



VIII Congresso Ibérico  
de Geoquímica  
XVII Semana  
de Geoquímica

## PROCEDIMENTO PARA A OBTENÇÃO DE RAZÕES ISOTÓPICAS DE Sr E Nd REPRESENTATIVAS DA FRACÇÃO TERRÍGENA DE SEDIMENTOS MARINHOS

### PROCEDURE FOR Sr AND Nd ISOTOPE ANALYSIS IN THE TERRIGENOUS COMPONENT OF MARINE SEDIMENTS

Sara Ribeiro<sup>1\*</sup>, José Francisco Santos<sup>1\*</sup>, Virgínia Martins<sup>1,2</sup>, Ana Sofia Soares<sup>1</sup>,  
Nuno Castro<sup>1</sup>

<sup>1</sup> GeoBioTec, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal  
(sararibeiro@ua.pt; jfsantos@ua.pt)

<sup>2</sup> CESAM, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

#### Resumo

Neste trabalho, apresenta-se um protocolo analítico para a obtenção das razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  na fracção detrítica de sedimentos marinhos. Dado ser comum estes materiais apresentarem uma fracção biogénica carbonatada significativa, foram testadas diversas metodologias com o objectivo de extrair selectivamente os carbonatos sem comprometer a composição da componente terrígena. O ataque com ácido acético 5N durante 12h, à temperatura ambiente, revelou ser eficaz na remoção dos carbonatos e, simultaneamente, preservar fases detríticas que incorporam concentrações significativas de lantanídeos. A aplicabilidade do protocolo desenvolvido é ilustrado com a análise isotópica de amostras de um *core* colhido no talude continental da Galiza. Os resultados obtidos, em ambos os sistemas de decaimento radioactivo, para além de serem consistentes com a assinatura isotópica de materiais resultantes da erosão de crosta continental, também permitem detectar, através do decréscimo dos valores de  $\epsilon_{\text{Nd}}$  em determinados níveis do *core*, alguns episódios (eventos de Heinrich) em que a fonte crustal terá sido bastante diferente da habitual.

Palavras chave:  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , extracção selectiva, sedimentos marinhos, componente detrítica.

#### Abstract

In this paper, an experimental procedure for measuring  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios in the detrital fraction of marine sediments is presented. Since these sediments commonly include a significant biogenic carbonate fraction, several methodologies were tested in order to leach the carbonates without compromising the composition of the terrigenous component. The extraction with 5N acetic acid for 12 hours, at room temperature, reveals (a) to be effective in the removal of carbonates, and (b) to preserve detrital phases that incorporate important amounts of REE. The applicability of this chemical procedure is illustrated with analyses done on samples from a core collected in the Galician continental slope. The results for both radiogenic decay systems, on one hand, are consistent with the isotope signature of material resulting from the erosion of continental crust and, on the other hand, allow the identification of several episodes of modification of the source areas involved.

Keywords:  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , sequential leaching, marine sediments, detrital component.

## 1) Enquadramento do problema

No estudo de sedimentos marinhos, a interpretação dos dados de isótopos de Sr e Nd é dificultada por estes materiais conterem frequentemente proporções importantes de fracções com significados completamente distintos e com assinaturas isotópicas próprias, como sucede com as componentes biogénica e terrígena.

Neste trabalho, descreve-se o procedimento adoptado no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro para obter as razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  na fracção detrítica de sedimentos marinhos do talude continental da Galiza. A metodologia agora seguida poderá vir a ser aplicada a outros sedimentos que partilhem as mesmas características básicas, nomeadamente a presença de uma fracção biogénica carbonatada e a ausência, ou carácter muito incipiente, de testemunhos de diagénese.

As amostras analisadas são provenientes do core KC 024-19, com cerca de 181 cm, colhido no talude continental da Galiza (42°08'98"N, 10°29'96"W) a 2765 m de profundidade. Martins *et al.* (2011) apresentam uma descrição das características mais importantes deste core, sendo de realçar que os sedimentos amostrados representam os últimos 40 ka e que são constituídos essencialmente por: (1) uma fracção terrígena, granulometricamente correspondente a silte e argila; (2) uma fracção biogénica, predominantemente, mas não exclusivamente, formada por grãos das dimensões de areia de composição carbonatada. Pontualmente, existem níveis em que há clastos terrígenos mais grosseiros do que nos restantes; estes materiais correspondem aos IRD (*ice-rafted debris*) e os níveis em que se encontram marcam os chamados eventos de Heinrich.

Nos sedimentos deste core, já haviam sido analisadas, para  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , exemplares de duas espécies de foraminíferos (*Globigerina bulloides* e *Cibicides wuellerstorfi*), os quais, após cuidadoso procedimento de selecção de carapaças individuais e respectiva lavagem (Silva, 2010), levaram a resultados (entre 0,709108 e 0,709209) que se enquadram na gama de valores considerados representativos da água do mar quaternária (ver compilação de Faure & Mensing, 2005). No caso da espécie planctónica *Globigerina bulloides*, notou-se que ocorre uma ligeira variação, sempre dentro daquela gama, que poderá estar relacionada com a variação do nível do mar, e consequente modificação da distância entre o local de deposição e a linha de costa (Silva, 2010; Silva *et al.*, 2010)

Já para estudos sobre a fracção terrígena, em que se queira caracterizar a(s) sua(s) fonte(s), a selecção individual de grãos já não é a metodologia mais adequada, pois, em geral, o que se pretende obter é a composição média do

material detrítico (ou, pelo menos, de uma determinada classe granulométrica). Assim, e tendo em conta que os sedimentos do core KC 024-19 possuem uma forte componente carbonatada biogénica (que, nos níveis superiores, podem corresponder a mais de metade da massa da amostra), há a necessidade de remover quimicamente os carbonatos antes de se proceder à dissolução do material detrítico.

Habitualmente, os carbonatos são eliminados por lixiviação com ácido clorídrico pouco concentrado, dada a sua elevada solubilidade neste reagente. No entanto, o ácido clorídrico também dissolve os fosfatos, o que poderá ter efeitos negativos na concretização do objectivo de obter composições isotópicas representativas da fracção terrígena. Por um lado, nos sedimentos amostrados nunca foi encontrado material biogénico fosfatado, pelo que os fosfatos eventualmente presentes serão detríticos; por outro lado, visto que os fosfatos estão entre os minerais que incorporam concentrações muito significativas de elementos das terras-raras, mesmo uma pequena proporção destes minerais pode ter um peso importante na caracterização dos lantanídeos. Assim, a sua eventual dissolução poderia comprometer a representatividade dos valores da razão  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ .

Deste modo, o trabalho efectuado incidiu no desenvolvimento de um protocolo analítico que seja eficaz na remoção da fase carbonatada (biogénica) mas sem comprometer a composição isotópica de Sr e de Nd da componente detrítica.

## 2) Protocolo analítico

### 2.1) Extração dos carbonatos

Tendo em conta a tipologia das amostras e considerando os procedimentos apresentados na literatura científica (e.g.: Weldeab *et al.*, 2002; Bayon *et al.*, 2002; Tachikawa *et al.*, 2004), seleccionaram-se três opções, a serem comparadas, para a remoção dos carbonatos: a) com ácido acético ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) 1N a quente, b) com ácido acético 5N à temperatura ambiente, e c) com ácido clorídrico (HCl) 1N também à temperatura ambiente.

A amostra de teste foi obtida à profundidade 26-27 cm do core KC 024-19, tratando-se de um nível holocénico muito rico de carbonato. Esta amostra foi dividida em 3 alíquotas que foram pesadas e sujeitas à lixiviação de acordo com as opções citadas (Tabela 1).

Tabela 1 – Condições de lixiviação do sedimento

|          | Reagente<br>10 ml                                    | Temp. (°C) /<br>tempo (h) | M inicial<br>(g) | % massa<br>extraída |
|----------|--|---------------------------|------------------|---------------------|
| <b>A</b> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub><br>(1N) | 100 / 2                   | 0,2115           | 56                  |
| <b>B</b> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub><br>(5N) | amb. / 12                 | 0,2101           | 52                  |
| <b>C</b> | HCl<br>(1N)  | amb. / 2                  | 0,2095           | 55                  |

Após decorrido o tempo estipulado, retirou-se, com uma micropipeta, o ácido sobrenadante, o qual foi preservado para posterior análise elementar (soluções S<sub>A</sub>, S<sub>B</sub> e S<sub>C</sub>). O resíduo, por seu turno, foi sujeito a três etapas consecutivas de lavagem com água ultra-pura, centrifugação e subsequente remoção da solução de lavagem com a micropipeta, de forma a garantir que todo o carbonato dissolvido fosse removido do sedimento. Os resíduos finais (R<sub>A</sub>, R<sub>B</sub> e R<sub>C</sub>) foram, de seguida, pesados e analisados por Difractação de Raios-X (DRX).

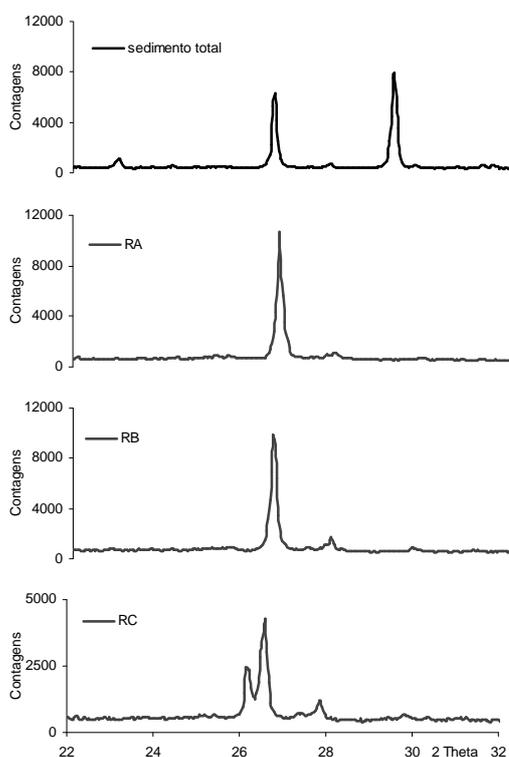


Fig. 1 – Excerto dos difractogramas obtidos, onde está bem evidente, no sedimento original, a presença do pico de maior intensidade da estrutura da calcite ( $2\theta \approx 29,4^\circ$ ), o qual desaparece nos espectros obtidos após os três tipos de lixiviação.

Os difractogramas obtidos (Fig. 1) mostram que, enquanto na amostra inicial o pico da calcite é bem evidente, após os três tipos de extracção os resíduos deixaram de o apresentar. Assim, conclui-se que o objectivo primário de remover a fase carbonatada foi atingido. Por outro lado,

para além da ausência da calcite nos resíduos, os difractogramas não evidenciaram diferenças significativas entre restantes fases cristalinas abundantes da amostra original e dos diferentes resíduos (quartzo, filossilicatos, feldspatos), o que indica que os minerais principais da componente detrítica não foram significativamente afectados pelos ataques. No entanto, como as análises de DRX efectuadas apenas detectavam fases cristalinas cuja abundância fosse superior a 2-3%, estes resultados não eram totalmente esclarecedores sobre a hipótese de alguma fracção do neodímio da amostra inicial ter sido removida, nomeadamente num fosfato rico em lantanídeos.

Para tentar reforçar a informação acerca desta questão, foram determinadas, por ICP-OES, as concentrações das soluções ácidas que resultaram da lixiviação (S<sub>A</sub>, S<sub>B</sub> e S<sub>C</sub>), em alguns elementos que funcionassem como marcadores: o Ca, por ser um dos constituintes fundamentais da fase a remover; o P, como indicador do papel dos fosfatos; o Fe e o Mn para traçarem uma eventual dissolução de óxidos (que, nalguns casos, incorporam elementos das terras-raras); o Ce, sendo o lantanídeo mais abundante (e, logo, o mais fácil de detectar) para funcionar como testemunho de uma eventual remoção dos lantanídeos.

Na Tabela 2, apresentam-se as quantidades de Ca, Fe, Mn, P e Ce que foram extraídas do sedimento pelos três tipos de lixiviação. Dos dados obtidos observa-se que, no que respeita ao Ca, não existem diferenças significativas entre os três ataques, confirmando que a extracção da fase carbonatada foi efectiva nos três tipos de ataque.

No que respeita aos elementos Fe, P e Ce, estes apresentaram uma tendência comum, que testemunha uma maior agressividade do ataque com ácido clorídrico, em oposição aos realizados com ácido acético. Destes dois, foi a lixiviação com ácido acético 5N, (à temperatura ambiente e por 12h), a que removeu menores proporções de P e de Ce, o que indica que esta será a opção analítica que melhor preserva os fosfatos de origem detrítica e, conseqüentemente, os teores de elementos das terras-raras e a razão <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd da componente terrígena.

Tabela 2 – Quantidades elementares no sobrenadante relativamente à massa inicial de sedimento

| Tipo de extracção   | Ca<br>(mg/g) | Fe<br>(µg/g) | Mn<br>(µg/g) | P<br>(µg/g) | Ce<br>(µg/g) |
|---|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| <b>S<sub>A</sub></b><br>C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (1N) | 183          | 105          | 59           | 167         | 5,0          |
| <b>S<sub>B</sub></b><br>C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (5N) | 185          | 58           | 59           | 33          | 2,5          |
| <b>S<sub>C</sub></b><br>HCl (1N)  | 175          | 1061         | 60           | 388         | 7,6          |

## 2.2) Determinação da composição isotópica de Sr e de Nd da fase detrítica dos sedimentos

Para cada um dos 27 níveis, do *core* KC 024-19, cuja composição isotópica se desejava obter, recolheram-se cerca de 100 mg de sedimento total. As amostras foram pesadas e sujeitas à extracção selectiva de carbonatos com ácido acético 5N, tal como descrito no ponto anterior (extracção B). Os resíduos obtidos (fase detrítica) foram dissolvidos com uma mistura de HF/HNO<sub>3</sub> em bombas de digestão ácida (Parr Instrument Company) a 180°C numa estufa. Após evaporação da solução resultante, as amostras foram re-dissolvidas também a 180°C, e durante uma noite, com HCl (6,2N) e novamente secas. Os elementos a analisar foram individualizados por cromatografia iónica em duas etapas: na primeira, isolaram-se o Sr e as terras-raras em colunas de resina catiónica (AG8 50W Bio-Rad). Numa segunda fase, isolou-se o Nd dos restantes lantanídeos em colunas preenchidas com resina catiónica Ln Resin (EiChroM Technologies).

Este trabalho analítico foi desenvolvido no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro (LGI-UA), e todos os reagentes utilizados na preparação das amostras foram purificados por bi-destilação e a água ultra pura (18,2 MΩ cm) foi obtida por um sistema Milli-Q Element (Millipore).

As análises foram realizadas num espectrómetro de massa de ionização térmica VG Sector 54. As amostras de Sr foram depositadas em filamento central de Ta com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0,5N) e as de Nd foram depositadas em filamento lateral de Ta com HCl (2,5N), numa configuração tripla. Ambos os elementos foram analisados no modo dinâmico com intensidades de feixe de 1-2V para o <sup>88</sup>Sr e de 0,8-1,5V para o caso do <sup>144</sup>Nd. As razões isotópicas foram corrigidas segundo a lei de fraccionamento exponencial para os valores: <sup>88</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr = 0,1194 e <sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd = 0,7219. Os dados de <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd estão normalizados para o valor do padrão La Jolla apresentado por Thirlwall (1991) (<sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd = 0,511856±7 e <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd [(BCR-1)-(La-Jolla)] = 0,000787±3). O erro individual de cada análise oscila de 56 a 30 ppm, no caso do Sr e de 18 a 30 ppm nas análises de Nd. A análise regular dos padrões de espectrometria de massa resultou nos seguintes valores: <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr=0,710267±22 (N=10; 95% lim. conf.) para o SRM-987 e <sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd=0,512098±10 (N=9, 95% lim. conf.) para o JNdi-1.

### 3) Razões isotópicas obtidas

Os resultados obtidos nas fracções analisadas dos sedimentos do *core* KC 024-19 estão projectados na Fig. 2, verificando-se que se

distribuem no campo de composições típicas de materiais supracrustais com influência muito reduzida de contribuição juvenil meso-cenozóica (Taylor & McLennan, 1985), como é de esperar em sedimentos terrígenos da margem ibérica. Em particular, é de referir a assinatura de Sr muito mais radiogénica (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr entre 0,732273 e 0,725140) do que a da água do mar, o que ilustra a eficaz eliminação da componente carbonatada biogénica, a qual é rica de Sr e retém a razão <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr daquela água.

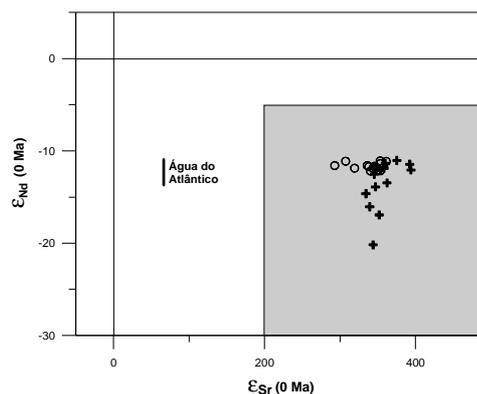


Fig. 2 – Diagrama  $\epsilon_{Nd}$  vs.  $\epsilon_{Sr}$  (valores actuais). Cruzeiros: fracção detrítica dos níveis de Heinrich do *core* KC 024-19. Círculos: fracção detrítica dos restantes níveis do mesmo *core*. Campo sombreado: composições típicas de materiais supracrustais com diminuta contribuição juvenil meso-cenozóica, adaptado de Taylor & McLennan (1985). Composição da água do Atlântico segundo Faure & Mensing (2005).

Quanto aos valores de <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd, para além de também confirmarem que os resultados são típicos de materiais resultantes da erosão de crosta continental ante-mesozóica, verifica-se que há uma grande concentração daquelas razões entre 0,512013 ( $\epsilon_{Nd} = -12,2$ ) e 0,512072 ( $\epsilon_{Nd} = -11,0$ ), mas que alguns níveis apresentam assinaturas francamente menos radiogénicas, chegando a  $\epsilon_{Nd} = -20,1$ . Este afastamento relativamente aos valores mais comuns no *core*, regista-se unicamente em alguns dos chamados níveis de Heinrich (e.g.: Heinrich, 1988) e deverá estar relacionado com variações, ao longo do tempo, nas fontes dos materiais detríticos que chegaram ao local de colheita do *core* KC 024-19, como é discutido no trabalho de Martins *et al.* (2011).

### 4) Conclusões

Com o trabalho efectuado, verificou-se que, em situações em que os sedimentos contêm uma fracção terrígena e uma fracção biogénica (ou quimiogénica) carbonatada, e em que os fosfatos estão presentes como materiais detríticos, a utilização de um ataque com ácido

acético 5N, à temperatura ambiente e durante 12h, permite remover eficazmente a fracção carbonatada com efeitos negligenciáveis nos fosfatos. Este aspecto é fundamental, pois os fosfatos contêm habitualmente concentrações significativas de lantanídeos, pelo que a sua remoção poderia afectar as razões isotópicas de Nd a obter.

As análises efectuadas em amostras do core KC 024-19, não só são consistentes com o esperado em materiais terrígenos resultantes da erosão da crosta continental, como permitiram ainda detectar variações nos valores de  $\epsilon_{Nd}$  que, de acordo com o discutido por Martins *et al.* (este volume), reflectem variações, ao longo dos últimos 40 ka, na proveniência do material terrígeno depositado no talude continental da Galiza.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à Doutora Maria do Rosário Soares e à Dr<sup>a</sup> Lina Carvalho, do Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro, pelas análises de DRX e ICP-OES, respectivamente. A.S. Soares beneficiou de uma bolsa de integração na investigação, financiada pela FCT.

### Referências Bibliográficas

- Bayon, G., German C. R., Boella, R. M., Milton, J. A., Taylor R. N., Nesbitt, R. W., 2002. An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis. *Chemical Geology* 187,179-199.
- Faure, G., Mensing, T.M., 2005. *Isotopes: Principles and Applications*. Wiley, Hoboken. 897 pp.
- Heinrich, H., 1988. Origin and consequences of cyclic ice rafting in the NE Atlantic during the past 130,000 years. *Quaternary Research* 29, 143–152.
- Martins, V., Santos, J.F., Ribeiro, S., Soares A.S., Castro, N., Mackensen, A., Moreno, J., Rey, D., Rubio, B., Alveirinho Dias, J.M., Rocha, F., 2011. Nd isotope composition of terrigenous component of sediments as a tracer for the Heinrich events: a study in the NW Iberian Continental Margin. VIII Congresso Ibérico de Geoquímica - XVII Semana de Geoquímica, Castelo Branco (neste volume).
- Silva, T., 2010. *Isótopos de Sr aplicados ao Estudo de Mudanças Paleocanográficas na Margem Continental NW Ibérica desde o Pleistocénico Terminal*. Relatório de Bolsa de Integração na Investigação, Geobiotec, Universidade de Aveiro, 85 pp.
- Silva, T., Martins, V., Santos, J.F., Ribeiro, S., Alveirinho Dias, J., Ferreira da Silva, E., Rocha, F., 2010. Shelf-Ocean material exchange influencing the Atlantic chemical composition off NW Iberian margin since the last glaciation. *4<sup>th</sup> Annual Conference of IGCP 526: Risk, Resources and Record of the Past on the Continental Shelf*, Vigo. CD, S2–4.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M, 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford. 312 pp.
- Tachikawa, K., Roy-Barman, M., Michard, A.,Thouren D., Yeghicheyan, D., Jeandel, C., 2004. Neodymium isotopes in the Mediterranean Sea: comparison between seawater and sediment signals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 3095–3106.
- Thirwall, M.F., 1991, Long-term reproducibility of multicollector Sr and Nd isotope ratio analysis, *Chemical Geology* 94, 85–104.
- Weldeab, S., Emeis, K.-C., Hemleben, C., Siebel, W., 2002. Provenance of lithogenic surface sediments and pathways of riverine suspended matter in the Eastern Mediterranean Sea: evidence from  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios. *Chemical Geology* 186, 139–149.