositada com H_3PO_4 0,25 N no centro de um dos filamentos laterais de Ta. Para evaporar o ácido fosfórico a corrente deve ser elevada até 2,0 A, que ficará com uma coloração ligeiramente avermelhada e pode-se deixar nesta condição até não se ver mais fumaça, tomando o cuidado para não oxidar o Nd.

Para o elemento Sm a deposição é feita com H_3PO_4 sobre um filamento simples de Ta e as razões isotópicas são medidas na forma metálica.

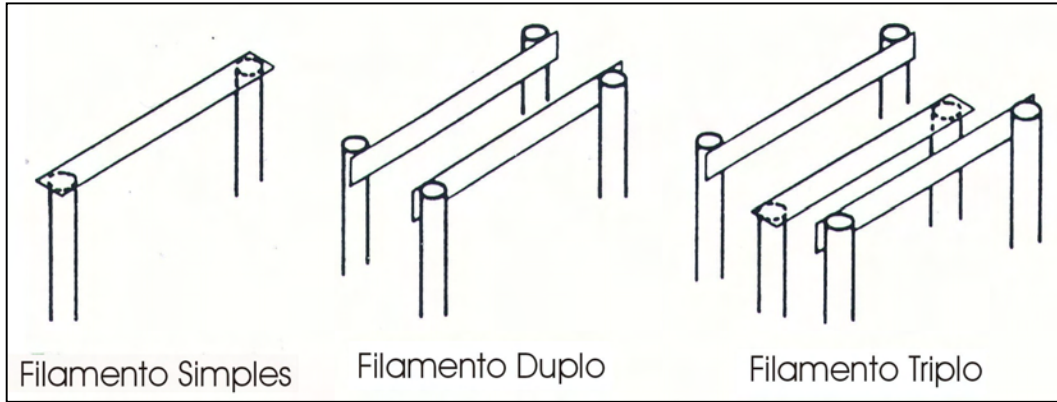


FIGURA 3.5 – Diferentes tipos de arranjos dos filamentos.

PARTE II

Capítulo 4

METODOLOGIA Sm/Nd COM

TRAÇADOR DE Nd¹⁴⁵

4. Metodologia Sm/Nd com Traçador de Nd¹⁴⁵

Este trabalho mostra a viabilidade de se obter idades modelos de uma forma simplificada envolvendo separação química dos elementos somente nas colunas catiônicas e a análise simultânea de Nd e Sm por diluição isotópica clássica, além da análise isotópica do Nd_N para obtenção da razão Nd¹⁴³/Nd¹⁴⁵ normalizada. Esta metodologia é viável, pois somente são utilizadas as razões isotópicas sem correções por interferência isobárica e utiliza-se uma solução de traçador enriquecida no Nd¹⁴⁵ e Sm¹⁴⁹ para Nd e Sm, respectivamente.

4.1 Fundamentos da Metodologia com o Traçador de Nd¹⁴⁵

Nesta nova metodologia, uma das vantagens reside no fato de que o Nd¹⁴⁵ utilizado como traçador é o isótopo com menor abundância natural entre os três sem interferência isobárica. Tanto Nd como Sm são poli-isotópicos. Cada um deles conta com 7 isótopos conforme mencionado na seção 2.1 e suas respectivas abundâncias isotópicas estão ilustradas na TAB. 2.1 da mesma seção.

As razões isotópicas de interesse na metodologia proposta são as razões $\text{Sm}^{147}/\text{Sm}^{149}$, $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{145}$, $\text{Nd}^{145}/\text{Nd}^{146}$ e $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{146}$. Para as razões $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{145}$ e $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{146}$ em amostra natural, isto é, sem traçador, assume-se um valor adequado para $\text{Nd}^{145}/\text{Nd}^{146}$ para efeitos de normalização, ou seja, para corrigir o fracionamento isotópico que ocorre durante as análises. A razão $\text{Nd}^{145}/\text{Nd}^{146}$ é utilizada em análises de amostras com traçador para determinações de Nd^{144} e Nd total em ppm. Para minimizar erros devido ao efeito de fracionamento as razões $(\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{146})_n$ podem ser corrigidas para um valor arbitrário assumido para $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{146}$, por exemplo, e em seguida desnormalizar para obter a razão média correta.

A utilização de duas razões diferentes para normalização é a nossa única alternativa, pois na razão $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{146}$, o isótopo Nd^{143} é o radiogênico, variando de amostra para amostra, enquanto que na razão $\text{Nd}^{145}/\text{Nd}^{146}$, o isótopo Nd^{145} é o do traçador. Dessa forma, assume-se um valor arbitrário para somente fazer a correção de fracionamento em amostras traçadas.

A razão $\text{Sm}^{147}/\text{Sm}^{149}$, em que a precisão não necessita ser da mesma ordem de grandeza da razão $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144}$, pode ser medida e normalizada para Nd e "desnormalizada" em seguida. A razão $\text{Sm}^{147}/\text{Sm}^{149}$ não pode ser normalizada pela razão $\text{Sm}^{147}/\text{Sm}^{152}$ devido à presença do Gd^{152} , conforme será comentado mais à frente.

Neste aspecto, mostraremos que a razão $(\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{145})_n$, que é de grande interesse, pode ser corrigida assumindo uma razão adequada de normalização para $\text{Nd}^{145}/\text{Nd}^{146}$. Para obter o valor da razão $(\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144})_n$ da amostra natural (equação 4.1) deve-se multiplicar a razão $(\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{145})_n$ da amostra sem traçador pela razão $(\text{Nd}^{145}/\text{Nd}^{144})_N$, que tem um valor igual a 0,348403 que é a média dos padrões internos Spex e J&M nos anos de 2003 e 2004 (anexos C, D e E).

$$\left(\text{Nd}^{143} / \text{Nd}^{144} \right)_n = \left(\text{Nd}^{143} / \text{Nd}^{145} \right)_n \left(\text{Nd}^{145} / \text{Nd}^{144} \right)_N \quad (4.1)$$

Inicialmente, assumiu-se um valor de 0,708020 para a razão de normalização $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{146}$ obtido da média do padrão Spex, para o qual as amostras utilizadas neste trabalho foram normalizadas. Posteriormente, procedeu-se algumas análises com uma solução de calibração *shelf* 2A normalizando-as para um valor da razão $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{146}$ igual a 0,7101232, somente para fins de correção e para o qual obtivemos bons resultados. O valor $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{146} = 0,7101232$ é o valor de CHUR, ou seja:

$$\left(\text{Nd}^{143} / \text{Nd}^{146} \right)_{CHUR} = \frac{\left(\text{Nd}^{143} / \text{Nd}^{144} \right)_{CHUR}}{\left(\text{Nd}^{146} / \text{Nd}^{144} \right)_N} = \frac{0,512638}{0,7219} = 0,7101232 \quad (4.2)$$

Para essa correção outras alternativas possíveis seriam as razões $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{146} = 0,70855$ para material crustal, $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{146} = 0,71073$ para material mantélico (tipo MORB). Para a razão $\text{Nd}^{145}/\text{Nd}^{146}$ assumiu-se um valor igual a 0,482622, que é a média dos padrões internos Spex e J&M analisados no modo dinâmico durante 2003 e 2004 (anexos C, D e E) e também, como já mencionado anteriormente, essa razão de normalização só pode ser utilizada em amostras não traçadas.

TABELA 4.1 – Exemplos da análise da solução de calibração *shelf* 2A normalizada para $\text{Nd}^{145}/\text{Nd}^{146} = 0,48262$.

Amostra	$(\text{Sm}^{147}/\text{Sm}^{149})_m$	$(\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{145})_n$	$(\text{Nd}^{145}/\text{Nd}^{146})_m$	$(\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{146})_n$
Sol. 2A	1,093823	1,467054	0,483244	0,708030
Sol. 2A	1,092814	1,467258	0,483030	0,708128
Sol. 2A	1,094296	1,467054	0,483373	0,708045
Média	1,093644	1,467122	0,483216	0,708067
1 σ	0,000618	0,000096	0,000141	0,000043
Erro (%)	0,056515	0,006561	0,029283	0,00612

Na TAB. 4.1 e 4.2 são apresentados alguns resultados das análises da solução *shelf* 2A ($Nd_N + Sm_N$) com duas razões de normalização diferentes, $Nd^{145}/Nd^{146} = 0,482622$ (ver TAB. 4.1) e $Nd^{143}/Nd^{146} = 0,7101232$ (TAB. 4.2). A razão Sm^{147}/Sm^{149} é normalizada com a mesma razão de normalização para o Nd e em seguida deve ser desnormalizada, para fornecer um valor medido real que consta como $(Sm^{147}/Sm^{149})_m$.

TABELA 4.2 – Exemplos da análise da solução de calibração *shelf* 2A normalizada para $Nd^{143}/Nd^{146} = 0,7101232$.

Amostra	$(Sm^{147}/Sm^{149})_m$	$(Nd^{143}/Nd^{145})_n$	$(Nd^{145}/Nd^{146})_n$	$(Nd^{143}/Nd^{146})_m$
Sol. 2A	1,095277	1,469878	0,483117	0,712244
Sol. 2A	1,093864	1,469890	0,483113	0,711114
Sol. 2A	1,095200	1,469953	0,483092	0,711827
Sol. 2A	1,091890	1,469871	0,483119	0,709670
Sol. 2A	1,093669	1,469850	0,483126	0,710856
Média	1,093980	1,469888	0,483114	0,711142
1 σ	0,001237	0,000035	0,000011	0,000887
Erro (%)	0,113059	0,002373	0,002374	0,124706

Embora que o número de amostras tenham sido diferentes (TAB. 4.1 e TAB. 4.2), observa-se que os erros para $(Sm^{147}/Sm^{149})_m$ e $(Nd^{143}/Nd^{145})_n$ mostram comportamentos antagônicos. O erro de 0,0024% para $(Nd^{143}/Nd^{145})_n$ quando normalizada por $Nd^{143}/Nd^{146} = 0,7101232$ é significativamente menor que 0,0066%, que constitui o erro obtido normalizando-se para $Nd^{145}/Nd^{146} = 0,482622$. Verifica-se o oposto para o caso dos erros para $(Sm^{147}/Sm^{149})_m$. Neste caso, pode ser fortuito ou associado a uma estatística deficiente, ou seja, pouco número de dados. Por envolver diferença de três massas, as correções de fracionamento assumindo $Nd^{143}/Nd^{146} = 0,7101232$ devem resultar dados mais precisos para as razões $(Nd^{143}/Nd^{145})_n$ e $(Nd^{145}/Nd^{146})_n$ como pode ser observado (TAB. 4.2).

Os cálculos para obter os valores do ϵ_{Nd} , T_{DM} e $X (Sm^{147}/Nd)^{144}$ com essa metodologia que envolve o traçador isotópico de Nd^{145} são as mesmas equações utilizadas

na metodologia clássica de Sm/Nd com o traçador isotópico de Nd¹⁵⁰ (ver equações 2.4, 2.7 e 3.3).

Um esquema simplificado do procedimento proposto para a preparação de amostras para a metodologia com o traçador isotópico de Nd¹⁴⁵ está ilustrado na FIG. 4.1.

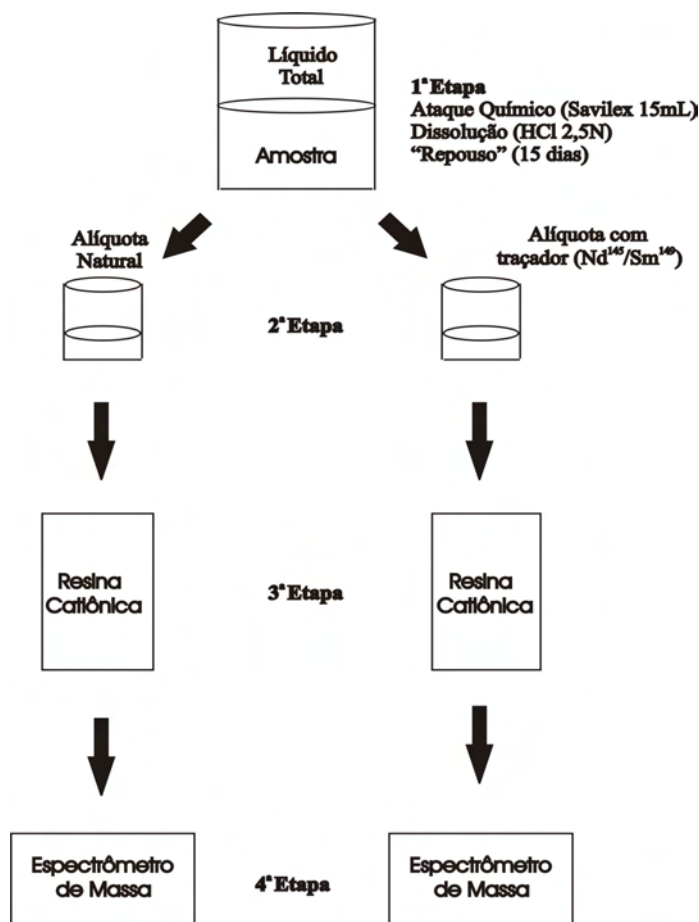


FIGURA 4.1 – Esquema simplificado do procedimento para preparação da amostra para a metodologia com traçador isotópico de Nd¹⁴⁵.

O procedimento proposto para a preparação das amostras é o chamado de alíquotagem, ou seja, a adição do traçador é realizada em alíquotas após o ataque químico. Então, a partir de uma única abertura de amostra, o líquido total é dividido em duas

alíquotas, uma alíquota para o natural, e a outra alíquota para o traçador isotópico combinado de $\text{Nd}^{145}/\text{Sm}^{149}$. Este procedimento pode ser visto como uma forma de simplificar a metodologia proposta, pois conforme mencionado anteriormente, tem-se a necessidade da razão $(\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{145})_{\text{N}}$ no natural para o cálculo da idade modelo T_{DM} .

Contudo, a grande vantagem é a possibilidade de se efetuar em uma única espectrometria as determinações de $(\text{Sm}^{147}/\text{Sm}^{149})_{\text{m}}$ e $(\text{Nd}^{145}/\text{Nd}^{146})_{\text{m}}$. Espectrômetros modernos, como o existente no LGI-UFRGS, permitem leitura simultânea de até nove isótopos, conforme comentado anteriormente no capítulo 3. Assim, uma das possíveis configurações dos diversos coletores utilizados para o desenvolvimento deste trabalho para o modo estático, acha-se ilustrado a seguir:

Coletores	L4	L3	L2	L1	Axial	H1	H2	H3	H4
Isótopos	Nd^{142}	Nd^{143}	Nd^{144}	Nd^{145}	Nd^{146}	Sm^{147}	Sm^{149}	Nd^{150}	Sm^{152}
Interferentes	Ce^{142}		Sm^{144}		BaO		(Ba, Cs)O	Sm^{150}	Gd^{152} , (Ba, Ce)O

A única interferência que poderia nos preocupar seria devido ao $\text{Ba}^{130}\text{O}^{16}$, ou seja, na massa 146. Felizmente o bário é bivalente e grande parte é eluído antes dos ETR's, que são trivalentes. Ainda que presente, como é comum, à temperatura ou corrente de filamento adequado para as análises isotópicas de Sm e Nd, o bário é queimado totalmente, da mesma forma que o CsO, que é um elemento monovalente.

Outra possível configuração dos coletores para o modo estático, que não foi desenvolvido neste trabalho, mas que pode ser feito em um trabalho futuro, é como ilustrado abaixo:

Coletores	L4	L3	L2	L1	Axial	H1	H2	H3	H4
Isótopos	$^{14}\text{Ce}^{14}$	$^{141}\text{Pr}^{141}$	$^{143}\text{Nd}^{143}$	$^{145}\text{Nd}^{145}$	$^{146}\text{Nd}^{146}$	$^{147}\text{Sm}^{147}$	$^{149}\text{Sm}^{149}$	$^{151}\text{Eu}^{151}$	$^{153}\text{Eu}^{153}$

Com esta configuração acima, é possível obter análises de európio (Eu) por DI e dosagens de cério (Ce) e praseodímio (Pr) pela clássica metodologia de comparação de picos (PCM). Assim, um total de cinco ETR's podem ser analisados em uma única deposição e com um único arranjo de nove coletores.

Nessa metodologia com o traçador isotópico combinado de Nd^{145}/Sm^{149} , que podemos analisar simultaneamente Sm e Nd, elaborou-se uma possível configuração para o modo dinâmico, que se encontra ilustrada abaixo, mas no qual não foram realizadas medidas para avaliar os resultados do seu funcionamento.

Coletores	L2	L1	Axial	H1	H2
Seqüência 1	Nd^{143}	$Nd^{144}+Sm$	Nd^{145}	Nd^{146}	Sm^{147}
Seqüência 2	$Nd^{144} + Sm$	Nd^{145}	Nd^{146}	Sm^{147}	$Nd^{148}+Sm$
Seqüência 3	Nd^{145}	Nd^{146}	Sm^{147}	$Nd^{148}+Sm$	Sm^{149}

4.2 Preparação do Traçador de Nd^{145}

A solução do traçador para Nd utilizado nesse trabalho não é idealmente enriquecida em Nd^{145} , ou seja, próximo de 100%. A abundância é de aproximadamente 92% nesse isótopo. Na TAB. 4.3, são apresentados os valores das razões isotópicas e a abundância dos isótopos do traçador de Nd^{145} do LGI-UFRGS.

TABELA 4.3 - Composição isotópica e as razões isotópicas do traçador relativas à massa 145.

Isótopo	Abundância (%)	Razões Isotópicas	Erro (σ)
Nd^{142}	0,93	0,010105	0,0000014
Nd^{143}	0,67	0,007289	0,0000010
Nd^{144}	2,56	0,027932	0,0000020
Nd^{145}	91,78	1,000000	-
Nd^{146}	3,64	0,039632	0,0000020
Nd^{148}	0,27	0,003010	0,0000060
Nd^{150}	0,14	0,001576	0,0000032

Como já mencionado no capítulo 3, a técnica de diluição isotópica baseia-se na adição de uma certa quantidade do traçador, de concentração conhecida, em uma certa quantidade de amostra de concentração a ser determinada. A concentração do traçador é determinada misturando uma solução de calibração em que a concentração do elemento natural é conhecida. Para se saber com precisão a concentração do traçador, normalmente são efetuadas várias misturas de calibração.

Essas misturas de calibração são combinações, em geral, de alíquotas iguais da solução do traçador (1mg do traçador dissolvido num volume adequado para se obter uma concentração desejada) e uma solução padrão (*shelf*) de uma amostra quimicamente pura (de composição isotópica normal). No nosso caso, a solução padrão utilizada para calibrar o traçador isotópico foi a solução de calibração *shelf* 2A, com uma concentração de 18,85 ppm no Nd e 5,59 ppm no Sm. Essas misturas devem atingir total homogeneização para evitar possíveis diferenças nas concentrações das soluções do traçador, já que são feitas pelo menos três misturas para calibrar a solução do traçador e todas elas devem fornecer um valor igual pelo menos até a segunda casa após a vírgula.

Para este trabalho foram preparadas duas soluções de traçador combinado de Sm e Nd, uma mais concentrada em Nd¹⁴⁵ e Sm¹⁴⁹ para basaltos, que chamamos de RS-6, e uma menos concentrada nesses isótopos para xenólitos mantélicos, que chamamos de RS-7.

Com os resultados das análises das misturas de calibração fornecidas pelo espectrômetro de massa, pode-se calcular as concentrações das soluções do traçador. Para saber a concentração do Nd¹⁴⁵ na solução do traçador basta utilizar a equação abaixo:

$$C_{t}^{145} = \frac{C_{N}^{146} \cdot P_{S} \cdot 145}{Z_{Nd} \cdot P_{t}} \quad (4.3)$$

onde P_S é o peso da solução de calibração natural, P_t é o peso do traçador, C_N^{146} é a concentração de Nd^{146} no natural e para Z_{Nd} pode-se utilizar o Z simplificado (Z_{sim}) ou o Z corrigido (Z_{corr}) de Nd para uma melhor precisão, cujas expressões aparecem abaixo:

$$Z_{sim} = \frac{\left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}} \right)_m \left(\frac{Nd^{146}}{Nd^{145}} \right)_t - 1}{\left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}} \right)_N - \left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}} \right)_m} \quad (4.4)$$

e

$$Z_{corr} = \frac{\left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{146}} \right)_m \left(\frac{Nd^{146}}{Nd^{145}} \right)_t (1 + 3\alpha_L) - \left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{145}} \right)_t}{\left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{146}} \right)_N - \left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{146}} \right)_m (1 + 3\alpha_L)} \quad (4.5)$$

O desenvolvimento para obter a equação para o Z_{corr} se encontra em anexo (ANEXO A). Para determinar a concentração de Sm^{149} na solução do traçador utiliza-se a mesma equação 4.3.

$$C_t^{149} = \frac{C_N^{149} \cdot P_S \cdot 149}{Z_{Sm} \cdot P_t} \quad (4.6)$$

onde P_S é o peso da solução de calibração natural, P_t é o peso de spike, C_N^{149} é a concentração de Sm^{149} no natural e para Z_{Sm} , como não é necessário tanta precisão para Sm, pode ser utilizado somente o Z simplificado (Z_{sim}) (ver equação 3.12).

Para determinar as concentrações de Sm e Nd das amostras desta metodologia com o traçador Nd^{145} , utiliza-se as mesmas equações que foram apresentadas acima (equações 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6). Na TAB. 4.4 aparecem os valores utilizados nos cálculos para a obtenção das concentrações de Nd e Sm.

TABELA 4.4 - Dados utilizados para os cálculos da concentração de Nd e Sm das amostras utilizadas neste trabalho.

	Nd	Sm
R_m	(143/146) _m e (145/146) _m = medidas no espectrômetro	(147/149) _m = medida no espectrômetro
R_t	(146/145) _t = 0,039812 ± 0,000012	(147/149) _t = 0,003740 ± 0,00018
R_N	(145/146) _N = 0,482622 ± 0,000033	(147/149) _N = 1,08506 ± 0,000028
C_t	Conc. Nd ¹⁴⁵ = 0,0176 μ mols/g	Conc. Sm ¹⁴⁹ = 0,004866 μ mols/g
PA	Peso atômico = 144,24	Peso atômico = 150,35
A	Abundância 146 = 0,1726	Abundância 149 = 0,13820

Na TAB. 4.5, estão os resultados das concentrações das soluções de traçador RS-6 e RS-7 obtidos através das misturas de calibração. O valor da razão C^{149}_t/C^{145}_t obtido para a solução de traçador RS-6 através das misturas de calibração foi de $0,277054 \pm 0,000057$ (0,020 %) e para o RS-7 foi de $0,51784 \pm 0,00026$ (0,051 %).

TABELA 4.5 - Resultados das concentrações dos traçadores RS-6 e RS-7.

	RS-6			RS-7		
	Nd¹⁴⁵ (ppm)	Sm¹⁴⁹ (ppm)	q¹⁴⁹t/q¹⁴⁵t	Nd¹⁴⁵ (ppm)	Sm¹⁴⁹ (ppm)	q¹⁴⁹t/q¹⁴⁵t
MC-1	2,5473	0,7246	0,276974	0,6094	0,3242	0,51811
MC-2	2,5461	0,7268	0,277105	0,6078	-	-
MC-3	2,5463	0,7262	0,277083	0,6103	0,323	0,51758
Média	2,5466	0,7258	0,277054	0,6092	0,3236	0,51784
1 σ	0,00052	0,00093	0,000057	0,00103	0,0006	0,000265

4.2.1 Erros Devidos ao Nd¹⁴⁵ e ao Z

Como na seção 3.2.2, consideremos desprezíveis os erros devidos à pesagem. O erro em Nd¹⁴⁴ ou Nd_{total}, fica restrito às indeterminações devido à C^{145}_t e Z. O erro devido a Z pode ser estimado utilizando a fórmula simplificada para Z do Nd, ou seja:

$$\sigma_Z^2 = \left(\frac{Nt-1}{(N-m)^2} \right)^2 \sigma_m^2 + \left(\frac{m}{N-m} \right)^2 \sigma_t^2 + \left(\frac{1-mt}{(N-m)^2} \right)^2 \sigma_N^2 \quad (4.7)$$

Neste estudo, $\sigma_{N,m,t}$ são os desvios padrões correspondentes a N, m e t, ou seja, da razão (Nd^{145}/Nd^{146}) no natural(N), na mistura (m) e no traçador(t), conforme expresso abaixo:

$$\sigma_{Z_{Nd}}^2 = \left(\frac{\left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}} \right)_N \left(\frac{Nd^{146}}{Nd^{145}} \right)_t - 1}{\left(\left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}} \right)_N - \left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}} \right)_m \right)^2} \right)^2 \sigma_m^2 + \left(\frac{\left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}} \right)_m}{\left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}} \right)_N - \left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}} \right)_m} \right)^2 \sigma_t^2 + \left(\frac{1 - \left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}} \right)_m \left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}} \right)_t}{\left(\left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}} \right)_N - \left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}} \right)_m \right)^2} \right)^2 \sigma_N^2 \quad (4.8)$$

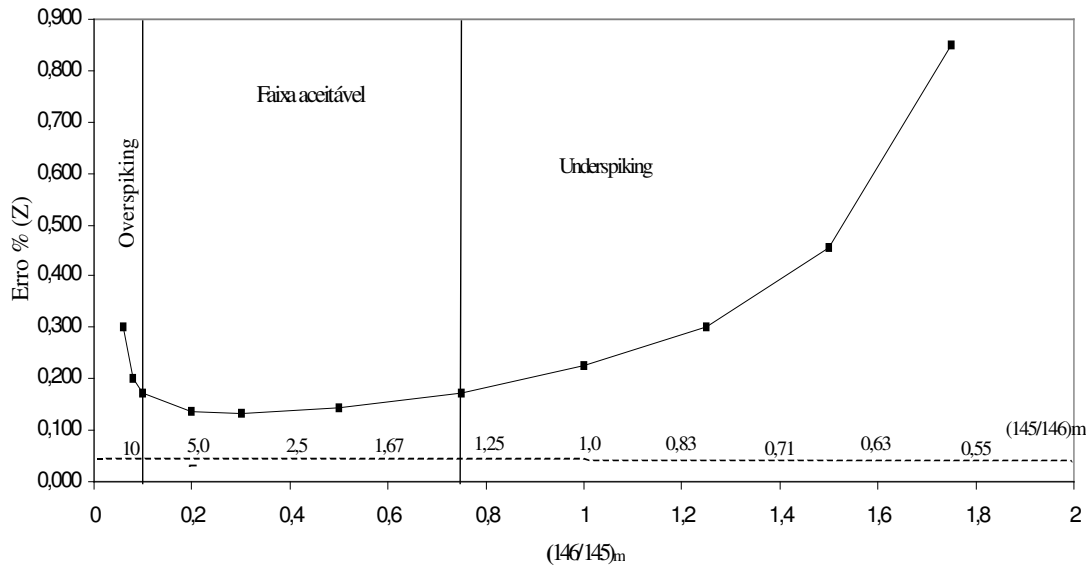


FIGURA 4.2 – Faixa aceitável de traçador para razões $(Nd^{146}/Nd^{145})_m$ em misturas em que o traçador é Nd^{145} com cerca de 92% de pureza.

O erro de Z para o Sm se utiliza a mesma equação 3.15 da seção 3.2. Dessa forma, o erro de X será:

$$\sigma_x = \left[\left(\frac{Z_{Sm} K}{Z_{Nd}} \right)^2 \sigma_R^2 + \left(\frac{RK}{Z_{Nd}} \right)^2 \sigma_{Z_{Sm}}^2 + \left(\frac{RZ_{Sm} K}{Z_{Nd}^2} \right)^2 \sigma_{Z_{Nd}}^2 \right]^{1/2} \quad (4.9)$$

onde as constantes R (C^{149}_v/C^{145}_v) e K ($(Sm^{147}/Sm^{149})_N/(Nd^{144}/Nd^{145})_N$) tem valores iguais a 0,277054 e 0,38001, respectivamente.

Podemos também obter a porcentagem do erro de X:

$$X(\%) = (\sigma_x / X) \times 100 \quad (4.10)$$

O Y calculado da amostra, ou seja, $(Nd^{143}/Nd^{144})_{calc}$, não pode ser obtido através desta metodologia, devido a impossibilidade de se trabalhar com mais um isótopo e obter uma terceira razão isotópica para efetuar as devidas correções relativas à presença do traçador e fracionamento. Dessa forma, a amostra deve ser analisada também no natural, para obtermos a razão $(Nd^{143}/Nd^{144})_N$ e então calcular a idade T_{DM} da amostra em questão.

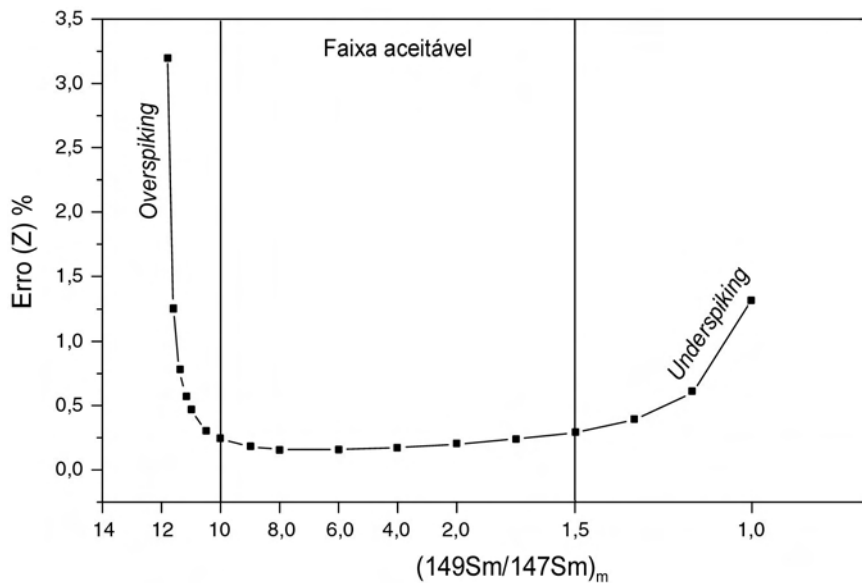


FIGURA 4.3 – Faixa aceitável de traçador para as razões $(Sm^{149}/Sm^{147})_m$ em misturas em que o traçador é o Sm^{149} com cerca de 98% de pureza.

O erro percentual para Z em função da razão $(Nd^{146}/Nd^{145})_m$ medidas na mistura pode ser visualizada na FIG. 4.2. Para a obtenção da curva assumimos como sendo de 0,1%

os erros nas razões, enquanto que as razões do natural e do traçador com os respectivos erros foram $(Nd^{145}/Nd^{146})_N = 0,48242 \pm 0,000033$ e $(Nd^{146}/Nd^{145})_t = 0,039812 \pm 0,000012$.

Ao analisarmos a FIG 4.2, deduzimos que o menor erro de 0,133 % para $Z = 0,193$ corresponde a uma mistura em que a razão $(Nd^{146}/Nd^{145})_m$ seja de 0,30. Os erros aumentam à medida que nos aproximamos do valor da razão do traçador ou do natural. A faixa aceitável em que os erros são menores do que cerca de 0,20 % fica entre 0,10 a 0,75 para esta razão. Assim, para se efetuar corretamente a dosagem de traçador ou “spikagem”, deve se saber o teor aproximado de Nd ou pelos menos o tipo de rocha.

Na FIG. 4.3, está ilustrada a faixa aceitável de traçador em que os erros são menores para Sm, que fica entre 1,5 a 10 para a razão $(Sm^{149}/Sm^{147})_m$ com erros menores que 0,25% e a melhor razão assumida é de aproximadamente 8,0.

Na TAB. 4.6, aparecem os teores aproximados tanto de Nd como o de Sm, assim como nas misturas quando se utiliza o traçador combinado de Nd^{145} e Sm^{149} designado como RS-6.

TABELA 4.6 – Razões aceitáveis $(Nd^{146}/Nd^{145})_m$ e $(Sm^{147}/Sm^{149})_m$ para diferentes tipos de rocha e minerais.

Rocha/mineral	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Spike (g)	Amostra (g)	$(Nd^{146}/Nd^{145})_m$	$(Sm^{147}/Sm^{149})_m$
Granito	40	7	0,03	0,2	0,340277	0,181604
Nefelina sienito	75,5	14	0,03	0,4	0,324116	0,181604
Granito Alto-Ca	30	6	0,03	0,15	0,340277	0,202717
Granito Baixo-Ca	45	8	0,03	0,2	0,375148	0,202717
Basalto OIB	41,5	8,07	0,03	0,2	0,350887	0,204158
Basalto N-MORB	10,3	3,3	0,05	0,1	0,298994	0,260546
Basalto CRB	24,2	5,32	0,05	0,2	0,342646	0,220236
Basalto toleíticos	30	10	0,05	0,2	0,408650	0,351446
Folhelhos	50	10,4	0,03	0,3	0,291505	0,180160
Calcário marinho	8,8	2	0,07	0,1	0,347835	0,229386
Andesitos Alto-K	25	5	0,05	0,2	0,352058	0,209538
Granada	2,2	1,2	0,25	0,1	0,316228	0,396162
Anortosito/Plag.	2	0,55	0,3	0,1	0,340277	0,260546
Clinopiroxênio	70	15	0,03	0,3	0,386463	0,242127

4.5 Interferência Isobárica entre os Elementos Terras Raras

A interferência isobárica ocorre quando dois ou mais elementos ou compostos moleculares possuem o mesmo número de massa. Esse efeito pode ser reduzido pelas diferenças na temperatura de emissão ou pela separação em dois ou três grupos (exemplo, La-Gd e Dy-Lu). Na TAB. 4.7, são apresentados os elementos que são isóbaros entre si e os óxidos interferentes nessas massas.

TABELA 4.7 – Apresenta os elementos e óxidos interferentes nas massas dos ETR's de interesse.

Nº de massa	Elementos (Abundância %)	Óxidos Interferentes
138	Ba (71,66), La (0,089) e Ce (0,250)	-
139	La (99,911)	-
140	Ce (88,48)	-
142	Ce (11,07) e Nd (27,09)	-
143	Nd (12,14)	-
144	Nd (23,83) e Sm (3,16)	-
145	Nd (8,29)	-
146	Nd (17,26)	Ba ¹³⁰ (0,101)
147	Sm (15,07)	-
148	Nd (5,74) e Sm (11,27)	Ba ¹³²
149	Sm (13,84)	Cs ¹³³
150	Nd (5,63) e Sm (7,47)	Ba ¹³⁴
151	Eu (47,77)	Ba ¹³⁵
152	Sm (26,63) e Gd (0,20)	Ba ¹³⁶ , Ce ¹³⁶
153	Eu (52,23)	Ba ¹³⁷
154	Sm (22,53) e Gd (2,15)	Ba ¹³⁸
155	Gd (14,73)	La ¹³⁹
156	Gd (20,47)	Ce ¹⁴⁰
157	Gd (15,68)	-

Elementos diferentes, especialmente os de valências distintas, são emitidos do filamento a temperaturas diferentes. Assim, muitos elementos podem ser analisados sequencialmente na presença de íons interferentes ou para eliminar algum interferente pode-se dar uma queimada na amostra, ou seja, aumentar a intensidade da corrente no

filamento lentamente e deixar amostra alguns minutos nessa temperatura. Um exemplo clássico é a análise isotópica de Sr, com algo de Rb.

O elemento európio é o primeiro elemento a ser ionizado dos ETR's e que tem um pouco de interferência do Ba como óxido. Em seguida, a emissão do Sm cresce à medida que o sinal do Eu vai caindo, sem acréscimo na corrente do filamento. Com um arranjo triplo de filamentos temos grandes interferências para o Sm, como por o exemplo a do LaO, CeO, BaO, Nd e Gd. Isso pode ser minimizado através de uma boa separação química. Como no nosso caso somente utilizamos as colunas catiônicas, onde aparecem todos os ETR's, a nossa possibilidade de se medir restringe tão somente à razão $\text{Sm}^{147}/\text{Sm}^{149}$.

A restrição, como já foi mencionado anteriormente, é a impossibilidade de se utilizar a razão $\text{Sm}^{147}/\text{Sm}^{152}$ para normalização, devido a presença do Gd^{152} , que apesar de ter uma abundância pequena de apenas 0,2 %, interfere negativamente. O Gd tem baixa volatilidade e dessa forma necessita-se de uma temperatura alta do filamento para queimá-lo. Portanto, em uma análise, caso tentarmos queimar o Gd perderemos o sinal do Sm conseqüentemente.

Para minimizar o erro devido ao fracionamento, o artifício de se corrigir utilizando a razão verificada no $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{146}$, a exemplo da utilização do tálio para corrigir razões isotópicas do Pb, parece-nos muito aceitável. Neste caso também, o Nd e o Sm evaporam e ionizam quase que nas mesmas condições de temperatura.

Para a análise do neodímio é requerido um significativo aumento na temperatura de evaporação do filamento para poder medir um sinal forte e estável em torno de 1 V. Neste estágio, em alguns casos o sinal do Sm e do Eu, podem desaparecer. O Ce^{142} interfere fortemente no Nd^{142} e um pouco de BaO pode também interferir em alguns dos isótopos (Nd^{146} , Nd^{148} e Nd^{150}). A interferência por BaO pode ser monitorada através do Ba^{138} de

71,70 % de abundância. Normalmente, a interferência desaparece ou é mínima quando se chega às condições adequadas de análise simultânea de Nd e Sm que é entre 0,5 e 1,0 V. para Nd¹⁴⁶ ou Sm¹⁴⁹.

Capítulo 5

RESULTADOS DA METODOLOGIA

COM Nd¹⁴⁵ COMO TRAÇADOR

5. Resultados da Metodologia com Nd¹⁴⁵ como Traçador

5.1 Metodologia de Trabalho

Para realização deste trabalho, foram escolhidas amostras já analisadas anteriormente pela metodologia clássica Sm/Nd utilizando o traçador RS-1A (traçador combinado de Nd¹⁵⁰ e Sm¹⁴⁹). As amostras escolhidas foram o tonalito Vila Nova (BR-126/8), o granito Valsungana (PCA-0025A) e o basalto BHVO-2 (padrão interlaboratorial). Estas amostras foram propositadamente escolhidas por terem idades T_{DM} e composições isotópicas diferentes e, com isso, mostrar melhor o funcionamento da metodologia proposta.

A metodologia de trabalho desenvolvida nas amostras acima seguiu a trajetória relacionada abaixo:

- metodologia clássica Sm/Nd utilizando o traçador RS-1A (traçador combinado de Nd¹⁵⁰ e Sm¹⁴⁹) e passando nas colunas catiônicas (colunas para Rb/Sr) e nas colunas de “pó de teflon” (colunas para Sm/Nd);
- análises isotópicas no natural, isto é, sem adição de traçador na amostra, passando somente nas colunas catiônicas;
- metodologia proposta, utilizando o traçador RS-6 (traçador combinado de Nd¹⁴⁵ e Sm¹⁴⁹) e passando somente na coluna catiônica coletando todos os ETR's.

Os procedimentos analíticos feitos nas amostras, ou seja, dosagens de traçador, ataque químico, separação dos elementos nas colunas e deposição das amostras foram os mesmos apresentados na seção 3.3 e adotados pelo LGI-UFRGS. A única diferença foi a de utilizar somente as colunas catiônicas no caso das amostras traçadas com RS-6. O material coletado das amostras traçadas com RS-6, isto é, todos os ETR's, como na metodologia clássica, é levado à secura completa na chapa quente e, posteriormente, levado para a deposição em filamento triplo (Ta, Re, Ta) para análises isotópicas no espectrômetro.

Na metodologia clássica Sm/Nd e na que estamos propondo, as amostras foram também traçadas em alíquotas apropriadas da solução final, conforme mencionado na seção 4.1. Dessa forma, o líquido total, após ataque químico, foi dividido em três alíquotas; uma alíquota foi para a metodologia clássica com o traçador RS-1A (traçador combinado de $\text{Nd}^{150}/\text{Sm}^{149}$), uma para o traçador RS-6 (traçador combinado de $\text{Nd}^{145}/\text{Sm}^{149}$) e uma outra alíquota para a amostra sem traçador (natural). Alguns resultados deste procedimento são mostrados na seção 5.3.2.

5.2 Condições de Análise para as Amostras

As análises foram realizadas no LGI-UFRGS, utilizando um espectrômetro de massa *multi-colector* por ionização termal, Micromass modelo VG Sector 54, conforme comentado na seção 3.1. As razões isotópicas foram determinadas no modo estático e utilizando 5 coletores Faraday.

Por envolver neodímio, todos os ETR's separados, com Nd e Sm devidamente traçados, são depositados em um dos filamentos laterais, geralmente no externo (outer), do

clássico arranjo triplo de filamentos (Ta, Re, Ta). Em média as correntes adequadas foram de 4,5 A para filamento central de Re e de 2,5 A para os filamentos laterais de Ta. As análises normalmente foram iniciadas procurando o sinal do Re^{187} do filamento central com aproximadamente 2×10^{-3} V de intensidade, para efetuar uma focalização preliminar. Intensidade desta ordem para um filamento de Re de 0,001" x 0,025" (espessura x largura) é conseguida entre cerca de 4,3 a 4,7 A de corrente, com corrente nos filamentos laterais de dimensões similares mantida em torno de 2,2 A. A seguir, a corrente no filamento lateral, com a massa 146 sintonizada no axial, foi aumentada gradualmente até que as intensidades do Nd^{145} e Sm^{149} tornassem apropriadas (algo entre 0,2 e 1,0 V) para as medidas simultâneas.

Ao analisar Sm e Nd depositados junto com os demais ETR's em um dos filamentos laterais constatou-se que a corrente necessária para o filamento é mais baixa do que requerida para análises individuais do Nd que é da ordem de 3,0A, podendo possibilitar um fracionamento menor do que na análise convencional. A eficiência de ionização é aparentemente melhor para Nd. Em geral, no começo da análise o Sm apareceu antes do Nd, mas com um sinal fraco, que ficou mais intenso conforme o sinal do Nd foi crescendo. Parece que a presença dos demais ETR's auxiliou a não inibir os sinais de Sm e Nd, deixando-os mais intensos e estáveis.

Em geral 100 a 150 razões com Nd^{145} ou $\text{Nd}^{144} + \text{Sm}^{144}$ com uma intensidade do sinal em torno de 0,5 V, foram suficientes para se obter erros da ordem de 30 ppm para desvio médio da média. Na espectrometria não há o que se preocupar muito com a intensidade do Sm^{149} que foi entre 0,1 e 0,3 V. Somente foi preciso observar a intensidade da massa 142 no coletor L4, pois este pico não é devido somente ao Nd^{142} , mas também ao ^{142}Ce cuja abundância é de aproximadamente 11,08 % do total. Quando a intensidade do

Ce¹⁴² for bastante alta na amostra (não exceder 10 Volts), há apenas que queimá-lo por alguns minutos para que a intensidade no 142 chegue a alguns volts.

Os erros nas razões isotópicas do Nd, em geral, pareceram ser menores do que no método convencional. Usualmente a razão $(Nd^{143}/Nd^{145})_n$ ficou entre 7 a 15 ppm e esse erro foi igual para a razão $(Nd^{145}/Nd^{146})_n$, pois $Nd^{145}/Nd^{146} = (Nd^{145}/Nd^{143}) \times (Nd^{143}/Nd^{146})$.

Para Sm, os erros em geral foram maiores, em torno de 20 a 35 ppm, pois a normalização foi efetivada com base na razão $Nd^{143}/Nd^{146} = 0,7101232$ (CHUR normalizado) ou $Nd^{143}/Nd^{146} = 0,708020$ (média do padrão Nd Spex). Quando os erros para Sm ficaram maiores que 30 ppm, a correção usando Nd não foi eficaz, neste caso assumiram-se os blocos iniciais em que os erros foram menores.

Em algumas análises foram medidas as razões Sm^{147}/Nd^{146} e observou-se que ela é muito variável durante a análise. A razão é alta, em torno de 0,2 a 0,3 na amostra natural, no início da análise, tornando-se 40 % menor no final da análise. O Sm fraciona mais do que o Nd e o sinal começa a decrescer antes do que o mesmo. Portanto, essa razão não nos mostrou ser muito aconselhável para utilizá-la como um parâmetro de controle para fracionamento durante as análises.

Durante a análise de Sm e Nd de forma simultânea, observou-se a presença dos demais ETR's e outros óxidos e também de elementos como Ba cuja intensidade era muito alta no início. Portanto, deve-se evitar procurar o sinal referente às massas desses elementos, principalmente as massas 138, 139, 140, 154, 155 e 156, que correspondem aos elementos Ba, La, Ce e seus óxidos. Dessa forma, não prejudicamos o funcionamento do espectrômetro, pois em muitas amostras verificou-se que os sinais desses elementos aproximavam-se de 11 V, valor limite para os amplificadores Faraday utilizados nos espectrômetros VG Sector.

Foi realizado um total de 36 análises de Sm-Nd para as amostras feitas com os traçadores RS-1A, com RS-6 e em alíquotas. Os resultados das análises espectrométricas das amostras encontram-se no ANEXO F. Os valores das médias obtidas para os padrões Spex e Johnson Matthey utilizados durante o transcorrer das análises encontram-se na seção 3.1. Os valores de brancos laboratoriais obtidos durante as análises foram de 0,80 ng para Sm e de 1,09 ng para Nd. Correções para brancos foram insignificantes.

5.3 Resultados das Amostras

5.3.1 Resultados das Amostras sem Aliquotagem

Na TAB. 5.1, são apresentados os resultados obtidos no LGI- UFRGS com RS-1A (traçador combinado de Nd ¹⁵⁰ e Sm ¹⁴⁹) e na TAB. 5.2 são apresentados os resultados com o traçador RS-6 (traçador combinado de Nd ¹⁴⁵ e Sm ¹⁴⁹) das amostras utilizadas para desenvolver este trabalho.

TABELA 5.1 - Dados das amostras obtidos no LGI- UFRGS traçadas com RS-1A.

Rocha	Amostra	Sm (ppm)	Nd (ppm)	Sm ¹⁴⁷ /Nd ¹⁴⁴	σ_X	Nd ¹⁴³ /Nd ¹⁴⁴	Erro (ppm) ^d	$\epsilon_{Nd(0)}$	T _{DM} (Ma)
Tonalito	Vila Nova	2,58	15,15	0,1034	0,000126	0,512428	18	-4,1	847
Granito	Valsungana	8,52	51,41	0,1009	0,000080	0,511527	13	-21,5	2020
Basalto	BHVO-2	4,62	18,58	0,1512	0,000217	0,513017	19	7,2	-
Basalto	BHVO-2	6,20 ^a	25,00 ^a	0,1499 ^b	nd	0,512983 ^c	10 ^c	nd	-

^aDado da USGS (certificado de Abril/2004)

^bRazão Sm¹⁴⁷/Nd¹⁴⁴ calculada a partir de determinações de Sm e Nd em ppm, onde Sm¹⁴⁷/Nd¹⁴⁴=Sm/Nd)*0,6046.

^cDado de Weiss *et al.* 2005.

^d Desvio padrão da média em ppm: SE = [$\sum \delta_i^2 / n(n-1)$]^{1/2} x 10⁶

Os resultados obtidos para as concentrações de Sm e Nd não concordam de uma forma geral. Concentrações obtidas utilizando o traçador combinado RS-6 são sensivelmente maiores do que as obtidas com o traçador RS-1A.

TABELA 5.2 - Resultados das concentrações de Sm e Nd, razões Sm^{147}/Nd^{144} e erro, desvio padrão da média em ppm das análises, $\epsilon_{Nd(0)}$ e idade modelo T_{DM} das amostras com o traçador RS-6.

Rocha	Sm (ppm)	Nd (ppm)	Sm^{147}/Nd^{144}	σ_X	Erro (ppm)	$\epsilon_{Nd(0)}$	T_{DM} (Ma)
Tonalito	2,83	16,56	0,1040	0,000034	13	-2,07	726
Tonalito	2,78	16,34	0,1035	0,000038	12	-2,07	722
Tonalito	2,78	16,33	0,1036	0,000039	16	-2,07	723
Média	2,80	16,41	0,1037	0,000037	14	-2,07	724
Granito	9,03	54,41	0,1015	0,000041	10	-22,66	2144
Granito	9,28	55,32	0,1021	0,000046	13	-22,66	2156
Granito	9,22	55,13	0,1017	0,000056	11	-22,66	2149
Média	9,18	54,95	0,1018	0,000048	11	-22,66	2149
Basalto	5,35	21,44	0,1518	0,000056	13	6,59	-
Basalto	4,99	20,10	0,1510	0,000080	8	6,59	-
Basalto	4,98	20,16	0,1503	0,000157	9	6,59	-
Média	5,11	20,57	0,1510	0,000098	10	6,59	-

Os resultados obtidos com o traçador RS-6, quando comparados com os resultados obtidos com o RS-1A, apresentam apreciáveis discrepâncias. Por outro lado, as razões Sm^{147}/Nd^{144} (X) e as idades modelos T_{DM} mostram-se razoavelmente concordantes.

5.3.2 Resultados das Amostras em Alíquotas

Neste trabalho cada amostra, após ataque químico, foi dissolvida em cerca de 15 mL de HCl 2,5N e mantida em repouso durante 15 dias em um frasco savilex de 15 mL. Após este período, alíquotas distintas foram tomadas e traçadas com os dois tipos de traçadores (RS-1A e RS-6), procedimento este que se encontra comentado com mais detalhes nas seções 4.1 e 5.1.

TABELA 5.3 – Resultados das concentrações de Sm e Nd, razões Sm^{147}/Nd^{144} e erro, razões Nd^{143}/Nd^{144} e erro, $\epsilon_{Nd(0)}$ e idade modelo T_{DM} das amostras com o traçador RS-1A e com o traçador RS-6 em alíquotas.

Rocha	Sm (ppm)	Nd (ppm)	Sm^{147}/Nd^{144}	σ_X	Nd^{143}/Nd^{144}	Erro (ppm)^a	$\epsilon_{Nd(0)}$	T_{DM} (Ma)
Traçador adicionado RS-1A								
Tonalito	2,58	15,28	0,1029	0,000095	0,512469 ^b	10	-3,3	793
Granito	8,40	51,25	0,0999	0,000106	0,511561 ^b	14	-21,0	1959
Basalto	4,03	16,54	0,1484	0,000167	0,513080 ^b	13	8,6	-
Traçador adicionado RS-6								
Tonalito	2,90	16,94	0,1140	0,000030	0,512532 ^c	13	-2,07	725
Granito	9,59	57,45	0,1016	0,000043	0,511476 ^c	10	-22,66	2145
Basalto	4,54	18,54	0,1490	0,000061	0,512976 ^c	13	6,59	-

^a Desvio padrão da média em ppm

^b Razões calculadas normalizadas para $Nd^{146}/Nd^{144} = 0,7219$

^c Razões em amostras não traçadas (natural)

As razões Nd^{143}/Nd^{144} assumidas para as amostras com o traçador RS-6, em que não é viável obter o Y_c calculado conforme comentado na seção 4.2.1, são as da amostra natural (sem adição de traçador). Os resultados das amostras feitas em alíquotas estão apresentados na TAB. 5.3.

Apesar da alíquotagem ser um procedimento não muito confiável, devido ao fato de que o líquido total possa não estar homogeneizado suficientemente, as razões Sm^{147}/Nd^{144} no tonalito Vila Nova e granito Valsungana mostraram-se bastante concordantes com resultados obtidos sem alíquotagem. Já no basalto de referência BHVO-2 as razões não são concordantes ao nível 1σ . Esta razão na alíquota apresentou-se bastante discordante quando comparada com os respectivos valores obtidos em solução total, chegando a 1,50 % com o traçador RS-1A e 1,34% ao se utilizar RS-6 na metodologia aqui proposta. No entanto, o valor de 0,1490 ($\pm 0,0017$) concorda experimentalmente com o único valor de 0,1496 calculado a partir de concentrações sugeridas pelo USGS (certificado de abril de 2004). No que tange à razão Nd^{143}/Nd^{144} neste basalto, a cifra obtida em rocha total de 0,512976 ($\pm 0,000067$) com a presente

sistemática proposta mostra-se bastante concordante com o resultado de 0,512983 ($\pm 0,000051$) de Weiss et al. (2005).

Capítulo 6

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6. Discussão dos Resultados

Os resultados obtidos para as concentrações de Sm e Nd não concordam de uma forma geral, especialmente aqueles obtidos com o basalto BHVO-2. Diferenças nas concentrações da ordem de 0,5 % podem ser considerados normais nas análises em duplicata por técnicas instrumentais (Amaral *et al.*, 1966). Erros maiores podem ser consignados à inhomogeneidade das amostras, procedimentos analíticos inadequados como solubilizações, traçamento (spiking) ou soluções padrões inadequadas, contaminações, interferências (matriciais, espectrais, isobáricas, etc), técnica analítica inadequada e a erros de pesagem entre outros. No nosso entender, cremos que qualquer uma das causas possam explicar as discrepâncias observadas, mas as mais prováveis sejam falta de homogeneidade da amostra distribuída pelo USGS e/ou digestão incompleta. Mais análises, inclusive por outros laboratórios, poderão esclarecer melhor esta questão.

De uma forma geral as concentrações obtidas utilizando o traçador combinado RS-6 são sensivelmente maiores (até 10 %) do que as obtidas com o traçador RS-1A. A disparidade não seria explicável por erros nas concentrações dos traçadores combinados que são de 0,08 % e 0,15%, respectivamente para RS-1A e para RS-6.

Os resultados obtidos com o traçador RS-6, quando comparados com os resultados obtidos com o RS-1A, apresentam apreciáveis discrepâncias. Os resultados não concordam dentro dos erros experimentais obtidos. As causas principais poderiam ser a digestão incompleta e/ou homogeneização incompleta das soluções das amostras. Apesar das

discordâncias, as idades modelos T_{DM} mostram-se razoavelmente concordantes. Diferenças de 100 a 200 Ma são comuns entre mesmo tipo de idades modelos e/ou mesmo em rochas cogenéticas.

Fazendo a comparação entre os basaltos da TAB. 5.2 e da TAB. 5.3 traçados com o RS-6, podemos verificar que a concentração de 21,44 ppm de Nd (s/ alíquota) para 18,54 ppm (na alíquota) confere uma diferença de 15,6 %. Diferença de mesma magnitude, 5,35 ppm para 4,54 ppm, pode ser observada também no samário. Estas diferenças não seriam explicáveis ou atribuíveis tão somente a não homogeneidade da amostra. Como as discrepâncias são altas e não sistemáticas, a melhor conclusão é de que a alíquota para basaltos não fosse adequada ou suficientemente homogeneizada. Diferenças desta magnitude não seriam explicáveis por uma eventual contaminação.

Por alguma razão, à semelhança do que ocorre com o Sr em certos tipos de amostras, a homogeneização do líquido final não foi alcançada, mesmo após 15 dias de repouso, como foi no presente caso. Especulativamente, parece-nos que no líquido total, da ordem de 15 mL, pode ter ocorrido ligeira co-precipitação dos ETR's com um outro elemento majoritário e menos solúvel do que os mesmos.

Por outro lado, é interessante notar que as razões Nd^{143}/Nd^{144} nas 3 amostras concordam experimentalmente (nível 1σ), independente da forma de traçamento (na alíquota ou amostra total) com traçador combinado RS-1A ou utilizando a sistemática proposta de análise isotópica simultânea. Da mesma forma as razões Sm^{147}/Nd^{144} (X) no tonalito e granito não diferem com magnitude de 2 dígitos, como ocorre com os teores de Sm e Nd no basalto. Em termos de X, para o basalto analisado difere de 1,9 % enquanto que para o tonalito e granito, as razões com o traçador RS-6 diferem de menos de 0,3% (σ_s). Estas razões que definem a inclinação da reta de evolução isotópica e,

conseqüentemente, as idades modelos que correspondem aos interceptos com CHUR ou DM são mais importantes do que os teores individuais de Sm e Nd. À primeira vista, pode ter havido não homogeneidade na amostra ou líquido total, mas não na razão Sm/Nd, o que levou à obtenção de idades modelos concordantes.

TABELA 6.1: Síntese dos resultados analíticos obtidos neste trabalho.

Rocha	Sm (ppm)	Nd (ppm)	Sm ¹⁴⁷ /Nd ¹⁴⁴	σ_X	Nd ¹⁴³ /Nd ¹⁴⁴	Erro (ppm)	$\epsilon_{Nd(0)}$	T _{DM} (Ma)	Traçador	Modo
Tonalito	2,58	15,15	0,1034	0,000126	0,512428	18	-4,1	847	RS-1A	S/a
Tonalito	2,58	15,28	0,1029	0,000095	0,512469	10	-3,3	793	RS-1A	C/a
Tonalito*	2,80	16,41	0,1037	0,000037	-	14	-2,07	724	RS-6	S/a
Tonalito	2,90	16,94	0,1140	0,000030	0,512532**	13	-2,07	725	RS-6	C/a
Granito	8,52	51,41	0,1009	0,000080	0,511527	13	-21,5	2020	RS-1A	S/a
Granito	8,40	51,25	0,0999	0,000106	0,511561	14	-21,0	1959	RS-1A	C/a
Granito*	9,18	54,95	0,1018	0,000048	-	11	-22,66	2149	RS-6	S/a
Granito	9,59	57,45	0,1016	0,000043	0,511476**	10	-22,66	2145	RS-6	C/a
Basalto	4,62	18,58	0,1512	0,000217	0,513017	19	7,2	-	RS-1A	S/a
Basalto	4,03	16,54	0,1484	0,000167	0,513080	13	8,6	-	RS-1A	C/a
Basalto*	5,11	20,57	0,1510	0,000098	-	10	6,59	-	RS-6	S/a
Basalto	4,54	18,54	0,1490	0,000061	0,512976**	13	6,59	-	RS-6	C/a

* média em 3 determinações independentes com traçador RS-6.

** razões determinadas em alíquotas não traçadas.

C/a e S/a.; com e sem alíquotagem

A presente técnica, incluindo alíquotagem, pode ser perfeitamente utilizada, quando o propósito principal é a obtenção de idades modelos. Quanto à obtenção de isócronas internas, notadamente quando se inclui minerais como granadas e piroxênios, é preciso talvez avaliar melhor o grau de solubilidade e homogeneidade das soluções envolvendo estes minerais. As granadas, em especial, são minerais conhecidos como de difícil digestão química. Estando atento a esta particularidade, cremos que, respaldado nos estudos preliminares aqui desenvolvidos, não haveria óbices técnicos maiores em se aplicar a presente metodologia proposta.

Capítulo 7

CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÕES

FINAIS

7. Considerações e Conclusões Finais

Para o desenvolvimento deste trabalho, utilizou-se as facilidades disponíveis no LGI-UFRGS, onde se encontram implantadas as metodologias clássicas Sm/Nd, Rb/Sr, entre outros. Este trabalho envolveu a preparação do traçador isotópico combinado de Nd¹⁴⁵ e Sm¹⁴⁹ e sua calibração, além da necessidade de se adaptar um sistema de cálculo adequado ao estudo proposto.

No contexto desta investigação, vale salientar que uma série de fatores dificultou a obtenção de resultados confiáveis. Por exemplo, nas misturas de calibração, a obtenção de concentrações dos traçadores com desvio padrão em relação à média da ordem de 0,1% foi bastante trabalhosa, devido a cuidados necessários na homogeneização das soluções de calibração e na separação das mesmas por meio das colunas sem problemas de contaminação, como foi constatado em uma certa etapa do trabalho.

Acredita-se que, a maior dificuldade ao longo do desenvolvimento da metodologia foi a de encontrar uma forma razoável para uma boa correção para o efeito de fracionamento isotópico que usualmente ocorre na termoionização. Neste aspecto, pode-se afirmar que o Nd pode ser corrigido assumindo uma razão adequada para Nd¹⁴⁵/Nd¹⁴⁶ em amostras naturais (sem traçador) e Nd¹⁴³/Nd¹⁴⁶ para amostras com traçador.

Nesta perspectiva, outra dificuldade que constatada foi a normalização da razão $\text{Sm}^{147}/\text{Sm}^{149}$, visto não haver um terceiro isótopo sem que tenha um isóbaro interferente. A correção clássica utilizando $\text{Sm}^{147}/\text{Sm}^{152}$ foi inviabilizada pela presença de Gd^{152} .

Utilizou-se a mesma razão $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{146}$, que é empregada para correção de fracionamento do elemento Nd, para uma correção indireta da razão $\text{Sm}^{147}/\text{Sm}^{149}$. Por isso, diante dos resultados evidenciados, pode-se afirmar que, tal procedimento pareceu bastante adequado.

Outra questão que cabe aqui destacar é em relação aos dados obtidos para as concentrações de Nd e Sm na amostra de referência BHVO-2 e que resultaram abaixo do esperado, que atribui-se à heterogeneidade do padrão, na medida que os teores discordam com os valores propostos no certificado. Internamente, ou seja, os diversos dados obtidos no LGI com traçadores combinados de $\text{Nd}^{145}/\text{Sm}^{149}$ e de $\text{Nd}^{150}/\text{Sm}^{149}$ mostram pequenas discordâncias, que reforça a heterogeneidade do próprio BHVO-2. Por outro lado, as razões isotópicas, tanto Nd/Nd como Sm/Nd se mostram consistentes ou seja, concordantes entre si ao nível 1σ , o que é de fundamental importância para o cálculo de idades modelos. Os resultados obtidos no tonalito Vila Nova e no granito Valsungana foram bem consistentes no que diz respeito aos teores, ainda que não seja crucial na metodologia Sm/Nd. As idades modelos são consistentes internamente, pois as razões $\text{Sm}^{147}/\text{Nd}^{144}$ e $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144}$ não sofreram modificações por uma eventual digestão parcial ou eventuais inhomogeneidades, tanto das amostras ou soluções finais em que foram tomadas as alíquotas.

No que respeita à alíquotagem, os resultados mostraram-se não conclusivos. Ao menos para basaltos, tanto os teores como as razões $\text{Sm}^{147}/\text{Nd}^{144}$ não concordaram dentro dos erros experimentais de medida (nível 1σ). As razões $\text{Sm}^{147}/\text{Nd}^{144}$ são menores em cerca de 1,5% nas determinações efetuadas em alíquotas. No que diz respeito à razão

Nd^{143}/Nd^{144} obtidas em alíquotas e traçadas com o traçador RS-1A, as mesmas concordam perfeitamente dentro do critério 1σ . O líquido total no basalto BHVO-2 parece não ter atingido uma homogeneização total, mesmo após ter deixado em repouso durante 15 dias, devido a alguma anomalia como a co-precipitação de Sm e Nd com outro elemento, levando a valores incorretos. Mas, este procedimento deve ser testado mais vezes para se certificar mesmo de que há restrições no seu uso, ao menos em basaltos, pois a partir de uma única digestão pode-se obter a alíquota para a amostra no natural e para a amostra com o traçador, simplificando a metodologia proposta.

Porém, é preciso salientar como uma das vantagens, a possibilidade de leitura simultânea de Sm e Nd em uma única deposição. Ao longo do desenvolvimento desta pesquisa esta vantagem mostrou-se ainda mais significativa, pois a presença simultânea destes elementos e de outros ETR's interferentes, em vez de inibir o sinal de Sm e de Nd, fez com que o sinal dos mesmos ficasse mais estável e intenso fornecendo ótimos resultados nas análises espectrométricas.

A maior vantagem da metodologia proposta é a de usar apenas a coluna catiônica. Os resultados preliminares obtidos demonstram a sua aplicabilidade quando o interesse for somente de obter a idade T_{DM} da amostra, não descartando a sua utilização para obtenção de isócronas. Essas duas vantagens ficam mais evidentes ao se usar o espectrômetro multi-coletor acoplado à fonte de plasma (MC-ICP-MS), pois a análise com este equipamento é rápida e é utilizada para obtenção de idades T_{DM} de amostras.

Por fim, gostar-se-ia de destacar nossa contribuição com este trabalho, principalmente no sentido da importância da implantação de sua metodologia em laboratórios, pois se apresentou bastante confiável e sem maiores restrições. Porém, ressalta-se a importância de se utilizar um traçador com maior pureza no Nd^{145} e efetuar um

número maior de análises em amostras conhecidas e avaliar melhor o acerto e precisão dos resultados aqui obtidos. Embora tenha-se testado o procedimento em apenas três amostras de litologias distintas, parece bastante viável e simples, sobretudo para laboratórios providos com espectrômetros com pelo menos 5 coletores e que permita a leitura simultânea de Nd^{143} , Nd^{145} , Nd^{146} , Sm^{147} e Sm^{149} .

REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

Referências Bibliográficas

- Albarède F., Brouxel M. 1987. The Sm/Nd secular evolution of continental crust and the depleted mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 82: 25-35.
- Allègre C.J., Hart S.R., Minster J.F. 1983. Chemical structure and evolution of the mantle and continents determined by inversion of Nd and Sr isotopic data, I Theoretical methods. *Earth and Planetary Science Letters* 6: 177-190.
- Allègre C.J., Ben Othman D. 1980. Nd-Sr isotopic relationship in granitoid rocks and continental crust development: a chemical approach to orogenesis. *Nature* 286: 335-342.
- Amaral G., Cordani U.G., Kawashita K., Reynolds J.H. 1966. Potassium-Argon dates of basaltic rocks from Southern Brazil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 30: 159-189.
- Amelin Y., Rotenberg E. 2004. Sm-Nd systematics of chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* 223: 267-282.
- Arndt N.T., Goldstein S.L. 1987. Use and abuse of crust-formation ages. *Geology* 15(10): 893-895.
- Bedini R.M., Blichert-Toft J., Boyet M., Albarède F. 2004. Isotopic constraints on the cooling of the continental lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters* 223: 99-111.
- Ben Othman D., Polvé M., Allègre C. 1984. Nd-Sr isotopic composition of granulites and constraints of the evolution of the lower continental crust. *Nature* 307: 510-515.
- Bertram C.J., Elderfield H. 1993. The geochemical balance of the rare earth elements and neodymium isotopes in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57(9):1957-1986.
- Bowen R. 1988. *Isotopes in the Earth Sciences*. Elsevier Applied Science Publishers, 647p.
- Dickin A.P. 1995. *Radiogenic Isotope Geology*. Cambridge University Press, 490p.
- DePaolo D.J., Wasserburg G.J. 1976. Inferences about magma sources and mantle structure from variations of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. *Geophysics Research Letters* 3:743-746.

- DePaolo D.J., Wasserburg G.J. 1979. Sm/Nd age of the Stillwater Complex and the mantle curve for neodimium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43: 999-1008.
- DePaolo D.J. 1988. *Neodimium Isotope Geochemistry - An Introduction*. Springer-Verlag, 490p.
- Faure G. 1986. *Principles of Isotope Geology*. 2nd ed. John Wiley & Sons, 589p.
- Gioia S.M., Pimentel M.M. 2000. The Sm-Nd Isotopic Method in the Geochronology Laboratory of the University of Brasília. *Anais Academia Brasileira de Ciências* 72(2): 27p.
- Gross A.O. 2004. Evolução termal da crosta no sul do Brasil e Uruguai durante o neoproterozóico: Petrologia metamórfica, termobarometria e Idades Sm-Nd da suíte metamórfica da Várzea do Capivarita (RS) e suíte Chafalote (Uy). Tese de Doutorado IG/UFRGS.
- Hamilton P.J., Evensen N.M., O’Nions R.K., Smith H.S., Erlank H.J. 1979. Sm-Nd dating of Onverwacht Group volcanics. Southern Africa. *Nature* 279: 298-300.
- Harland W.B., Cox A.V., Lewellyn P.G., Pickton S.A.G., Walters R. 1982. *A Geologic Time Scale*. Cambridge University Press, 128p.
- Henderson P. 1984. *Rare earth element geochemistry*. Developments in Geochemistry 2. Elsevier Science Publishers, 510p.
- Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. 1980. Sm-Nd isotopic evolution of chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* 50:139-155.
- Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. 1984. Sm-Nd isotopic evolution of chondrite. *Earth and Planetary Science Letters* 66:191-213.
- Jahn B.M., Gruau G., Glickson A.Y. 1982. Komatiites of the Onverwacht Group, S. Africa: REE geochemistry, Sm/Nd age and mantle evolution. *Contrib. Miner. Petrol.* 80:25-40.
- Kawashita K., Torquato J.R. 1991. Geocronologia Nuclear II: Métodos Geocronológicos. *Revista de Geologia* 4: 91-126.
- Kawashita K., Torquato J.R. 1998. Método Samário-Neodímio. *Revista de Geologia* 11: 53-85.

- Longerich H.P. 1993. Determination of $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratios in geological materials using inductively coupled plasma - mass spectrometry. *Bulletin – Geological Survey of Canada* 111-116 .
- Lugmair G.W., Scheinin N.B. 1975. Sm-Nd systematics of the Stanneru meteorite. *Meteorites LO* (abstract) 447-448.
- Lugmair G.W., Marti K., Kurtz J.P., Scheinin N.B. 1976. History and genesis of lunar troctolite 76535 or: How old is old? Proc. 7th Lunar Planet Science Conference. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2009-2033.
- Lugmair G.W., Marti K. 1977. Sm-Nd-Pb time pieces in the Angra dos Reis meteorite. *Earth and Planetary Science Letters* 35:273-284.
- Nakamura N., Misawa K. 1989. Determination of picogram quantities of Rare-Earth Elements in meteoritic materials by direct-loading on thermal ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 61(7): 755-762.
- Nägler T.F., Kramers J.D. 1998. Nd isotopic evolution of the upper mantle during the Precambrian: models, data and the uncertainty of both. *Precambrian Research* 91: 233-252.
- Notsu K., Mabuchi H., Yoshioka O., Matsuda J., Ozima M. 1973. Evidence of the extinct nuclide ^{146}Sm in “Juvinas” achondrite. *Earth and Planetary Science Letters* 19:29-36.
- O’Nions R.K., Hamilton P.J., Hooker P.J. 1983. A Nd isotope investigation of sediment related to crustal development in the British Isles. *Earth and Planetary Science Letters* 63: 229-240.
- Palacz Z., Hamies C., Turner P. 1996. *Multidynamic measurement of the La Jolla Neodymium standard using new high efficiency Faraday cups*. Micromass Technical Note, 312p.
- Patchett P.J. and Ruiz J. 1987. Nd isotopic ages of crust formation and metamorphism in the Precambrian of eastern and southern Mexico. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 96: 523-528.
- Patchett P.J., et al. (2004). Lu-Hf and Sm-Nd isotopic systematics in chondrites and their constraints on the Lu-Hf properties of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters* 222: 29-41.
- Porcher C.C., Fernandes L.A.D., Vujovich G.I., Chernicoff C.J. 2004. Thermobarometry, Sm/Nd ages and geophysical evidence for the location of the suture zone between Cuyania and the western proto-andean margin of Gondwana. *Gondwana Research* 7 (4): 1057-1076.

- Sato K., Tassinari C.C.G., Kawashita K., Petronilho L. 1995. O método Geocronológico Sm-Nd no IG/USP e suas aplicações. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 67(3): 24p.
- Teixeira W., et al. 2000. *Decifrando a Terra*. São Paulo, 557 p.
- Thirlwall M.F. 1991. Long-term reproducibility of multicollector Sr and Nd isotope ratio analysis. *Chemical Geology* 94: 85-104.
- Wasserburg G.J., Jacobsen S.B., DePaolo D.J., McCulloch M.T., Wen T. 1981. Precise determination of Sm/Nd ratios. *Sm and Nd Isotopic Abundances in Standard Solutions* 45: 2311-2323.
- Weis D., Kieffer B., Maerschalk C., Pretorius W., Barling J. 2005. High-precision Pb-Sr-Nd-Hf isotopic characterization of USGS BHVO-1 and BHVO-2 reference materials. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 6(2).
- Vervoort J. D., et al. 2000. Hf-Nd isotopic evolution of the lower crust. *Earth and Planetary Science Letters* 181: 115-129.
- Zhao J.X., McCulloch M.T., Bennett V.C. 1992. Sm-Nd and U-Pb zircon isotopic constraints on the provenance of sediments from the Amadeus Basin, central Australia: Evidence for REE fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56(3): 921-940.

ANEXOS

ANEXO A

Cálculo de Z Corrigido

Como já mencionado na seção 3.2.1, para um cálculo mais preciso, há que se levar em conta o fracionamento isotópico α . Utilizamos para isso a correção linear e o $Z_{Nd} = (Nd^{146}_N/Nd^{145}_t)$. Então, para determinar α_i , necessitamos de duas equações. Entre as várias opções, escolhemos as razões isotópicas $(Nd^{143}/Nd^{146})_m$ e $(Nd^{145}/Nd^{146})_m$ corrigidas para um hipotético fracionamento linear por unidade de massa atômica, ou seja:

$$\begin{aligned} \left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{146}}\right)_{cl} &= \left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{146}}\right)_m (1 + 3\alpha) = \frac{(Nd^{143})_N + (Nd^{143})_t}{(Nd^{146})_N + (Nd^{146})_t} = \\ &= \frac{(Nd^{146})_N \left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{146}}\right)_N + (Nd^{145})_t \left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{145}}\right)_t}{(Nd^{146})_N + (Nd^{145})_t \left(\frac{Nd^{146}}{Nd^{145}}\right)_t} \\ \left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{146}}\right)_{cl} &= \left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{146}}\right)_m (1 + 3\alpha_l) = \frac{Z^* \left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{146}}\right)_N + \left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{145}}\right)_t}{Z^* + \left(\frac{Nd^{146}}{Nd^{145}}\right)_t} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}}\right)_{cl} &= \left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}}\right)_m (1 + \alpha_l) = \frac{(Nd^{145})_N + (Nd^{145})_t}{(Nd^{146})_N + (Nd^{146})_t} = \\ &= \frac{(Nd^{146})_N \left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}}\right)_N + (Nd^{145})_t}{(Nd^{146})_N + (Nd^{145})_t \left(\frac{Nd^{146}}{Nd^{145}}\right)_t} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}}\right)_{cl} = \left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}}\right)_m (1 + \alpha_l) = \frac{Z^* \left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}}\right)_N + 1}{Z^* + \left(\frac{Nd^{146}}{Nd^{145}}\right)_t} \quad (2)$$

Resolvendo o sistema acima com as equações (1) e (2), obtemos a equação para o cálculo de α_l :

$$\alpha_l = \frac{\left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{146}}\right)_m \left[1 - \left(\frac{Nd^{146}}{Nd^{145}}\right)_t \left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}}\right)_N \right] + \left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{146}}\right)_N \left[\left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}}\right)_m \left(\frac{Nd^{146}}{Nd^{145}}\right)_t - 1 \right]}{3 \left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{146}}\right)_m \left[\left(\frac{Nd^{146}}{Nd^{145}}\right)_t \left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}}\right)_N - 1 \right] + \left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{145}}\right)_t \left[\left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}}\right)_N - \left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}}\right)_m \right]}{\left(\frac{Nd^{145}}{Nd^{146}}\right)_m \left[\left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{145}}\right)_t - \left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{146}}\right)_N \left(\frac{Nd^{146}}{Nd^{145}}\right)_t \right]}$$

O qual é utilizado para obter o valor de Z^* , ou melhor, o Z corrigido para efeito de fracionamento isotópico:

$$Z_{corr} = \frac{\left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{146}}\right)_m \left(\frac{Nd^{146}}{Nd^{145}}\right)_t (1 + 3\alpha_l) - \left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{145}}\right)_t}{\left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{146}}\right)_N - \left(\frac{Nd^{143}}{Nd^{146}}\right)_m (1 + 3\alpha_l)}$$

ANEXO B

Análises Isotópicas do Nd La Jolla - LGI/UFRGS

	$(Nd^{143}/Nd^{144})_n$	$(Nd^{143}/Nd^{145})_{d,n}$	$(Nd^{143}/Nd^{146})_{d,n}$	$(Nd^{145}/Nd^{146})_{d,n}$	$(Nd^{145}/Nd^{144})_n$	$(Nd^{146}/Nd^{144})_m$
	0,511848	1,469101	0,709029	0,482628	0,348409	0,720238
	0,511809	1,469035	0,708975	0,482613	0,348398	0,720114
	0,511816	1,469034	0,708985	0,482619	0,348403	0,720610
	0,511836	1,469109	0,709012	0,482614	0,348399	0,719706
	0,511846	1,469154	0,709026	0,482608	0,348395	0,720325
	0,511840	1,469099	0,709018	0,482621	0,348404	0,720751
Média	0,511833	1,469089	0,709007	0,482617	0,348401	0,720291
Desvio	0,000015	0,000042	0,000021	0,000006	0,000005	0,000339
Abs (%)	0,002893	0,002880	0,002893	0,001312	0,001312	0,047110

TABELA 1 - Análises estáticas (Ax 145) do Nd La Jolla de setembro de 1998 normalizado para $(Nd^{146}/Nd^{144})_n = 0,7219$. Razões obtidas para $(Nd^{143}/Nd^{144})_n = 0,511850$ (valor sugerido por G. Lugmair) e 0,511840 a 0,511860 (sugerido por outros laboratórios). $(Nd^{143}/Nd^{146})_{d,n} = (Nd^{143}/Nd^{144})_n / 0,7219$; $(Nd^{145}/Nd^{146})_{d,n} = (Nd^{145}/Nd^{144})_n / 0,7219$ e $(Nd^{143}/Nd^{145})_{d,n} = (Nd^{143}/Nd^{144})_n / (Nd^{145}/Nd^{144})_n$.

	$(Nd^{143}/Nd^{144})_n$	$(Nd^{143}/Nd^{145})_{d,n}$	$(Nd^{143}/Nd^{146})_{d,n}$	$(Nd^{145}/Nd^{146})_{d,n}$	$(Nd^{145}/Nd^{144})_n$	$(Nd^{146}/Nd^{144})_m$
	0,511842	1,469181	0,709021	0,482596	0,348386	0,719573
	0,511840	1,469175	0,709018	0,482596	0,348386	0,719349
	0,511836	1,469183	0,709012	0,482590	0,348381	0,719973
	0,511844	1,469207	0,709023	0,482589	0,348381	0,721378
	0,511851	1,469229	0,709034	0,482589	0,348381	0,721415
	0,511852	1,469226	0,709035	0,482591	0,348382	0,721374
	0,511835	1,469176	0,709010	0,482591	0,348382	0,721714
	0,511833	1,469165	0,709008	0,482592	0,348384	0,722610
Média	0,511842	1,469193	0,709020	0,482592	0,348383	0,720923
Desvio	0,000007	0,000023	0,000009	0,000003	0,000002	0,001080
Abs (%)	0,001328	0,001568	0,001328	0,000567	0,000567	0,149771

TABELA 2 - Análises dinâmicas do Nd La Jolla de setembro e novembro de 1998 normalizado para $(Nd^{146}/Nd^{144})_n = 0,7219$.

	$(Nd^{143}/Nd^{144})_n$	$(Nd^{143}/Nd^{145})_{d,n}$	$(Nd^{143}/Nd^{146})_{d,n}$	$(Nd^{145}/Nd^{146})_{d,n}$	$(Nd^{145}/Nd^{144})_n$	$(Nd^{146}/Nd^{144})_m$
	0,511856	1,469146	0,709039	0,482620	0,348403	0,720317
	0,511861	1,469157	0,709047	0,482622	0,348405	0,719733
	0,511865	1,469166	0,709052	0,482622	0,348405	0,720670
	0,511841	1,469164	0,709019	0,482600	0,348389	0,721001
	0,511865	1,469139	0,709053	0,482631	0,348412	0,720820
Média	0,511857	1,469154	0,709042	0,482619	0,348403	0,720508
Desvio	0,000009	0,000010	0,000012	0,000010	0,000007	0,000448
Erro (%)	0,001763	0,000695	0,001763	0,002125	0,002125	0,062185

TABELA 3 - Análises estáticas (145 Axial) do Nd La Jolla de fevereiro de 2002 normalizado para $(Nd^{146}/Nd^{144})_n = 0,7219$.

ANEXO C

Análises Isotópicas do Nd Spex - LGI/UFRGS - 2003

	$(Nd^{143}/Nd^{144})_n$	$(Nd^{143}/Nd^{145})_{d,n}$	$(Nd^{143}/Nd^{146})_{d,n}$	$(Nd^{145}/Nd^{146})_{d,n}$	$(Nd^{145}/Nd^{144})_n$	$(Nd^{146}/Nd^{144})_m$
	0,511108	1,467390	0,708004	0,482586	0,348379	0,719376
	0,511080	1,466850	0,708004	0,482644	0,348421	0,719657
	0,511092	1,466910	0,707982	0,482634	0,348413	0,719784
	0,511096	1,467000	0,707987	0,482607	0,348394	0,720556
	0,511079	1,467720	0,707963	0,482668	0,348438	0,719575
	0,511095	1,467070	0,707986	0,482588	0,348380	0,719511
	0,511123	1,467030	0,708024	0,482624	0,348406	0,719726
	0,511181	1,467260	0,708105	0,482604	0,348392	0,719601
	0,511170	1,468836	0,708090	0,482575	0,348371	0,719073
	0,511139	1,467163	0,708047	0,482596	0,348386	0,719108
Média	0,511116	1,467084	0,708019	0,482613	0,348398	0,719597
Desvio	0,000034	0,000168	0,000045	0,000028	0,000020	0,000393
Erro (%)	0,006739	0,011458	0,006366	0,005769	0,005761	0,054629

TABELA 1 - Análises estáticas (146 Axial) do Nd Spex do ano de 2003 normalizado para $(Nd^{146}/Nd^{144})_n = 0,7219$.

	$(Nd^{143}/Nd^{144})_n$	$(Nd^{143}/Nd^{145})_{d,n}$	$(Nd^{143}/Nd^{146})_{d,n}$	$(Nd^{145}/Nd^{146})_{d,n}$	$(Nd^{145}/Nd^{144})_n$	$(Nd^{146}/Nd^{144})_m$
	0,511110	1,467010	0,708007	0,482618	0,348402	0,720564
	0,511120	1,467080	0,708020	0,482605	0,348393	0,720501
	0,511115	1,467020	0,708014	0,482619	0,348403	0,719801
	0,511111	1,467032	0,708008	0,482613	0,348398	0,721576
	0,511121	1,467050	0,708022	0,482615	0,348400	0,719920
	0,511119	1,467030	0,708019	0,482619	0,348403	0,723026
	0,511118	1,466997	0,708018	0,482640	0,348418	0,719933
	0,511108	1,467007	0,708004	0,482618	0,348402	0,723437
	0,511117	1,467062	0,708016	0,482608	0,348395	0,720207
	0,511122	1,467045	0,708020	0,482617	0,348401	0,719830
Média	0,511116	1,467033	0,708015	0,482617	0,348402	0,720880
Desvio	0,000005	0,000025	0,000006	0,000009	0,000006	0,001308
Erro (%)	0,000911	0,001692	0,000847	0,001834	0,001830	0,181352

TABELA 2 - Análises dinâmicas do Nd Spex do ano de 2003 normalizado para $(Nd^{146}/Nd^{144})_n = 0,7219$.

ANEXO D

Análises Isotópicas do Nd Spex - LGI/UFRGS - 2004

	$(\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144})_n$	$(\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{145})_{d,n}$	$(\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{146})_{d,n}$	$(\text{Nd}^{145}/\text{Nd}^{146})_{d,n}$	$(\text{Nd}^{145}/\text{Nd}^{144})_n$	$(\text{Nd}^{146}/\text{Nd}^{144})_m$
0,511102	1,466972	0,707995	0,482624	0,348406	0,719280	
0,511109	1,467086	0,708006	0,482593	0,348384	0,721262	
0,511156	1,467086	0,708070	0,482637	0,348416	0,720139	
0,511120	1,467188	0,708020	0,482570	0,348395	0,720769	
0,511174	1,467243	0,708095	0,482602	0,348391	0,719252	
0,511167	1,467191	0,708086	0,482613	0,348398	0,719300	
0,511150	1,467154	0,708062	0,482609	0,348396	0,721628	
0,511158	1,467186	0,708073	0,482606	0,348393	0,719082	
0,511136	1,467257	0,708043	0,482562	0,348362	0,720010	
0,511153	1,467240	0,708066	0,482584	0,348377	0,719380	
0,511129	1,467191	0,708033	0,482577	0,348372	0,719680	
0,511145	1,467159	0,708055	0,482603	0,348391	0,719080	
0,511131	1,467114	0,708036	0,482604	0,348392	0,719460	
0,511150	1,467184	0,708062	0,482599	0,348388	0,720820	
0,511168	1,467189	0,708087	0,482615	0,348399	0,719530	
0,511140	1,467090	0,708048	0,482621	0,348404	0,719110	
0,511173	1,467214	0,708094	0,482611	0,348397	0,719410	
0,511157	1,467147	0,708072	0,482618	0,348402	0,719191	
0,511141	1,467036	0,708050	0,482639	0,348417	0,719288	
0,511167	1,467109	0,708086	0,482640	0,348418	0,719211	
0,511169	1,467069	0,708088	0,482655	0,348429	0,719896	
0,511174	1,467173	0,708095	0,482625	0,348407	0,719531	
0,511162	1,467101	0,708079	0,482637	0,348416	0,719305	
Média	0,511153	1,467155	0,708061	0,482613	0,348398	0,719722
Desvio	0,000016	0,000060	0,000028	0,000021	0,000015	0,000712
Erro (%)	0,003054	0,004056	0,003939	0,004352	0,004418	0,098875

TABELA 1 - Análises estáticas (146 Axial) do Nd Spex do ano de 2004 normalizado para $(\text{Nd}^{146}/\text{Nd}^{144})_n = 0,7219$.

	$(\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144})_n$	$(\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{145})_{d,n}$	$(\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{146})_{d,n}$	$(\text{Nd}^{145}/\text{Nd}^{146})_{d,n}$	$(\text{Nd}^{145}/\text{Nd}^{144})_n$	$(\text{Nd}^{146}/\text{Nd}^{144})_m$
0,511121	1,467052	0,708022	0,482615	0,348400	0,721746	
0,511103	1,466986	0,707997	0,482620	0,348403	0,719269	
0,511115	1,467005	0,708013	0,482625	0,348407	0,723414	
0,511128	1,467093	0,708031	0,482608	0,348395	0,720769	
0,511128	1,467048	0,708031	0,482623	0,348406	0,720043	
0,511127	1,467057	0,708030	0,482619	0,348403	0,719404	
0,511127	1,467013	0,708030	0,482634	0,348414	0,721259	
0,511128	1,467056	0,708031	0,482621	0,348404	0,719365	
0,511125	1,467043	0,708027	0,482622	0,348405	0,719500	
0,511124	1,467060	0,708026	0,482615	0,348400	0,720490	
0,511121	1,467022	0,708022	0,482625	0,348407	0,720510	
0,511120	1,467045	0,708020	0,482616	0,348400	0,719090	

	0,511122	1,467014	0,708023	0,482629	0,348410	0,719910
	0,511115	1,467031	0,708013	0,482617	0,348401	0,720690
	0,511126	1,467012	0,708029	0,482633	0,348413	0,719837
	0,511117	1,467025	0,708016	0,482621	0,348404	0,722336
	0,511127	1,467050	0,708030	0,482621	0,348404	0,720364
	0,511125	1,467017	0,708028	0,482631	0,348411	0,720184
	0,511128	1,467028	0,708031	0,482629	0,348410	0,720548
	0,511129	1,467039	0,708032	0,482626	0,348408	0,719628
Média	0,511123	1,467037	0,708024	0,482623	0,348405	0,720418
Desvio	0,000006	0,000021	0,000009	0,000007	0,000005	0,001069
Erro (%)	0,001221	0,001457	0,001221	0,001351	0,001361	0,148320

TABELA 2 - Análises dinâmicas do Nd Spex do ano de 2004 normalizado para $(Nd^{146}/Nd^{144})_n = 0,7219$.

ANEXO E

Análises Isotópicas do Nd J & M - LGI/UFRGS - 2003/2004

	$(Nd^{143}/Nd^{144})_n$	$(Nd^{143}/Nd^{145})_{d,n}$	$(Nd^{143}/Nd^{146})_{d,n}$	$(Nd^{145}/Nd^{146})_{d,n}$	$(Nd^{145}/Nd^{144})_n$	$(Nd^{146}/Nd^{144})_m$
	0,512267	1,470358	0,709609	0,482610	0,348396	0,722510
	0,512244	1,470183	0,708957	0,482646	0,348422	0,721920
	0,512267	1,470312	0,709609	0,482625	0,348407	0,721820
	0,512223	1,470232	0,709548	0,482610	0,348396	0,723430
	0,512265	1,470303	0,709606	0,482624	0,348406	0,721320
	0,512247	1,470267	0,709582	0,482621	0,348404	0,721440
	0,512277	1,470184	0,709554	0,482629	0,348410	0,720580
	0,512257	1,470342	0,709595	0,482606	0,348393	0,721240
	0,512266	1,470334	0,709608	0,482617	0,348401	0,720270
	0,512325	1,470504	0,709690	0,482617	0,348401	0,719630
	0,512308	1,470421	0,709666	0,482625	0,348409	0,720370
	0,512313	1,470398	0,709673	0,482640	0,348418	0,720390
	0,512235	1,470321	0,709565	0,482592	0,348383	0,721360
	0,512283	1,470379	0,709631	0,482618	0,348402	0,719600
	0,512327	1,470501	0,709692	0,482619	0,348403	0,719740
	0,512334	1,470462	0,709702	0,482639	0,348417	0,721740
Média	0,512277	1,470344	0,709622	0,482621	0,348404	0,721085
Desvio	0,000033	0,000096	0,000050	0,000013	0,000010	0,001046
Erro (%)	0,006525	0,006536	0,007000	0,002725	0,002756	0,145125

TABELA 1 - Análises estáticas do Nd J&M do ano de 2004 normalizado para $(Nd^{146}/Nd^{144})_n = 0,7219$.

	$(Nd^{143}/Nd^{144})_n$	$(Nd^{143}/Nd^{145})_{d,n}$	$(Nd^{143}/Nd^{146})_{d,n}$	$(Nd^{145}/Nd^{146})_{d,n}$	$(Nd^{145}/Nd^{144})_n$	$(Nd^{146}/Nd^{144})_m$
	0,512246	1,470269	0,709580	0,482619	0,348403	0,721810
	0,512248	1,470304	0,709583	0,482611	0,348397	0,722210
	0,512254	1,470296	0,709591	0,482618	0,348402	0,723020
	0,512248	1,470300	0,709533	0,482611	0,348397	0,723310
	0,512244	1,470233	0,709577	0,482629	0,348410	0,722750
	0,512220	1,470198	0,709544	0,482618	0,348402	0,723530
	0,512256	1,470280	0,709594	0,482625	0,348407	0,722050
	0,512250	1,470284	0,709586	0,482618	0,348402	0,723690
	0,512275	1,470310	0,709620	0,482633	0,348413	0,720110
Média	0,512249	1,470275	0,709579	0,482620	0,348404	0,722498
Desvio	0,000013	0,000035	0,000025	0,000007	0,000005	0,001051
Erro (%)	0,002626	0,002374	0,003471	0,001464	0,001470	0,145463

TABELA 2 - Análises dinâmicas do Nd J&M do ano de 2004 normalizado para $(Nd^{146}/Nd^{144})_n = 0,7219$.

ANEXO F

Resultados das Análises Isotópicas das Amostras

1) Análises Simultâneas de Sm e Nd das Amostras no Natural

Rocha	(Nd ¹⁴³ /Nd ¹⁴⁵) _n	SE (%)	(Nd ¹⁴⁵ /Nd ¹⁴⁶) _m	SE (%)	(Nd ¹⁴³ /Nd ¹⁴⁶) _n	SE (%)	(Sm ¹⁴⁷ /Sm ¹⁴⁹) _m	SE (%)
Tonalito	1,471089	0,0023	0,483416	0,0015	0,709977	0,0023	1,091752	0,0022
Granito	1,468059	0,0024	0,483209	0,0009	0,708515	0,0024	1,090948	0,0028
Basalto	1,472364	0,0023	0,482740	0,0012	0,710592	0,0023	1,089469	0,0023

TABELA 1 - Análises no modo estático (146 Axial) normalizadas para Nd¹⁴⁵/Nd¹⁴⁶ = 0,48262 com um número em média de 200 razões e intensidade do sinal de aproximadamente 0,4 V no Nd¹⁴⁶ e de 0,2V no Sm¹⁴⁹.

2) Análises Simultâneas de Sm e Nd Traçadas com RS-6 (Sm¹⁴⁹/Nd¹⁴⁵)

Rocha	(Nd ¹⁴³ /Nd ¹⁴⁵) _n	SE (%)	(Nd ¹⁴⁵ /Nd ¹⁴⁶) _n	SE (%)	(Nd ¹⁴³ /Nd ¹⁴⁶) _m	SE (%)	(Sm ¹⁴⁷ /Sm ¹⁴⁹) _m	SE (%)
Adição do traçador combinado antes da digestão								
Tonalito	0,515118	0,0010	1,374482	0,0010	0,695203	0,0084	0,368456	0,0025
Tonalito	0,514125	0,0012	1,380988	0,0012	0,690616	0,0014	0,365695	0,0038
Tonalito	0,556214	0,0016	1,276488	0,0016	0,690890	0,0116	0,397184	0,004
Granito	0,390054	0,0008	1,815184	0,0008	0,684396	0,0024	0,270688	0,0031
Granito	0,941291	0,0013	0,754283	0,0013	0,704076	0,0091	0,680231	0,0024
Granito	0,942096	0,0011	0,753639	0,0011	0,704383	0,0026	0,680105	0,0036
Basalto	0,333393	0,0009	2,123683	0,0009	0,679795	0,0035	0,309625	0,0027
Basalto	0,584259	0,0008	1,215214	0,0008	0,695000	0,0110	0,517544	0,0048
Basalto	0,619875	0,0009	1,145393	0,0009	0,696633	0,0287	0,543962	0,0106
Adição do traçador combinado em alíquotas								
Tonalito	0,544851	0,0007	1,299474	0,0007	0,695366	0,0024	0,390334	0,0020
Granito	0,393977	0,0008	1,797109	0,0008	0,684431	0,0031	0,273752	0,0035
Basalto	0,297764	0,0009	2,377787	0,0009	0,672201	0,0035	0,273635	0,0029

TABELA 3 - Análises no modo estático (146 Axial) normalizadas para Nd¹⁴³/Nd¹⁴⁶ = 0,708020 com um número em média de 120 razões e intensidade do sinal de aproximadamente 0,4 V no Nd¹⁴⁶ e de 0,2V no Sm¹⁴⁹.

3) Análises das Amostras Traçadas com o RS-1A ($\text{Sm}^{149}/\text{Nd}^{150}$)

Para Sm

Rocha	$(\text{Sm}^{147}/\text{Sm}^{149})_n$	S.E.(%)	$(\text{Sm}^{149}/\text{Sm}^{152})_n$	S.E.(%)	$(\text{Sm}^{147}/\text{Sm}^{152})_m$	S.E.(%)
Adição do traçador combinado antes da digestão						
Tonalito	0,405784	0,0027	1,382041	0,0027	0,563354	0,1177
Tonalito	0,184123	0,0017	3,045851	0,0017	0,570336	0,0059
Tonalito	0,183385	0,0016	3,058110	0,0016	0,564893	0,0038
Granito	0,346424	0,0022	1,618854	0,0022	0,571362	0,0056
Granito	0,429438	0,0014	1,305917	0,0014	0,560352	0,0070
Granito	0,430841	0,0008	1,301665	0,0008	0,562650	0,0034
Basalto	0,299078	0,0019	1,875129	0,0019	0,569158	0,0376
Basalto	0,288260	0,0019	1,945003	0,0019	0,567591	0,0173
Basalto	0,287572	0,0019	1,950154	0,0019	0,570534	0,0184
Adição do traçador combinado em alíquotas						
Tonalito	0,446684	0,0012	1,255497	0,0012	0,567709	0,0271
Granito	0,343685	0,0013	1,631755	0,0013	0,565118	0,0104
Basalto	0,257471	0,0018	2,178146	0,0018	0,566046	0,0054

TABELA 4 - Análises estáticas (146 Axial) normalizadas para $\text{Sm}^{147}/\text{Sm}^{152} = 0,56081$ com um número em média de 50 razões e intensidade do sinal de aproximadamente 0,3 V no Sm^{149} .

Para Nd

Rocha	$(\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144})_n$	S.E.(%)	$(\text{Nd}^{150}/\text{Nd}^{144})_n$	S.E.(%)	$(\text{Nd}^{145}/\text{Nd}^{144})_n$	S.E.(%)	$(\text{Nd}^{146}/\text{Nd}^{144})_m$	S.E.(%)
Adição do traçador combinado antes da digestão								
Tonalito	0,512499	0,0010	0,613541	0,0021	0,348504	0,0009	0,720055	0,0028
Tonalito	0,512585	0,0025	1,355656	0,0054	0,348688	0,0028	0,724322	0,0153
Granito	0,511586	0,0011	0,704307	0,0021	0,348504	0,0012	0,721275	0,0045
Granito	0,511541	0,0011	0,574966	0,0021	0,348464	0,001	0,722941	0,0047
Granito	0,511581	0,0016	0,571663	0,0033	0,348473	0,002	0,724176	0,0145
Basalto	0,513189	0,0013	1,102423	0,0026	0,348657	0,0013	0,722447	0,0025
Basalto	0,513100	0,0026	1,148173	0,0049	0,348628	0,0025	0,723963	0,0104
Adição do traçador combinado em alíquotas								
Tonalito	0,512502	0,0010	0,559275	0,0020	0,348493	0,0010	0,720471	0,0010
Granito	0,511627	0,0014	0,711816	0,0030	0,348536	0,0016	0,720520	0,0025
Basalto	0,513245	0,0013	1,279526	0,0026	0,348677	0,0011	0,723297	0,0025

TABELA 5 - Análises estáticas (146 Axial) normalizadas para $(\text{Nd}^{146}/\text{Nd}^{144})_n = 0,7219$ com um número em média de 120 razões e intensidade do sinal de aproximadamente 0,6 V no Nd^{144} .