

Implantação de metodologia para determinação de elementos traço em minerais pela técnica de *Laser Ablation* – ICPMS

Sandra Andrade, Instituto de Geociências-USP, sandrade@usp.br / Horst peter H.G.J.Ulbrich, Instituto de Geociências-USP, hulbrich@usp.br / Valdecir de A. Janasi, Instituto de Geociências-USP, vajanas@usp.br / Celso de Barros Gomes, Instituto de Geociências – USP, cgomes@usp.br, Lucelene Martins, Instituto de Geociências-USP, lucemart@usp.br / Margareth S. Navarro, Instituto de Geociências-Unicamp, msugano@ige.unicamp.br /

Resumo

A técnica de *LA-ICPMS* é uma ferramenta analítica nas determinações de elementos traço em minerais e se mostra importante em aplicações nas ciências geológicas, de materiais e ambientais. Neste trabalho de implantação de metodologia efetuaram-se análises de vidros de rochas da USGS e de grãos de zircão de variadas procedências. Os resultados obtidos mostraram limites de detecção na faixa de 0,03-0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. O erro relativo obtido nesse trabalho, quando comparado aos resultados obtidos por outros autores encontra-se na faixa de 0,5 a 5%; a precisão média é da ordem de 5%. As análises em zircões mostraram promissoras aplicações na determinação de áreas fontes dos minerais detriticos.

Palavras-chave: Laser Ablation-ICPMS, elementos traço, materiais geológicos

Introdução

A técnica de *laser ablation* unida à espectrometria de massa com plasma induzido acoplado (LA-ICPMS) tem provado ser uma poderosa ferramenta para determinações pontuais de elementos traço e relações isotópicas. A utilização dessa técnica permite diversos estudos na área de petrologia, mineralogia e geocronologia, no entanto, uma das principais limitações é a falta de materiais de referência certificados. Nesse sentido, cabe citar a importância de padrões sintéticos multi-elementares, tais como os vidros sintéticos do NIST, do USGS e do Instituto Max Planck. Entretanto, são raros ou inexistentes padrões para minerais como o zircão, que guardam em sua composição química e isotópica registros fundamentais dos processos de formação das rochas em que ocorrem. Descreve-se nesse trabalho a implantação de metodologia para determinação de elementos traço em vidros sintéticos e, também, em zircões naturais.

Objetivo

Esse trabalho tem por objetivo descrever as etapas e materiais de referência adotados para a implantação da metodologia de quantificação de elementos traço em vidros de rochas, minerais silicáticos e alguns minerais mais refratários como zircão pela técnica de LA-ICPMS. Para verificação da exatidão, precisão e reproduzibilidade do método foram usados materiais de referência já descritos na literatura, como os vidros de rocha do USGS e zircão GJ e Temora.

Metodologia

A implantação da metodologia foi efetuada utilizando-se um espectrômetro de massa com analisador quadrupolo e amostrador com ablação a laser de Nd-YAG de 213nm (Dulski, 2001, Gao et al., 2002 e Yuan et al., 2004). Os materiais de referência analisados foram SRM-610 e 612 do NIST e os vidros sintéticos BHVO-2G, BIR-1G e BCR-2G, provenientes do USGS. O tempo médio da rotina na determinação de 44 elementos é de 120s, distribuídos em 60s para leitura de branco e 60s na obtenção de sinal na amostra. Os isotópos analisados para os vidros NIST e USGS são: ^{7}Li , ^{9}Be , ^{25}Mg , ^{31}P , ^{42}Ca , ^{45}Sc , ^{49}Ti , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{71}Ga , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{90}Zr , ^{93}Nb , ^{95}Mo , ^{118}Sn , ^{121}Sb , ^{133}Cs , ^{137}Ba , ETR, ^{179}Hf , ^{181}Ta , ^{208}Pb , ^{232}Th , ^{238}U . Os zircões, provenientes do Rio do Peixe, Madagascar, Poços de Caldas, GJ-1 e Temora, foram analisados por MEV, para localização de possíveis zoneamentos compostionais, e LA-ICPMS. O tamanho médio de spot utilizado foi de 30-55 μm . Fluxos de hélio e argônio foram utilizados, respectivamente, na ablação e no transporte do material para a tocha. As intensidades, em contagens por segundo (cps), foram corrigidas para o drift instrumental e fracionamento e calculadas as concentrações, em tempo real, pelo programa de redução de

2º Congresso de Química Analítica Latin America

São Paulo, 20 a 22 de setembro de 2011

Hotel Transamérica

dados Glitter. Para as determinações nos materiais de referência provenientes do USGS (BHVO-2G, BCR-2G e BIR-2G), assim como para minerais em lâminas de rocha ou em montagem de grãos como os zircões, os vidros do NIST foram utilizados para calibração e controle de qualidade analítico.

Resultados e Discussão

Os resultados analíticos obtidos para cada isótopo, após correções de fracionamento e drift instrumental, são fornecidos pelo software de redução de dados. Esses valores de concentração são acompanhados pelo desvio padrão de 1 sigma e, também, pelos limites de detecção calculados para cada um dos analitos em cada um dos pontos amostrados. Tanto os valores de concentração, como os de limite de detecção, são referentes a uma média de 120 leituras. Os limites de detecção são dados com base em 3 desvios padrões dessas 120 leituras do branco, individualmente, para cada amostra.

Nesse trabalho foram analisados cerca de 35 pontos nos materiais BCR-2G e BIR-1G e 45 no BHVO-2G. Os limites de detecção médio para essas análises, na maioria dos isótopos, estão na faixa de $0,03\text{-}0,1\mu\text{g.g}^{-1}$. Os dados de concentração dos analitos se apresentaram, em geral, na faixa de $\mu\text{g.g}^{-1}$ ou ng.g^{-1} . O erro relativo obtido nesse trabalho, quando comparados aos resultados obtidos por outros autores encontra-se na faixa de 0,5 a 5%; a precisão média é da ordem de 5%, podendo atingir cerca de 10% dependendo da sensitividade e da concentração do elemento na amostra. Todos os resultados referentes a médias de concentração foram confrontados com a moda e a mediana e para os três materiais os valores das médias aritméticas ou eram próximas ou iguais a um desses parâmetros. Para os zircões os dados podem ser comparados apenas para o GJ, o qual possui poucos elementos traço determinados por Yuan et al (2004). Os padrões de terras raras, normalizados pelo condrito, apresentaram tendência coerente tanto para os vidros da USGS quanto para os zircões.

Conclusões

A metodologia ora descrita se mostrou adequada para obter resultados confiáveis de elementos traço em materiais geológicos, principalmente, para os minerais silicáticos, que possuem matriz muito próxima dos vidros da USGS. Para os cristais de zircão, apesar de sua matriz ser bem diferente dos vidros NIST, a utilização desses vidros sintéticos para calibração permitiu obter resultados muito próximos daqueles obtidos por outros autores ou mesmo por outras metodologias analíticas (ID-ICPMS). Apesar dos zircões não terem apresentado variações químicas importantes nas análises por microscopia eletrônica de varredura, os resultados obtidos por LA-ICPMS mostram uma variação composicional entre as amostras de até duas ordens de magnitude nos teores de ETRL, anomalias negativas de Eu e positivas de Ce e, também, variações significativas na razão Th/U. Para o zircão Temora-2 observaram-se variações importantes tanto no teor absoluto de alguns elementos (e.g., ETRP, Y) como na razão Nb/Ta entre diferentes grãos de mineral. Apesar dos poucos dados analíticos obtidos para os zircões, nota-se que a análise dos elementos traço pode se tornar uma importante ferramenta na determinação das possíveis áreas fontes dos minerais detriticos e, também, dos seus processos geológicos geradores.

Referências Bibliográficas

- Dulski, P. (2001) - The Journal of Geostandards and Geoanalysis, 25: 87-125, 2001.
Gao, S.; Liu, X.; Yuan, H.; Hattendorf, B.; Günther, D.; Chen, L.; Hu, S. (2002) - Geostandard and Geoanalytical Res., 26: 181-196.
Yuan, H.; Gao, S.; Liu, X.; Li, H.; Günther, D.; Wu Yuan, F. (2004) - Geostandard and Geoanalytical Res., 28: 353-370, 2004.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pela aquisição dos equipamentos através dos projetos de pesquisa 2004/08856-2 e 1999/04824-9.

7. Caso o trabalho seja selecionado para apresentação oral:

- (x) Concordo em apresentar
() Não concordo em apresentar