



VI CONGRESSO de GEOQUÍMICA dos PAÍSES de LÍNGUA PORTUGUESA

XII SEMANA de GEOQUÍMICA

UNIVERSIDADE DO ALGARVE

FARO - Portugal

9 a 12 de ABRIL de 2001

ACTAS

ANÁLISES ISOTÓPICAS $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS. Ribeiro¹, K. Sato², L. Petronilho², M. R. Azevedo¹, J. F. Santos¹ & J. Medina¹¹Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campo Universitário, 3810 Aveiro, PORTUGAL, sara@geo.ua.pt, mrosario@geo.ua.pt, jfsantos@geo.ua.pt, jmedina@geo.ua.pt²Centro de Pesquisas Geocronológicas, Universidade de São Paulo, CEP 05422-970, São Paulo, BRASIL**ABSTRACT**

The precision and accuracy of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic analyses produced in the Laboratory of Isotope Geology of the University of Aveiro was assessed using two different approaches: 1) a comparison between the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios obtained in international standards and the recommended values; 2) an assessment of the differences between the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of rock samples analysed in duplicate in the University of Aveiro and in the Centro de Pesquisas Geocronológicas of the University of São Paulo. The results obtained in international standards and samples show that the procedure used in the Laboratory of Isotope Geology of the University of Aveiro gives both accurate and precise Sr isotopic analyses.

RESUMO

A qualidade analítica das análises isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas no espectrómetro de massa do Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro foi testada por duas vias: 1) confrontando os valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidos em padrões internacionais com os referenciados na bibliografia; 2) comparando os resultados de análises de amostras de rocha efectuadas em duplicado na Universidade de Aveiro e no Centro de Pesquisas Geocronológicas da Universidade de São Paulo. Os resultados obtidos em padrões e amostras mostram que o espectrómetro de massa do Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro tem condições de produzir análises isotópicas de Sr com um nível de qualidade comparável à de laboratórios análogos.

INTRODUÇÃO

O método Rb-Sr continua a ser um dos métodos de datação radiométrica mais utilizados em geologia. Os avanços tecnológicos, tanto na parte química (com a construção de laboratórios superlimpos) como na parte espectrométrica (com o desenvolvimento das técnicas de multicoleção dinâmica) permitiram melhorar significativamente a resolução e a capacidade de detecção dos equipamentos, alargando a aplicação deste método a quase todos os tipos de litologias. Além das aplicações puramente geocronológicas, as variações naturais na composição isotópica do Sr são ainda amplamente usadas como indicadores dos materiais fonte e/ou dos processos de gênese e evolução de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas.

O Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro dispõe actualmente de: (1) um espectrómetro de massa de ionização térmica VG Sector 54 com um sistema de detectores Faraday (composto por 6 colectores móveis e um central fixo) e um detector Daly; (2) uma sala limpa (ar classe 100) cuja construção está em fase de conclusão. Através de um programa de colaboração com o Centro de Pesquisas Geocronológicas do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (CPGeo), foram estabelecidos e rotinados os procedimentos analíticos para análise de Rb-Sr no espectrómetro de massa da Universidade de Aveiro. Do intercâmbio das duas instituições resultaram diversas medições da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em padrões internacionais, em amostras de rocha processadas no laboratório limpo do CPGeo e analisadas em ambos os espectrómetros e em amostras preparadas nas duas instituições e analisadas no equipamento da Universidade de Aveiro. Este estudo permitiu fazer uma avaliação da qualidade dos dados obtidos no laboratório da Universidade de Aveiro.

METODOLOGIA ANALÍTICA

Neste estudo foram analisadas 43 amostras de rochas intrusivas variscas da Zona Centro Ibérica e da Zona de Ossa Morena cobrindo um largo espectro de litologias (gabro, diorito, tonalito, granodiorito, granito). As concentrações de Rb e Sr nas amostras seleccionadas foram determinadas por FRX, no CPGeo, com recurso a um aparelho Phillips PW-1380/00. As amostras escolhidas para análise isotópica foram sujeitas a ataque por HF + HNO₃, a aproximadamente 60° C, e a separação de Sr foi feita por cromatografia iônica em colunas de quartzo contendo uma solução aquosa de resina catiônica (AG8 50W Bio-Rad). Seguiu-se o

procedimento descrito por SATO *et al.* (1995) e PETRONILHO (sem data), usando HCl (2,6N) como eluente. A purificação da água foi realizada por tridestilação num destilador de quartzo. Os ácidos HCl e HNO₃ foram bidestilados em destiladores de quartzo e o ácido HF foi destilado por "sub-boiling" pelo método das duas garrafas de teflon. Obteve-se uma concentração de Sr no branco na ordem dos 20 pg g⁻¹, para os ácidos concentrados, e de 1 pg g⁻¹, para a água.

Após a preparação química, as amostras foram depositadas em filamentos simples de Ta com ácido fosfórico. Para análise das razões isotópicas de Sr, utilizou-se um procedimento dinâmico com 3 intensidades de campo magnético distintas e uma intensidade do feixe iónico, para o ⁸⁸Sr, de 2×10^{-11} V. Em cada amostra, foram medidas de 100 a 200 razões em blocos de 20 razões, sendo a duração total da análise de 1,5 a 2h. Corrigiu-se o fraccionamento de massa através da normalização das razões medidas para o valor ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr = 0,1194 (DICKIN, 1997). Esta correcção foi realizada para cada ciclo de análise pelo sistema de aquisição de dados do equipamento.

RESULTADOS E CONCLUSÕES

A análise regular do padrão internacional NBS 987 permitiu controlar a reprodutibilidade e o rigor das análises. Em 28 medições do padrão NBS 987 (tabela 1), obteve-se para a razão isotópica ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr o valor de 0,710240, com uma reprodutibilidade de 0,0048% ($\pm 0,000034$) e uma precisão interna inferior a $\pm 0,000012$ (2σ). Estes resultados estão claramente de acordo com os valores recomendados pela Micromass - 0,71023-0,71026 (0,001%) -, assim como com os obtidos no CPGeo (SATO, comunicação oral) - 0,71024 $\pm 0,00006$ (2σ) -, ou os publicados por THIRLWALL (1991) - 0,710248 $\pm 0,000012$ (2σ).

Tabela 1 - Resultados das análises do padrão NBS 987 no espectrómetro de massa da Universidade de Aveiro

⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr NBS 987	
1997	1998
0,710226 $\pm 0,000010$	0,710224 $\pm 0,000012$
0,710229 $\pm 0,000008$	0,710217 $\pm 0,000012$
0,710220 $\pm 0,000008$	0,710228 $\pm 0,000010$
0,710225 $\pm 0,000008$	Média ¹ : 0,710223 $\pm 0,000010$
0,710237 $\pm 0,000008$	2000
0,710224 $\pm 0,000012$	0,710260 $\pm 0,000006$
0,710240 $\pm 0,000012$	0,710263 $\pm 0,000006$
0,710207 $\pm 0,000012$	0,710246 $\pm 0,000006$
0,710199 $\pm 0,000012$	0,710251 $\pm 0,000006$
Média ¹ : 0,710223 $\pm 0,000026$	0,710255 $\pm 0,000010$
1999 ²	0,710251 $\pm 0,000008$
0,710256 $\pm 0,000006$	0,710247 $\pm 0,000008$
0,710256 $\pm 0,000006$	0,710243 $\pm 0,000008$
0,710246 $\pm 0,000006$	0,710243 $\pm 0,000006$
0,710262 $\pm 0,000006$	0,710248 $\pm 0,000006$
0,710255 $\pm 0,000006$	0,710252 $\pm 0,000008$
0,710256 $\pm 0,000006$	0,710256 $\pm 0,000008$
0,710242 $\pm 0,000006$	0,710245 $\pm 0,000006$
0,710256 $\pm 0,000006$	0,710251 $\pm 0,000008$
Média ¹ : 0,710254 $\pm 0,000012$	Média ¹ : 0,710250 $\pm 0,000012$
Média global: 0,710242 $\pm 0,000032$ (N=35)	

Os valores de erros são apresentados sob a forma 2σ
Cada valor foi corrigido para ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr=0,1194 por uma lei de
correcção exponencial (VG Isotech-Micromass)

¹-- Média de cada período

² - A partir de 1998 verificou-se um ligeiro aumento dos
valores resultante uma intervenção correctiva no
espectrómetro de massa

Tabela 2 - Resultados das análises do padrão Sr E&A no espectrómetro de massa da Universidade de Aveiro

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Sr E&A	
1997	1999 – 2000
0,708005 \pm 0,000010	0,708036 \pm 0,000008
0,707995 \pm 0,000008	0,708031 \pm 0,000006
0,707992 \pm 0,000008	0,708011 \pm 0,000006
0,707997 \pm 0,000008	0,708019 \pm 0,000006
0,707997 \pm 0,000008	0,708030 \pm 0,000006
0,708006 \pm 0,000008	Média ² : 0,708025 \pm 0,000020
0,708000 \pm 0,000008	
Média ¹ : 0,707999 \pm 0,000010	

Média dos 2 períodos: 0,708010 \pm 0,000030 (N=12)

Os valores de erros são apresentados sob a forma 2σ

Cada valor foi corrigido para $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$ por uma lei de correcção exponencial (VG Isotech-Micromass)

¹ -- Média de cada período

² – A partir de 1998 verificou-se um ligeiro aumento dos valores resultante uma intervenção correctiva no espectrómetro de massa

Tabela 3 - Resultados obtidos em amostras preparadas quimicamente no CPGeo e analisadas nos espectrómetros do CPGeo e da Universidade de Aveiro.

Ref, Lab	CPGeo $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Univ, Aveiro $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Δ^1 (%)
SPS 786	0,710800 \pm 11	0,710678 \pm 47	0,0172
SPS 787	0,730556 \pm 21	0,730501 \pm 56	0,0075
SPS 788	0,747358 \pm 23	0,747395 \pm 48	-0,0049
SPS 790	0,710297 \pm 28	0,710259 \pm 47	0,0053
SPS 791	0,707665 \pm 36	0,707530 \pm 47	0,0191
SPS 809	0,802860 \pm 56	0,802873 \pm 53	-0,0016
SPS 996	0,754110 \pm 62	0,754128 \pm 43	-0,0024
SPS 998	0,712050 \pm 54	0,712012 \pm 40	0,0053
SPS 1003	0,751010 \pm 62	0,750899 \pm 43	0,0148
SPS 1004	0,722940 \pm 44	0,722932 \pm 42	0,0011
SPS 1234	0,759153 \pm 13	0,759146 \pm 11	0,0009
SPS 1235	0,732735 \pm 12	0,732716 \pm 10	0,0025
SPR 13515	0,713157 \pm 28	0,713160 \pm 47	-0,0004
SPR 13516	0,712913 \pm 28	0,712969 \pm 50	-0,0079
SPR 13517	0,709371 \pm 21	0,709423 \pm 45	-0,0073
SPR 13518	0,715432 \pm 50	0,715471 \pm 47	-0,0055
SPR 13521	0,707874 \pm 50	0,708059 \pm 45	-0,0261
SPR 13763	0,736999 \pm 37	0,737033 \pm 8	-0,0046
SPR 13764	0,736349 \pm 44	0,736334 \pm 8	0,0020
SPR 13765	0,729682 \pm 44	0,729684 \pm 8	-0,0003
SPR 13981	0,774942 \pm 11	0,774934 \pm 8	0,0010
SPR 13985	0,718865 \pm 11	0,718880 \pm 7	-0,0020
SPR 13988	0,735613 \pm 11	0,735631 \pm 9	-0,0024
SPR 13991	0,705815 \pm 12	0,705802 \pm 8	0,0019
SPR 13993	0,718532 \pm 11	0,718493 \pm 7	0,0054
SPR 13995	0,711899 \pm 9	0,711913 \pm 7	-0,0020
SPR 13986	0,853321 \pm 13	0,853319 \pm 10	0,0002
SPR 13987	1,175972 \pm 14	1,175866 \pm 16	0,0090
SPR 13989	0,714519 \pm 13	0,714521 \pm 7	-0,0003
SPR 13996	0,709349 \pm 13	0,709347 \pm 7	0,0003
SPR 13997	0,713082 \pm 10	0,713079 \pm 7	0,0004
SPR 13998	0,718685 \pm 11	0,718680 \pm 7	0,0007
SPR 13999	0,710903 \pm 11	0,710908 \pm 11	-0,0007
SPR 14001	0,716814 \pm 12	0,716789 \pm 10	0,0035
SPR 14002	0,750722 \pm 27	0,750716 \pm 9	0,0008
SPR 14004	0,712989 \pm 36	0,713015 \pm 9	-0,0036
SPR 14005	0,730675 \pm 12	0,730691 \pm 7	-0,0022

¹ Valor determinado por $[(\text{CPGeo-Av})/\text{CPGeo}] \times 100\%$

Os erros são apresentados sob a forma 2σ

Foram ainda efectuadas análises da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ no padrão E&A (0,708010 \pm 0,000030; Tabela 2) sendo de registar a coincidência dos dados obtidos com o valor de consenso - 0,7080 – proposto por KAWASHITA *et al.*, (1997).

Tabela 4 – Resultados de amostras preparadas independentemente nos laboratórios do CPGeo e da Universidade de Aveiro.

Ref, Lab	CPGeo $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Univ, Aveiro $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Δ^1 (%)
SPR 13997	0,712628 \pm 57	0,712548 \pm 21	0,011
SPR 13998	0,714495 \pm 21	0,714495 \pm 23	0,000
SPR 13999	0,721373 \pm 50	0,721291 \pm 22	0,011
SPR 14001	0,760349 \pm 68	0,760384 \pm 24	-0,005
SPR 14002	0,728586 \pm 29	0,728649 \pm 23	-0,009
SPR 14004	0,755583 \pm 15	0,7555802 \pm 23	0,003

¹ Valor determinado por [CPGeo-Av]/CPGeo \times 100%

Os erros são apresentados sob a forma 2σ

As razões isotópicas de Sr das amostras preparadas no CPGeo e analisadas nos espectrómetros de massa do CPGeo e da Universidade de Aveiro são apresentadas na tabela 3. Uma comparação dos resultados mostra uma excelente concordância entre os dados dos dois laboratórios, verificando-se que somente em 5 das 37 amostras analisadas se registam desvios superiores a 0,008%.

Com o objectivo de testar as técnicas de separação química de Sr, procedeu-se à preparação química de 6 amostras, previamente analisadas no CPGeo, num laboratório desprovido de sistema de limpeza de ar da Universidade de Aveiro. Foram escolhidas amostras com uma elevada concentração de Sr, de forma a minorar eventuais problemas de contaminação. Os resultados destas análises apresentam-se na Tabela 4. Neste conjunto de análises, as diferenças relativas entre os valores obtidos nos dois laboratórios são inferiores a 0,011%, o que não parece ser significativo, tendo em conta que se tratou de uma preparação química independente e que as condições do laboratório químico da Universidade de Aveiro não foram as ideais. Com a conclusão da construção da sala limpa, espera-se que o Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro alargue o espectro de materiais geológicos a analisar e implemente as metodologias de análise de isótopos de outros elementos.

Os resultados obtidos, quer em padrões quer em amostras, demonstram que o espectrómetro de massa do Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro está em condições de produzir análises isotópicas de Sr com um nível de qualidade comparável à de laboratórios acreditados pela comunidade científica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DICKIN, A.F. (1997) - Radiogenic Isotope Geology. Cambridge University Press, 2nd Ed., 490 pp.
- KAWASHITA, K.; MARQUES, F.; SOARES, E. & PINTO M.S. (1997) - Proposta para valores de consenso para $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em carbonatos de estrôncio NBS-987 e Sr_N (E&A). *Actas X Semana de Geoquímica/ IV Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa*, Braga, 397-400 pp.
- MICROMASS (1997) - *Micromass Sector 54 Thermal Ionisation Mass Spectrometer*. Specification Note 201.
- PETRONILHO, L. (sem data) - Notas internas acerca dos procedimentos analíticos utilizados no laboratório Rb-Sr no Centro de Pesquisas Geocronológicas do Instituto de Geociências da Universidade de S. Paulo.
- SATO, K.; TASSINARI C.; KAWASHITA, K. & PETRONILHO, L. (1995) - O método geocronológico Sm-Nd no IG/USP e suas aplicações. *An. Acad. Bras. Ci.*, 67(3), pp. 313-336.
- THIRLWALL, M.F. (1991) - Long-term reproducibility of multicollector Sr and Nd isotope ratio analysis. *Chem. Geol.*, 94: 85-104.