

Preparación y calibración del trazador mixto $^{149}\text{Sm}/^{150}\text{Nd}$, para relaciones isotópicas de rocas de las Sierras Pampeanas del Noroeste Argentino

Rodriguez Areal, María M.¹; Adriana M. Sales¹; Leopoldo A. Sales¹; José P. López² y K. Kawashita³

¹ Instituto de Química Analítica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán. Ayacucho 471, (4000) Tucumán, Argentina. Email: mrareal@fbqf.unt.edu.ar

² Facultad de Ciencias Naturales e Instituto Miguel Lillo, Universidad Nacional de Tucumán. Miguel Lillo 205, (4000) Tucumán, Argentina. Email: lopezjp00@yahoo.com.ar

³ Universidade Federal de Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, Brasil.

RESUMEN — El Sm y el Nd son elementos del grupo de las tierras raras que poseen similares propiedades químicas y físicas, presentando un comportamiento geoquímico también semejante. A pesar de esto, durante ciertos procesos geoquímicos suele ocurrir fraccionamiento entre ellos. La modificación más significativa de la relación Sm/Nd es la que ocurre durante los eventos de diferenciación manto - corteza, permitiendo utilizar ésta para datar, en una gran mayoría de rocas de la corteza, la época de diferenciación del manto superior.

En el presente trabajo se preparó y calibró un trazador mixto de $^{149}\text{Sm}/^{150}\text{Nd}$, para su posterior aplicación a la modelación de las edades de residencia cortical de rocas de las Sierras Pampeanas del noroeste argentino. Para su calibración se empleó la técnica de Dilución Isotópica mediante Espectrometría de Masas por Ionización Térmica (ID-TIMS) que constituye la técnica más precisa para dataciones geocronométricas. El trazador preparado resultó en una relación 1:3, con una concentración de ^{149}Sm igual a 0,1334 $\mu\text{g/g}$ y de ^{150}Nd igual a 0,4719 $\mu\text{g/g}$. Este trazador, mediante un adecuado dosaje, se aplicó a rocas de diversas litologías de las sierras de Velasco, Paimán y Copacabana obteniéndose edades modelo de doble estadio en su mayoría de 1,59 Ga, valor que concuerda con las observaciones geológicas de la zona.

PALABRAS CLAVE: edad modelo, método Sm/Nd, ID - TIMS, trazador mixto, Sierras Pampeanas.

ABSTRACT — " $^{149}\text{Sm}/^{150}\text{Nd}$ Combined Spike Preparation and Calibration, for Isotopic Relationships of Rocks from the Pampean Ranges of Northwestern Argentina". Samarium (Sm) and neodymium (Nd) are rare earth elements with the same chemical and physical properties, and similar geochemical behaviour. However, during certain geochemical processes fractionation between them may occur. The most significant modification of the Sm/Nd relationship occurs during mantle-crust differentiation. This modification allows us to date (by Sm/Nd model ages) the time of upper mantle differentiation in the great majority of crustal rocks.

In the present work a $^{149}\text{Sm}/^{150}\text{Nd}$ combined spike was prepared and calibrated. It was then used to obtain Sm/Nd model ages of rocks from the Pampean Ranges of NW Argentina. Isotopic Dilution with Thermal Ionisation Mass Spectrometry (ID-TIMS) was used for spike calibration. This is the most precise technique used for geochronometric dating. A relationship of 1:3 was obtained for the prepared spike, with a concentration of 0,1334 $\mu\text{g/g}$ for ^{149}Sm and 0,4719 $\mu\text{g/g}$ for ^{150}Nd . This spike was applied to rocks of diverse lithologies from the Velasco, Copacabana and Paimán ranges, obtaining two-stage model ages of around 1,59 Ga. This value agrees with the geological observations of the region.

KEYWORDS: model age; Sm/Nd method; ID-TIMS; combined spike, Pampean Ranges.

INTRODUCCIÓN

El uso y el alcance de la Geocronología se relacionan con la unidad física de medición del tiempo geológico. Como se sabe existen diversos métodos geocronológicos para la medición

del tiempo; cada uno tiene una interpretación geológica distinta, aunque debe destacarse que se complementan entre sí. Además, la aplicación de estos métodos depende del tipo litológico de las rocas y del evento geológico que se pretenda medir (cristalización, metamorfismo,

etc.). Entre los principales métodos geocronológicos utilizados podemos citar: Rb/Sr, K/Ar, Sm/Nd, U/Pb, Pb/Pb, Re/Os y Lu/Hf. El método radiométrico Sm/Nd que se aplica en este trabajo, se basa en la desintegración radiactiva del isótopo inestable ^{147}Sm , que luego de cierto período de tiempo, se transforma en ^{143}Nd a través de la emisión espontánea de una partícula α , con una constante de desintegración igual a $6,54 \cdot 10^{-12} \text{ a}^{-1}$ (Lugmair y Marti, 1978). La abundancia del isótopo radiogénico ^{143}Nd y por lo tanto, la relación $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, se incrementa con el tiempo debido a este decaimiento, de manera que cuanto mayor sea la acumulación o cantidad de ^{143}Nd formado, tanto mayor será la edad. De igual manera, cuanto mayor sea la cantidad de Sm, mayor será la cantidad de isótopo radiogénico ^{143}Nd (Faure, 1988).

Aunque la metodología geocronológica Sm/Nd no pueda ser considerada tan útil y de la misma amplitud, en términos de edad, como las tradicionales (U/Pb, Rb/Sr y K/Ar), ella encierra algunas posibilidades y particularidades que deben destacarse. Por ejemplo, el Sm y el Nd son elementos del grupo de las Tierras Raras (ETR) o Lantánidos, con radios iónicos bastantes próximos (0,96 y 1,0 Å), y con la misma valencia, los que los hace prácticamente isoquímicos, al contrario del sistema Rb/Sr, donde los elementos poseen ciclos geoquímicos diferentes. Como resultado de esto las relaciones Sm/Nd de las diferentes rocas y minerales varían muy poco, entre 0,1 y 0,53. Además, los ETR tienen una fuerte densidad de carga (+3) y un número atómico elevado (57 a 71), no difunden fácilmente en estado sólido, resultando de poca movilidad en escala de roca total, por lo que el sistema Sm/Nd difícilmente será perturbado por eventos geológicos superpuestos. A escala mineral, durante un proceso de recristalización metamórfica, tiene lugar una redistribución del Sm y Nd entre las nuevas fases minerales formadas. En forma general, los ETR son poco solubles en agua, por lo cual el Sm y Nd son resistentes a los procesos de lixiviación, y por lo tanto, a la alteración intempérica. Sin embargo, según Corey y Chatterjee (1990), en determinadas condiciones, ciertos fluidos (particularmente el cloro) pueden removilizar los ETR livianos, entre los que se encuentran el Sm y Nd. En estos casos, cuando ocurren re-

movilizaciones, el Sm y Nd tendrán un comportamiento similar, manteniéndose la razón Sm/Nd relativamente constante. La modificación más significativa de la razón Sm/Nd ocurre durante el evento de diferenciación manto-corteza a través de procesos de fusión parcial, cristalización fraccionada o ambos. DePaolo (1988) propuso un modelo que permite datar, para una roca, la época en que su magma primario se diferenció del manto superior, independiente de los procesos geológicos que ella haya sufrido con posterioridad, con algunas excepciones como lo demostraron Pimentel y Charnley (1991) y DePaolo *et al.* (1991).

Las razones Sm/Nd son más elevadas en la mayoría de las rocas ultramáficas en comparación con las rocas graníticas, a pesar que ellas tengan concentraciones individuales de Sm y Nd muy bajas (en la mayoría de los casos menores que $4 \mu\text{g/g}$).

Con la mejor comprensión del comportamiento de los isótopos de Sm y Nd en los procesos geológicos y de sus características geoquímicas en el manto superior y en la corteza continental, la sistemática Sm/Nd ha demostrado ser una herramienta importante para los estudios de evolución de la corteza, permitiendo determinar los grandes períodos de crecimiento continental (Sato *et al.*, 1995)

Los elementos Sm y Nd constituyen elementos trazas en materiales geológicos por lo que requieren métodos instrumentales sensibles y precisos para su análisis. Uno de los métodos que cumple con estos requisitos es la Dilución Isotópica mediante Espectrometría de Masas por Ionización Térmica (ID-TIMS) (Gioia y Pimentel, 2000; Kawashita y Torquato, 1991). La ID es una técnica analítica en la que la concentración de un elemento se determina mediante la adición de una cierta cantidad (rigurosamente conocida) de un trazador enriquecido artificialmente de un cierto isótopo, a una cantidad conocida de la muestra; finalmente se mide el cambio producido en la composición isotópica de la muestra (Inghram, 1954; Hinterberger, 1956). La solución de trazador a su vez es calibrada con una solución patrón de composición isotópica natural, mediante la técnica ID-TIMS inversa. Normalmente el trazador es un isótopo enriquecido y estable del elemento en estudio, de poca abundancia en la naturaleza. Para elementos poli-isotópicos,

como el Sm y el Nd, se disponen de varios isótopos que pueden ser usados con diferentes grados de enriquecimiento. Los más apropiados en el caso del Nd son los isótopos ^{145}Nd (abundancia natural igual a 8,29%) y ^{150}Nd (5,62%), mientras que para el Sm los isótopos ^{149}Sm (13,8%) y ^{147}Sm (15,0%) serían los más indicados. Para la realización del presente trabajo se preparó y calibró una solución de trazador mixto $^{149}\text{Sm}/^{150}\text{Nd}$ mediante la técnica de ID-TIMS, y se aplicó para la determinación de edades modelo de rocas de las Sierras Pampeanas del noroeste argentino.

METODOLOGÍA

Preparación del trazador mixto.— Se preparó inicialmente un trazador $^{149}\text{Sm}/^{150}\text{Nd}$ concentrado de relación Sm/Nd aproximadamente igual a 1: 3. Para ello se pesaron separadamente 0,00155 g de ^{149}Sm (97,669% de pureza, Oak Ridge, TN, EEUU) y 0,00580 g de ^{150}Nd (97,84%, Oak Ridge, TN, EEUU) en balanza analítica (Mettler, $\pm 0,01$ mg) en recipientes de teflón (Saville, Minnetonka, MN, EEUU) con tapa de 15 mL, previamente descontaminados. Para descontaminar el recipiente de teflón se lava primero con agua y jabón, a continuación tres veces con H_2O destilada, tres veces con H_2O tridestilada y se hierve en un vaso de precipitación de 1000 mL tapado con un vidrio de reloj en HNO_3 50%, 40 min como mínimo; luego se hierve en H_2O tridestilada y finalmente se enjuaga tres veces con H_2O tridestilada, y se seca en la estufa.

Por un lado, los gramos de ^{149}Sm se trasvasaron a una botella de teflón (Nalgene, Nalge Nunc Internacional Corporation, Rochester, NY, EEUU), previamente descontaminada y tarada en balanza analítica (Mettler, $\pm 0,1$ mg), junto con 250 mL de HNO_3 (Merck p.a.) 1N. Para descontaminar la botella de teflón se enjuaga tres veces con H_2O destilada, tres veces con H_2O tridestilada fría; se llena con HNO_3 p.a. 50% y se deja varios días bajo la lámpara IR; vaciar y lavar dos veces con H_2O tridestilada caliente, tres veces con H_2O tridestilada fría y finalmente una vez con H_2O tridestilada caliente; vaciar bien, y dejar bajo la lámpara para que se seque.

El peso de la solución resultante obtenida fue igual a 248,7800g. El HNO_3 1N se prepa-

ró por dilución de una solución titulada más concentrada con agua desionizada y tridestilada de resistividad 18 M Ω .cm. La concentración de la solución de ^{149}Sm resultante fue igual a 6,2304 $\mu\text{g/g}$. Por otro lado, los gramos de ^{150}Nd pesados se trasvasaron con 500 mL de solución de HNO_3 1N a una botella de teflón de 1000 mL, previamente descontaminada y tarada. El peso de la solución resultante obtenida fue igual a 508,6100g. La concentración de la solución de ^{150}Nd obtenida resultó igual a 11,4040 $\mu\text{g/g}$. De esta manera quedaron preparadas las soluciones concentradas de ^{149}Sm y ^{150}Nd , las que a continuación fueron mezcladas en su totalidad obteniéndose un trazador mixto concentrado de concentración igual a 5,7145 $\mu\text{g/g}$ para ^{150}Nd y 1,5271 $\mu\text{g/g}$ para ^{149}Sm . A partir de esta solución concentrada se realizó una dilución adecuada de manera de obtener la concentración final deseada para el trazador. Para esto se pesó una alícuota de 51,6300g de dicha solución a la que se le agregó HNO_3 1N hasta obtener alrededor de 500 g. El peso obtenido fue de 497,3100g de solución. Se preparó así una solución de trazador mixto de concentración igual a 0,5933 $\mu\text{g/g}$ para ^{150}Nd y 0,1585 $\mu\text{g/g}$ para ^{149}Sm .

Preparación de la solución patrón.— La solución patrón, de composición isotópica natural, se preparó a partir de soluciones concentradas. Para la preparación de la solución concentrada de Nd se pesó en el orden de 0,1g de Nd_2O_3 (Sigma-Aldrich, pureza 99,99 %) en un crisol de cuarzo previamente descontaminado (descontaminación del crisol de cuarzo: con agua y jabón primeramente, luego con agua tridestilada, finalmente se hirvió dos horas en HNO_3 p.a 50%, se enjuagó con abundante agua tridestilada y se secó en estufa). El peso del crisol se obtuvo luego de cuatro veces de calentarlo en mufla a 850°C una hora y media y enfriarlo en desecador hasta llegar a un peso constante. Para obtener el peso exacto de Nd_2O_3 se repitió el proceso de calentamiento en la mufla también a 850°C, en este caso del crisol con el óxido, hasta peso constante. De las diferentes pesadas se obtuvo el peso promedio de Nd_2O_3 igual a 0,09163 g. Se calculó el error relativo porcentual que resultó igual a 0,022% para el pro-

medio de las pesadas de Nd_2O_3 . Se trasvasó la pesada a una botella de teflón descontaminada previamente y tarada. Luego se agregaron 500 mL de solución de HNO_3 1N y se pesó nuevamente, obteniéndose 504,3800g de solución. La concentración de $^{\text{Total}}\text{Nd}$ obtenida fue de 155,7600 $\mu\text{g/g}$.

Para la preparación de la solución patrón concentrada de Sm el procedimiento fue similar al de preparación de la solución de Nd_2O_3 . En este caso se empleó Sm_2O_3 (Sigma-Aldrich, pureza 99,999%) y se obtuvo un peso promedio de Sm_2O_3 igual a 0,09498 g. Se calculó el error relativo porcentual que resultó igual a 0,021% para el promedio de las pesadas de Sm_2O_3 . Se trasvasó la pesada a una botella de teflón y se agregaron 500 mL de solución de HNO_3 1N obteniéndose 499,4500 g de solución. La concentración de $^{\text{Total}}\text{Sm}$ obtenida fue de 164,0000 $\mu\text{g/g}$.

A continuación se preparó la solución patrón mixta pesando 1,65825 g de la solución concentrada de Nd y 0,49970 g de la de Sm. Las pesadas se realizaron en recipientes de teflón con tapa de 15mL. Se trasvasaron las pesadas a una botella de polipropileno tarada con 500 mL de HNO_3 1N obteniendo un peso de 501,9200g. La concentración final obtenida para la solución patrón mixta resultó igual a 0,5146 $\mu\text{g/g}$ para $^{\text{Total}}\text{Nd}$ y 0,1633 $\mu\text{g/g}$ para $^{\text{Total}}\text{Sm}$.

Calibración del trazador mixto.— Para la calibración del trazador se analizaron por espectrometría de masas las siguientes soluciones:

- A) solución de trazador de ^{150}Nd
- B) solución de trazador de ^{149}Sm
- C) solución patrón de $^{\text{Total}}\text{Nd}$ natural
- D) solución patrón de $^{\text{Total}}\text{Sm}$ natural

Además se analizaron mezclas de la solución patrón mixta (C+D) y del trazador mixto (A+B) en diferentes proporciones para obtener las razones isotópicas necesarias:

- E) 2 mL de (A+B) y 2mL de (C+D).
- F) 1 mL de (C+D) y 2 mL (A+B).
- G) 2 mL de (C+D) y 1 mL (A+B).
- H) 2 mL de (C+D) con 0,30 mL, 0,20 mL y 0,15 mL de (A+B).

La concentración exacta del trazador se calculó en base al cambio producido en la composición isotópica normal por el agregado de trazador.

Soluciones	Peso (g)
A ₁	1,41556
A ₂	1,09480
B ₁	0,70138
B ₂	0,78591
C ₁	1,00183
C ₂	1,43052
D ₁	0,97655
D ₂	0,92189

Tabla 1. Pesos de trazador de ^{150}Nd y ^{149}Sm , y de solución patrón de $^{\text{Total}}\text{Nd}$ y $^{\text{Total}}\text{Sm}$.

Para realizar las lecturas por espectrometría de masas de las soluciones puras A, B, C, y D se pesaron alícuotas de las mismas por duplicado en recipientes de teflón de 15mL en balanza analítica. Los pesos finales obtenidos se presentan en la tabla 1. Luego se evaporaron a sequedad en placa calefactora dentro de una campana de flujo laminar para ser analizadas por espectrometría de masas.

En el caso de las mezclas E, F, G y H, se pesaron los volúmenes indicados anteriormente en recipientes de teflón en balanza analítica, obteniéndose los pesos que aparecen en la tabla 2. Se evaporaron a sequedad y se retomaron con HCl 0,26N pasándose por una columna para separar el Sm y el Nd. Se usaron columnas de cuarzo de 5 mm de diámetro interno y 100 mm de altura, rellenas con polvo de teflon (200 mesh) previamente tratado con ácido HDEHP (ácido di (2-etilhexil) fosfórico) (Richard *et al.*, 1976). A continuación se secaron quedando listas para su lectura en el espectrómetro de masas.

Mezclas	Peso solución patrón (g)	Peso solución trazador (g)
E ₁	2,05619	2,05224
E ₂	2,05885	2,05783
F ₁	1,02476	2,05416
F ₂	1,02853	2,05665
G ₁	2,05604	1,02262
G ₂	2,05277	1,02761
H ₁	2,06002	0,30313
H ₂	2,07266	0,20571
H ₃	2,07594	0,14837

Tabla 2. Pesos de las mezclas de las soluciones patrón y trazador.

Preparación de las muestras.— El procedimiento para la preparación de las muestras consistió en pesar exactamente una cantidad de muestra finamente pulverizada, con granulometría menor a 250 mesh, a la que se agregó una cantidad pesada, también exactamente, del trazador mixto. Se pesaron en el orden de 0,05 g de las muestras y se agregaron alrededor de 0,25 g del trazador. Se analizaron 12 muestras, entre las cuales se seleccionaron granitos, gabros, anfibolitas, gneises y milonitas. Los puntos de muestreo se indican en la figura 1. A continuación se realizó una digestión ácida con HF/HNO₃ concentrados y destilados, y se calentó hasta evaporación total. La separación de los elementos se realizó en dos etapas. Para la primera separación se usó una columna de intercambio iónico y se separó el conjunto de Tierras Raras de los otros elementos; para la segunda se usó una columna de polvo de teflón y se separó el Sm y Nd

del conjunto de las Tierras Raras. A las fracciones colectadas de Sm y Nd se les adicionó H₃PO₄ 0,1N, se secaron y los residuos fueron llevados para ser analizados en el espectrómetro de masas donde se obtuvieron las relaciones isotópicas ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd.

Mediante cálculos matemáticos, y con el apoyo de un software adecuado, se calcularon las concentraciones de Sm y Nd, como también la relación ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd de las muestras de roca.

Espectrometría de Masas.— Los análisis por espectrometría de masas se realizaron en el Centro de Pesquisas Geocronológicas de la Universidad de Sao Paulo (CPGeo/USP), Brasil. Se usó un espectrómetro de masas Finnigan MAT 262, con un sistema multicolector de iones con 9 detectores de caja de Faraday. Se empleó el modo estático de medida para la determinación de las relaciones isotópicas.

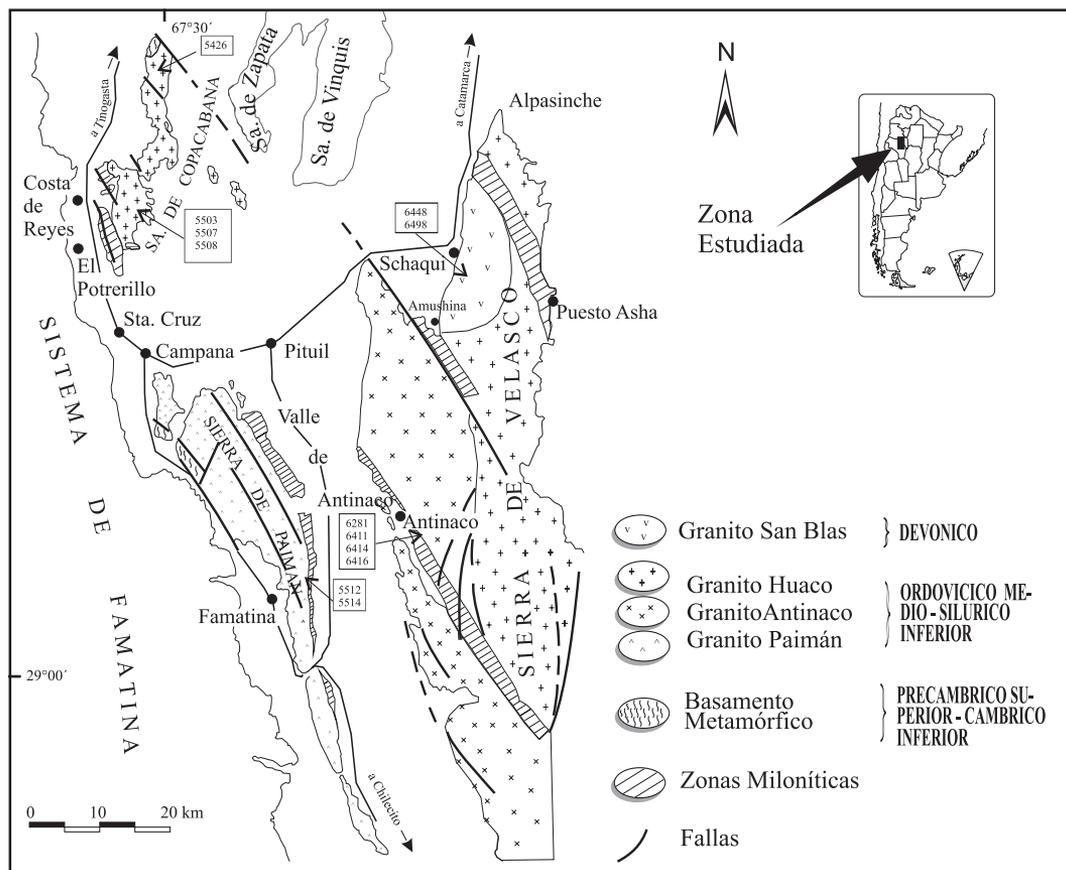


Figura 1. Mapa geológico de ubicación de muestras de las sierras de Velasco, Paimán y Copacabana.

Masas	Natural		Trazador	
	Abundancia	Razones	Abundancia	Razones
142	0,271786	1,141826	0,004190	0,834187
143	0,121644	0,511052	0,002490	0,495660
144	0,238027	1,000000	0,005023	1,000000
145	0,082933	0,348419	0,002191	0,436188
146	0,171832	0,721900	0,004422	0,880497
148	0,057501	0,241572	0,003674	0,731551
150	0,056251	0,236428	0,978010	194,7211
Peso atómico = 144,2399			Peso atómico = 149,8036	

Tabla 3. Razones isotópicas de Nd natural y trazador relativas a la masa 144 junto a las abundancias isotópicas.

La metodología usada fue la propuesta por Sato *et al.* (1995). Para la medida de las razones isotópicas del Nd la muestra puede ser depositada con solución saturada de sílica gel + H_3PO_4 1N sobre un filamento simple de renio (Re), logrando así una alta eficiencia de oxidación del Nd que es analizado en la forma de óxido, o con 2 μL de solución de HCl 0,1N en un lado del filamento lateral (doble filamento de Re) cuando se analiza Nd en la forma metálica (actual sistemática de CPGeo). Las interferencias isobáricas fueron corregidas automáticamente, a través de un software apropiado. Las relaciones isotópicas de oxígeno utilizadas en las correcciones fueron: $^{17}\text{O}/^{16}\text{O} = 0,000365$ y $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 0,002012$. Para el elemento Sm la deposición se realizó con H_3PO_4 sobre un filamento simple de tantalio (Ta), midiendo las razones isotópicas en forma metálica.

Las relaciones isotópicas obtenidas para Nd, natural y trazador, están indicadas en la ta-

bla 3, junto con sus abundancias isotópicas; mientras que las correspondientes para Sm, natural y trazador, están indicadas en la tabla 4. Las relaciones isotópicas de Nd y Sm natural fueron normalizadas en base a la razón $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,721900$ (O’Nions *et al.*, 1977) y $^{152}\text{Sm}/^{147}\text{Sm} = 1,783075$ respectivamente.

En la tabla 5 se indican las relaciones isotópicas, $^{150}\text{Nd}_\text{N}/^{150}\text{Nd}_\text{t}$ y $^{149}\text{Sm}_\text{N}/^{149}\text{Sm}_\text{t}$, obtenidas para las mezclas de solución patrón con trazador. Los subíndices N y t se refieren al Nd y Sm natural y trazador respectivamente.

En forma sistemática en el CPGeo se controla la exactitud y reproducibilidad de las medidas espectrométricas con patrones internacionales (La Jolla y BCR-1) y materiales de referencia interna (Sigma -Aldrich). Los resultados obtenidos fueron plenamente satisfactorios (Sato *et al.*, 1995).

Cálculo de concentraciones del trazador mixto.— Los valores de concentración de ^{149}Sm y

Masas	Natural		Trazador	
	Abundancia	Razones	Abundancia	Razones
144	0,030738	0,204993	0,000279	0,075754
147	0,149948	1,000000	0,003679	1,000000
148	0,112393	0,749544	0,007719	2,098372
149	0,138175	0,921489	0,977097	265,6087
150	0,073790	0,492102	0,005592	1,520133
152	0,267368	1,783075	0,003904	1,061270
154	0,227589	1,517782	0,001731	0,470418
Peso atómico = 150,3664			Peso atómico = 148,9268	

Tabla 4. Razones isotópicas de Sm natural y trazador relativas a la masa 147 junto a las abundancias isotópicas.

Mezclas	Z_{Nd} [$^{150}Nd_N/^{150}Nd_t$]	Z_{Sm} [$^{149}Sm_N/^{149}Sm_t$]
E ₁	0,063978	0,168699
E ₂	0,063895	0,168003
F ₁	0,031907	0,083825
F ₂	0,031934	0,083862
G ₁	0,128316	0,337141
G ₂	0,127547	0,335512
H ₁	0,431243	1,133447
H ₂	0,639790	1,684121
H ₃	0,885167	2,325391

Tabla 5. Valores de "Z" para las mezclas de calibración obtenidas por Espectrometría de Masas.

^{150}Nd en el trazador mixto se calcularon con las expresiones (1) y (2):

$$(1) \quad ^{149}Sm_t (\mu mol / g) = \frac{Total Sm_N (\mu g / g) \times g_m}{1088,23 \times Z_{Sm} \times g_t}$$

$$(2) \quad ^{150}Nd_t (\mu mol / g) = \frac{total Nd_N (\mu g / g) \times g_m}{2564,22 \times Z_{Nd} \times g_t}$$

donde:

g_t = peso de trazador (g)

g_m = peso de muestra (g)

$TotalSm_N$ ($\mu g/g$) = concentración de Sm total en la solución patrón = 0,1633

$TotalNd_N$ ($\mu g/g$) = concentración de Nd total en la solución patrón = 0,5146

$$Z_{Nd} = ^{150}Nd_N / ^{150}Nd_t$$

$$y Z_{Sm} = ^{149}Sm_N / ^{149}Sm_t$$

Los valores 1088,23 y 2564,22 corresponden a constantes que resultan de dividir el peso atómico de 150,3664 y 144,2399 para Sm y Nd respectivamente, sobre la abundancia de 0,138175 y 0,056251 para el ^{149}Sm y ^{150}Nd respectivamente.

Los valores de Z se presentan en la tabla 5, y los pesos de las mezclas de muestra y trazador figuran en la tabla 2. Los valores obtenidos mediante las ecuaciones (1) y (2) para las diferentes mezclas de calibración se indican en la tabla 6, junto a las relaciones $^{149}Sm/^{150}Nd$ correspondientes. El criterio utilizado para determinar si debe o no rechazarse un resultado de la tabla 6 fue el de evaluar si los valores de las concentraciones de $^{149}Sm_t$ y $^{150}Nd_t$ obtenidos para las diferentes mezclas caen dentro del intervalo de confianza $\bar{x} \pm 2s$ (Carrot Alonso, 2001). Aplicando este criterio ningún dato fue descartado.

El valor final de las concentraciones obtenidas para el trazador mixto expresado como ($\bar{X} \pm 2s$) resultó igual a:

$$[^{149}Sm]_t = 8,957 \cdot 10^{-4} \pm 2 \times 3,712 \cdot 10^{-6} \mu mol/g$$

$$[^{150}Nd]_t = 3,150 \cdot 10^{-3} \pm 2 \times 1,182 \cdot 10^{-5} \mu mol/g.$$

Los resultados expresados en mg/g dieron igual a:

$$[^{149}Sm]_t = 0,1334 \mu g/g$$

$$[^{150}Nd]_t = 0,4719 \mu g/g$$

Mezclas	[^{149}Sm] _t ($\mu mol/g$)	[^{150}Nd] _t ($\mu mol/g$)	[^{149}Sm] _t / [^{150}Nd] _t
E ₁	8,912.10 ⁻⁴	3,143.10 ⁻³	0,2836
E ₂	8,936.10 ⁻⁴	3,142.10 ⁻³	0,2844
F ₁	8,931.10 ⁻⁴	3,138.10 ⁻³	0,2846
F ₂	8,949.10 ⁻⁴	3,143.10 ⁻³	0,2847
G ₁	8,949.10 ⁻⁴	3,144.10 ⁻³	0,2846
G ₂	8,934.10 ⁻⁴	3,143.10 ⁻³	0,2842
H ₁	8,997.10 ⁻⁴	3,162.10 ⁻³	0,2845
H ₂	8,978.10 ⁻⁴	3,160.10 ⁻³	0,2841
H ₃	9,029.10 ⁻⁴	3,172.10 ⁻³	0,2846
Promedio (\bar{x})	8,957.10 ⁻⁴	3,150.10 ⁻³	0,2844
Desviación (s)	3,712.10 ⁻⁶	1,182.10 ⁻⁵	3,50.10 ⁻⁴

Tabla 6. Valores para cada mezcla de calibración de las concentraciones de trazador de ^{149}Sm y ^{150}Nd , y de su relación $^{149}Sm/^{150}Nd$.

Nº muestra	Roca	Sm (ppm)	Nd (ppm)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$T_{\text{DM}(2)}$ (Ga)
6498	Granito (a)	9,868	35,70	0,1672	0,512289	1,59
6448	Granito (a)	4,637	20,06	0,1398	0,512357	1,35
6414	Milonita (a)	2,423	9,260	0,1583	0,512212	1,66
6281	Milonita (a)	3,915	16,28	0,1454	0,512163	1,68
6416	Milonita (a)	2,732	10,81	0,1528	0,512160	1,71
6411	Granito (a)	8,331	42,56	0,1184	0,512128	1,61
5507	Granito (b)	8,616	38,93	0,1338	0,512143	1,65
5508	Milonita (b)	8,518	37,98	0,1356	0,512124	1,69
5503	Anfibolita (b)	7,805	36,30	0,1300	0,512209	1,54
5426	Gneis (b)	6,509	25,05	0,1571	0,512202	1,67
5514	Gabro (c)	4,952	19,36	0,1547	0,512322	1,49
5512	Granito (c)	5,345	21,94	0,1473	0,512315	1,47

Tabla 7. Valores de concentración de Sm y Nd, junto a relaciones isotópicas y valores de $T_{\text{DM}(2)}$ obtenidos para rocas de las sierras de (a) Velasco; (b) Copacabana y (c) Paimán.

La relación final $^{149}\text{Sm}/^{150}\text{Nd}$ obtenida para el trazador mixto resultó igual a 0,2827, es decir, aproximadamente 0,3 que era la deseada. Según los valores de la tabla 6, el promedio de las relaciones $[^{149}\text{Sm}]_t / [^{150}\text{Nd}]_t$ resultó igual a $0,2844 \pm 2 \times 3,50 \cdot 10^{-4}$ ($\bar{x} \pm 2s$) con un C.V. = 0,12%. Los C.V. calculados para las concentraciones de $[^{149}\text{Sm}]_t$ y $[^{150}\text{Nd}]_t$ fueron de 0,41% y 0,38% respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El trazador mixto calibrado mediante la técnica descrita de ID-TIMS se aplicó a rocas pertenecientes a las sierras de Copacabana, Paimán y Velasco, dentro del ambiente de las Sierras Pampeanas de las provincias de Catamarca y La Rioja en el noroeste argentino.

Con las relaciones isotópicas obtenidas por espectrometría de masas se determinó para las muestras la edad modelo de “doble estadio” propuesta por DePaolo *et al.* (1991) utilizando para la muestra de granito 6448 la edad de 334 ± 5 Ma obtenida por Báez y Basei (2005) por U-Pb convencional en circones, y la edad de 485 Ma, obtenida por Rapela *et al.* (2001) por U-Pb SHRIMP, para el resto de las muestras, como edad de cristalización para los granitos de la sierra de Velasco (tabla 7). Las concentraciones de Sm varían entre 2,4 y 9,8 ppm, mientras que las de Nd varían entre 9,2 y 42,6 ppm, lo que indica una pertenencia al ambiente cortical. Las edades obtenidas están estrechamente agrupadas en torno a 1,59 Ga (edad modelo Sm/Nd, T_{DM}), valor

compatible con la historia geológica regional relacionada con el evento de diferenciación del manto superior para ambiente cortical (Rapela *et al.*, 1998; Pankhurst *et al.*, 1998). En apoyo de este valor y su interpretación, Höckreiner *et al.* (2001) presentó datos Sm/Nd en granates y roca total de la misma región entre 2,15 y 1,80 Ga. Una discusión detallada de la interpretación geológica de estos resultados se presentan en López *et al.* (2005) y no se discuten en este trabajo porque va más allá de su alcance.

CONCLUSIONES

Se describió en forma detallada el procedimiento analítico para la preparación y calibración del trazador mixto de $^{149}\text{Sm}/^{150}\text{Nd}$, necesario para el análisis por Dilución Isotópica con TIMS (Espectrometría de masas por Ionización Térmica). El trazador mixto obtenido, de concentración igual a $0,1334 \mu\text{g/g}$ para el ^{149}Sm y de $0,4719 \mu\text{g/g}$ para ^{150}Nd , resultó con una incertidumbre de 0,12 %, error compatible con los aceptados para la técnica de ID. Este trazador se aplicó a rocas de diferentes litologías de las Sierras Pampeanas en el noroeste argentino con el fin de obtener datos de edades modelos que contribuyan al estudio y caracterización de la región. Las edades modelo de doble estadio obtenidas para las muestras, en torno de los 1,59 Ga concuerdan con las observaciones geológicas de la zona.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Centro de Pesquisas Geocronológicas del Instituto de Geociencias (CPGeo-IG) de la Universidad de Sao Paulo, Brasil, al Consejo de Investigación de la Universidad Nacional de Tucumán (CIUNT) en el marco del proyecto G314, Estudios Petrológicos, Geoquímicos y Estructurales en las fajas de cizalla de la Sierra de Velasco, provincia de La Rioja: implicancias en la evolución geotectónica regional, y al Instituto de Química Analítica de la Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia de la Universidad Nacional de Tucumán.

BIBLIOGRAFÍA

- Báez, M. A. y M. A. Basei. 2005. El Plutón San Blas, magmatismo posdeformacional carbonífero en la Sierra de Velasco. En: Aceñolaza, F. G., Aceñolaza, G. F., Hunicke, M., Rossi, J. N. y Toselli, A. J. (eds.), Simposio Bodenbender. Serie Correlación Geológica 19: 239-246.
- Carot Alonso, V. 2001. Control Estadístico de la Calidad. Alfaomega Grupo Editor, S. A. de C. V. México, 630 pp.
- Corey, M. y A. K. Chatterjee. 1990. Characteristics of REEs and other trace elements in response to successive and superimposed metassomatism within a portion of the south Mountain Batholith, Nova Scotia, Canada. *Chemical Geology* 85: 265-285.
- DePaolo, D. J. 1988. Neodymium isotope geochemistry. An introduction. Springer-Verlag, 187 pp.
- DePaolo, D. J.; A. M. Linn y G. Schubert. 1991. The Continental Crust Age Distribution: Methods of Determining Mantle Separation Ages from Sm-Nd Isotopic Data and Application to the Southwestern United States. *Journal of Geophysical Research* 96 (B2): 2071-2088.
- Faure, G. 1988. Principles of Isotope Geology. Segunda Edición. John Wiley and Sons, New York, 589 pp.
- Gioia, S. M. y M. M. Pimentel. 2000. The Sm-Nd isotopic method in the geochronology laboratory of the University of Brasília. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 72 (2): 219-245.
- Hinterberger, H. 1956. In *Electromagnetically Enriched Isotopes and Mass Spectrometry*. (Smith M. L., editor), London: Butterworths. pp 177-189.
- Höckenreiner, M.; F. Söllner y H. Miller. 2001. The TiPA shear zone (NW-Argentina): evidence for early devonian movement ve-
- rified by Sm-Nd dating of garnet and whole rock systems. III Simposio Sudamericano de Geología Isotópica. Pucón. Chile. Publicación en CD-ROM, Art. 574, p. 3.
- Inghram, M. G. 1954. Stable isotope dilution as an analytical tool. *Annual Review of Nuclear and Particle Science* 4: 81-82.
- Kawashita, K. y J. R. Torquato. 1991. Geocronología Nuclear II. Trabajo de revisión, *Revista de Geología* 4: 91-126.
- López, J. P.; M. M. Rodríguez Areal; A. Sales y K. Kawashita. 2005. Relaciones isotópicas Sm/Nd en rocas graníticas y miloníticas de Sierras Pampeanas del noroeste argentino. *Estudios Geológicos* 61: 3-8.
- Lugmair, G. W. y K. Marti. 1978. Lunar initial $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ - Differential evolution of the lunar crust and mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 39: 349-357.
- O'Nions R. K.; Hamilton P. J. y Evensen N. M. 1977. Variations in $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in oceanic basalts. *Earth and Planetary Science Letters* 34: 13-22.
- Pankhurst, R. J.; C. W. Rapela; J. Saavedra; E. Baldo; J. Dahlquist; I. Pascua y C. M. Fanning. 1998. The Famatinian Magmatic arc in the central Sierras Pampeanas: an Early to Mid-Ordovician continental arc on the Gondwana margin. En: Pankhurst, R.J. y Rapela, C.W. (eds.), *The Proto-Andean Margin of Gondwana*. Geological Society (London) Special Publication 142: 343-367.
- Pimentel, M. M. y N. Charnley. 1991. Intracrustal REE fractionation and implication for Sm-Nd model age calculations in late stage granitic rocks. An example from central Brasil. *Chemical Geology* 186: 123-138.
- Rapela, C. W.; R. J. Pankhurst; C. Casquet; E. Baldo; J. Saavedra y C. Galindo. 1998. Early evolution of the Proto-Andean margin of South America. *Geology* 26 (8): 707-710.
- Rapela, C. W.; R. J. Pankhurst; E. Baldo; C. Casquet; C. Galindo; C. Fanning y J. Saavedra. 2001. Ordovician metamorphism in the Sierras Pampeanas: New U-Pb SHRIMP ages in Central-East Valle Fértil and the Velasco Batholith. III Simposio Sudamericano de Geología Isotópica. Pucón. Chile. Publicación CD-ROM. Art. 616, pág 4.
- Richard, P.; N. Shimizu y C. J. Allégre. 1976. $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ a natural tracer: an application to Oceanic Basalt. *Earth and Planetary Science Letters* 31: 269-278.
- Sato, K.; C. C. G. Tassinari.; K. Kawashita y L. Petronilho. 1995. O método geocronológico Sm-Nd no IG/USP e suas aplicações. *Annual Review of Nuclear and Particle Science* 67 (3): 313-336.

