

Análises isotópicas de Estrôncio e Neodímio em padrões geoquímicos
por Espectrometria de Massa de Ionização Térmica (TIMS)
*Strontium and Neodymium isotopic analysis in geochemical reference
materials using Thermal Ionization Mass Spectrometry*

Ribeiro, Sara Monteiro¹; Machado, Nuno²; Medina, Jorge¹; Azevedo, Maria do Rosário¹
& Santos, José Francisco¹.

¹Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal.

²GEOTOP-UQAM-McGill and Département des Sciences de la Terre et de l'Atmosphère, Université du Québec à Montreal, Montréal, Canada.

sara@geo.ua.pt

SUMÁRIO

No presente trabalho apresentam-se dados das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ em dois padrões de rocha do USGS (BCR-1 e STM-1) e três padrões do NIST (SRM 607, 610 e 613) obtidos no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro (LGI-UA) por espectrometria de massa. Os dados obtidos contribuem para a caracterização isotópica destes materiais dada a boa reprodutibilidade e exactidão das análises efectuadas.

Palavras-chave: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, BCR-1, STM-1, SRM 607, SRM 610, SRM 613, TIMS,

SUMMARY

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope data for two rock-standards (BCR-1 and STM-1, from USGS) and standards SRM 607, 610 e 613 from NIST have been obtained in the LGI-UA (Laboratory of Isotopic Geology from University of Aveiro) using thermal ionization mass spectrometry (TIMS). The results show good reproducibility and accuracy and may therefore be used to enlarge the isotopic data base on these materials.

Key-words: (maximum 6) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, BCR-1, STM-1, SRM 607, SRM 610, SRM 613, TIMS,

1. Introdução

Tanto os padrões naturais como os artificiais constituem uma importante referência para estudos isotópicos, pois permitem: aferir a qualidade dos procedimentos analíticos utilizados a partir da determinação da reprodutibilidade, comparar dados entre laboratórios congêneres e avaliar a exactidão dos resultados.

Existe uma vasta gama de padrões de materiais naturais e artificiais com concentrações elementares certificadas. No entanto, não há muita informação disponível sobre as composições isotópicas de Sr e Nd em padrões, pois este tipo de determinações é realizado por um pequeno número de técnicas analíticas (TIMS e MC-ICP-MS). Para validarem os resultados obtidos em amostras desconhecidas, os

laboratórios de geologia isotópica apresentam as razões isotópicas dos padrões e dos brancos analisados. Os materiais de referência mais usados para o efeito são: (a) padrões de espectrometria de massa (Nd La-Jolla, ou mais recentemente, JNdí, para o Nd; SRM-987, para o Sr) e (b) padrão de rocha BCR-1, que é dos poucos materiais geológicos de referência com composições isotópicas bem conhecidas, apesar de já não se encontrar disponível para comercialização.

O Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro (LGI-UA) tem vindo a realizar um conjunto de análises isotópicas em padrões com concentrações elementares certificadas, seleccionados de acordo com os seguintes critérios: tipo de material, informação bibliográfica disponível, abrangência da gama composicional e disponibilidade comercial.

2. Parte laboratorial

Amostras e reagentes

Foram seleccionados os seguintes materiais de referência: (1) padrões naturais – sienito nefelínico STM-1, basalto BCR-1, ambos do US Geological Survey (USGS), e feldspato potássico SRM-607 do National Institute of Standards and Technology (NIST); (2) padrões artificiais (conhecidos como "vidros") - SRM-610 e SRM-613 do NIST. A esta série foi adicionado o padrão interno 215-Fornos (granito porfiróide biotítico varisco).

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).

Preparação Química das Amostras

As amostras foram dissolvidas com uma mistura de HF/HNO₃ em bombas de digestão de teflon (Parr Instrument Company[®]) a 180°C numa estufa, no caso dos padrões naturais, e em cápsulas de teflon (Savillex[®]) sobre placa de aquecimento, no caso dos "vidros". Após evaporação da solução resultante, as amostras foram dissolvidas com HCl (6,2N) e novamente secas. Os elementos a analisar foram individualizados por cromatografia iónica em duas etapas: na primeira, isolaram-se separadamente 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).

Instrumentação

As análises foram realizadas num espectrómetro de massa de ionização térmica (TIMS – thermal ionization mass spectrometer) VG Sector 54 equipado com um sistema de detectores Faraday (seis colectores móveis e um central fixo) e um detector Daly. As amostras de Sr foram depositadas em filamento central de Ta com H₃PO₄ (1N) e as de Nd foram depositadas em filamento lateral de Ta com HCl (2,5N), numa configuração tripla (Ta/Re/Ta). Ambos os elementos foram analisados no modo dinâmico com intensidades de feixe de 1-2V para o ⁸⁸Sr e de 0,8-1,5V para o caso do ¹⁴⁴Nd. As razões isotópicas foram corrigidas segundo a lei de fraccionamento exponencial para os valores: ⁸⁸Sr/⁸⁶Sr=0,1194 e ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd=0,7219 [14]. Os dados de ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd estão normalizados para o valor do padrão La Jolla apresentado por Thirlwall (1991) (¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd=0,511856±7 e ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd [(BCR-1)-(La Jolla)]=0,000787±3).

A análise regular dos padrões de espectrometria de massa no LGI-UA resultou nos seguintes valores: ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0,710264±11 (N=11; lim. conf. 95%)

para o SRM-987 e ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd=0,5120981±22 (N=29; lim. conf. 95%) para o JNdi-1.

3. Resultados e discussão

A tabela 1 mostra as razões isotópicas ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr e ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd obtidas no LGI-UA para os padrões analisados. Os valores apresentados correspondem à média das diferentes análises da mesma amostra (diferentes dissoluções). Os erros associados reflectem a reprodutibilidade analítica. Na tabela 1, indicam-se ainda como referência os valores recomendados (caso do BCR-1 e do SRM-607) e os dados publicados na bibliografia (STM-1, SRM-610, SRM-613 e 215-Fornos).

Tab.1: Composições isotópicas dos materiais de referência

	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd
STM-1 (Peralkaline nepheline syenite)		
Referência	0,703679 [9]	0,512912 [9]
Valor médio UA ^(*)	0,703773±0,000012 (N=15)	0,512911±0,000013 (N=15)
BCR-1 (Columbia River Basalt)		
Referência	0,70501±0,00008 [7]	0,51264±0,00003 [7]
	0,70496 [11]	0,512626 [11]
	0,70506 [13]	0,512665 [12]
	0,7051 [15]	0,51259 [6]
		0,512604 [8]
		0,512672 [10]
		0,512629 [11]
		0,512646 [14]
Valor médio UA ^(*)	0,705028±0,000014 (N=9)	0,512633±0,000007 (N=6)
SRM-607 (Feldspato de potássio)		
Referência	1,20039±0,00020 [1]	-
	1,20064 [9]	
	1,20055 [5]	
Valor médio UA ^(*)	1,20094±0,000016 (N=4)	-
SRM-610 (Trace Elements in Glass)		
Referência	0,709699 [16]	0,511927 [16]
	0,7094 [12]	
Valor médio UA ^(*)	0,709637±0,000050 (N=6)	0,511905±0,000011 (N=6)
SRM-613 (Trace Elements in Glass)		
Referência	0,709063 [16]	0,511930 [14]
	0,7089 [12]	
Valor médio UA ^(*)	0,709036±0,000038 (N=6)	0,511906±0,000023 (N=5)
215 Fornos (Granito porfiróide biotítico varisco)		
Referência	0,73787 [3]	0,512393 [3]
		0,512393 [**]
Valor médio UA ^(*)	0,73790±0,000021 (N=4)	0,512399±0,000020 (N=9)

(*) Valor médio obtido no LGI-UA. Os erros apresentados correspondem à reprodutibilidade das análises num intervalo de confiança de 95%, calculados segundo o programa Isoplot 3.23 [17]. N é o número de análises efectuadas em cada um dos padrões. [9] indica a referência bibliográfica onde se encontram os valores publicados. [**] Resultado não publicado e obtido num laboratório comercial (Actlabs Group of Companies). O valor sublinhado é o usado como referência.

Através dos erros associados às razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ nos padrões analisados, é possível concluir que a reprodutibilidade dos resultados obtidos no LGI-UA é bastante alta. Exprimindo os valores dos erros na notação *épsilon*, obtém-se uma variação média de $\Delta\epsilon_{\text{Sr}} = \pm 1,1$ e de $\Delta\epsilon_{\text{Nd}} = \pm 0,3$, o que parece satisfazer plenamente as exigências da maior parte dos estudos de geologia isotópica.

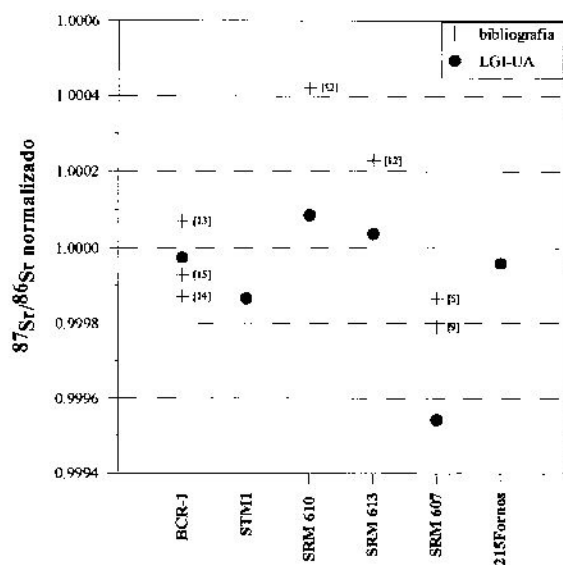


Fig. 1: Comparação das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ normalizadas obtidas no LGI-UA (●) para os diferentes padrões com os descritos na bibliografia (+). Os valores de referência (dados a sublinhado) e da bibliografia constam da tabela 1.

Para avaliar a exactidão dos resultados das razões isotópicas, normalizaram-se os dados obtidos no LGI-UA para um valor referencial; ou seja, dividiu-se o valor da razão isotópica de Sr ou de Nd da bibliografia (valores a sublinhado da tabela 1) pelo resultado médio obtido. De referir que, nos casos em que existe apenas um valor publicado, este foi adoptado como referência; nos casos em que há mais dados disponíveis, escolheu-se o valor mais citado ou o que apresenta maior número de análises. A normalização efectuada está expressa nas figuras 1 e 2, onde também se representaram os resultados obtidos por outros autores, normalizados para o mesmo valor de referência.

Da observação das figuras 1 e 2, constata-se que, o conjunto de valores normalizados se distribui em torno de 1, com intervalos de variação de 0,9994-1,0006, para o Sr, e de 0,99992-1,00012, para o Nd. Quando se consideram apenas os valores do LGI-UA, a dispersão torna-se ainda mais reduzida o que demonstra a boa exactidão das análises realizadas. Para além disso, verifica-se ainda que nos casos em que se dispõe de informação de vários laboratórios congéneres, os dados do LGI-UA se encontram sempre dentro dos intervalos de variação obtidos. Tendo em conta que os valores tomados para

normalizar os dados não estão certificados, a sua utilização para efeitos de quantificação da exactidão do método levanta alguns problemas. Contudo, é possível calcular uma estimativa do erro de exactidão, usando como padrões de referência os materiais cujas análises estão validadas por outros laboratórios, i.e., com composições isotópicas dentro do intervalo de variação definido pelo conjunto de dados disponíveis. Por esse motivo, determinou-se a exactidão com base nos seguintes padrões: (a) BCR-1 e 215-Fornos, para o Nd e (b) BCR-1, SRM-610, SRM-613, para o Sr. Comparando as razões $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ normalizadas das amostras BCR-1 e 215-Fornos com as do valor de referência (1,0000), verifica-se que o desvio cai no intervalo $\pm 0,00002$, correspondendo a uma variabilidade de $\Delta\epsilon_{\text{Nd}}$ de 0,3 a 0,2. Quanto ao Sr, obtém-se um desvio de valores na ordem de $\pm 0,0001$ ($1,2 < \epsilon_{\text{Sr}} < 0,4$). O erro de exactidão das análises de Sr piora significativamente se for incluída a amostra SRM-607, o que poderá estar relacionado com a elevada razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ desta amostra, pois as amostras com composições muito radiogénicas estão mais sujeitas a pequenas diferenças de amostragem [9].

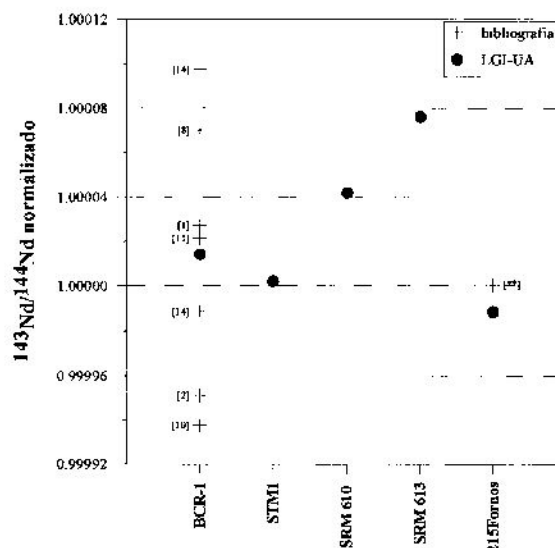


Fig. 2: Comparação das razões $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ normalizadas obtidas no LGI-UA (●) para os diferentes padrões com os descritos na bibliografia (+). Os valores de referência (dados a sublinhado) e da bibliografia constam da tabela 1.

4. Conclusões

Foram apresentados resultados de análises isotópicas de Sr e de Nd, obtidos no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro (LGI-UA), em diversos padrões geoquímicos com diferentes matrizes. Conclui-se que se obtiveram dados de boa qualidade analítica tanto ao nível da reprodutibilidade entre análises distintas como ao nível da exactidão. Pretende-se, com a divulgação

destes resultados, contribuir para um melhor e maior conhecimento das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ destes materiais.

5. Agradecimentos

Este trabalho teve o suporte financeiro dos projectos: POCI/CTE-GIM/60043/04-Chronotect; POCTI-35630/99-Modelib; POCTI 35614/CTA/99-Intergcofogos.

6. Referências Bibliográficas

- [1] Alibert C., Michard A., Albarède F. (1986), Isotope and trace element geochemistry of Colorado plateau volcanics, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, pp. 2735-2750.
- [2] Andrew A., Armstrong R.L., Runkle D. (1991), Neodymium-strontium-lead isotopic study of Vancouver Island igneous rocks, *Can. J. Earth Sci.*, 28, pp. 1744-1752
- [3] Azevedo M.R., Nolan J. (1998), Hercynian late-post-tectonic granitic rocks from the Fornos de Algodres area (Northern Central Portugal), *Lithos*, 44, pp. 1-20.
- [4] Cali J.P. (1973), Certificate of analysis SRM 607, National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg, USA).
- [5] Chen L.-H., Zhou X.-H. (2005) Subduction-related metasomatism in the thinning lithosphere: Evidence from a composite dunite-orthopyroxenite xenolith entrained in Mesozoic Laiwu high-Mg diorite, North China Craton, *Geochemistry Geophysics Geosystems* 6.
- [6] Elburg M.A., van Bergen M., Hoogewerff J., Foden J., Vroon P., Zulkarnain I., Nasution A. (2002), Geochemical trends across an arc-continent collision zone: magma sources and slab-wedge transfer processes below the Pantar Strait volcanoes, Indonesia, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (15) pp. 2771-2789.
- [7] Gladney E. S., Jones E. A., Nickell F. J., Roelandts I. (1990), 1988 Compilation of Elemental Concentration Data for USGS Basalt BCR-1, *Geostandards Newsletter*, 14, pp. 209-359.
- [8] Ikeda Y., Nagao K., Kagami H. (2001), Effects of recycled materials involved in a mantle source beneath the southwest Japan arc region: evidence from noble gas, Sr, and Nd isotopic systematics, *Chem. Geol.* 175, pp. 509-522.
- [9] Pin C., Briot D., Bassin C., Poitrasson F. (1994), "Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography", *Analytica Chimica Acta*, 298:209-217.
- [10] Prestvik T., Goldberg S., Karlsson H., Grönvold K. (2001), Anomalous strontium and lead isotope signatures in the off-rift Öræfajökull central volcano in south-east Iceland. Evidence for enriched endmember(s) of the Iceland mantle plume?, *Earth Planet. Sci. Lett.* 190; pp.211-220.
- [11] Raczek I., Jochum K.P., Hofmann A.W. (2003), Neodymium and strontium isotope data for USGS reference materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, GSP-1, GSP-2 and eight MPI-DING reference glasses, *Geostandards Newsletter* 27 (2), pp. 173-179.
- [12] Reed W.P. (1991), Certificate of analysis SRMs 610-611; 612-613; 614-615; 616-617 (revised), National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg, USA).
- [13] Richardson J.M., Lightfoot P.C., de Souza H. (1996), Current geoscience laboratories geoanalytical programs and their quality assurance underpinnings, *Geostandards Newsletter* 20 (1) pp. 141-156.
- [14] Thirwall M.F. (1991), Long-term reproducibility of multicollector Sr and Nd isotope ratio analysis, *Chemical Geology*, 94, pp. 85-104.
- [15] Vanhaecke F., De Wannemacker G., Moens L., Van den haute P. (2001), The use of sector field ICP-mass spectrometry for Rb-Sr geochronological dating, *Fresenius J. Anal. Chem.* 371, pp. 915-920.
- [16] Woodhead J.D., Hergt J.M. (2001), Strontium, neodymium and lead isotope analyses of NIST glass certified reference materials: SRM 610, 612, 614 *Geostandards Newsletter*, 25, (2-3), pp. 261-266.
- [17] Ludwig K.R. (2005), *Isoplot 3.23 - A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel*, Berkeley Geochronology Center.