

Análises isotópicas preliminares do Pb no padrão NBS981 por TIMS no Laboratório de Geocronologia e Isótopos Radiogênicos –LAGIR, da Faculdade de Geologia da UERJ

Mauro CesarGeraldés^{1,2}, Claudio de Morisson Valeriano^{1,2}, Miguel Tupinambá¹, Gilberto da Silva Vaz³, Celia Diana Ragatky¹, Silvia Regina de Medeiros¹

¹ Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rua São Francisco Xavier 524, Rio de Janeiro-RJ, Brasil. 20559-900.

² Bolsista de Produtividade do CNPq

³ Bolsista de Apoio Técnico do CNPq.

ABSTRACT

This work presents 28 lead isotope analyses by TIMS in the NBS981 standard, using a Finnigan Triton mass spectrometer. Between 35 and 100 ng of lead was deposited on Rhenium filaments and analysed in multi-collector static mode. The following averages for isotope ratios are: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.9027 \pm 0.0011$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.4446 \pm 0.0014$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.5544 \pm 0.0044$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 0.91374 \pm 0.00002$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.9134 \pm 0.0001$. The calculated mass fractionation averages 0.07%/a.m.u.

Key words: Reference material, mass spectrometry, Lead.

INTRODUÇÃO

O Laboratório de Geocronologia e Isótopos Radiogênicos -LAGIR está instalado na Faculdade de Geologia da UERJ, contando com salas limpas para procedimentos químicos e um espectrômetro de massa termo-iônico Finnigan Triton. O laboratório apresenta condições de desenvolver os métodos de datação Sm-Nd, Pb-Pb, Rb-Sr, U-Pb e Re-Os sendo que os dois primeiros encontram-se em fases finais de operacionalização.

Este trabalho tem por objetivo apresentar resultados iniciais da análises de isótopos de Pb realizadas em padrão NBS 981 no LAGIR. A comparação destes resultados com os valores de referência tem o objetivo de se efetuar cálculos de fracionamento de massa para a correção dos resultados futuros em amostras.

PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

A amostras foram depositadas em filamento de rênio previamente degasado, com a utilização de gel de sílica e de H₃PO₄ 1N. As análises espectrométricas foram realizadas em modo estático com um arranjo de 4 coletores Faraday, segundo a disposição da Tabela 1. Foram depositadas quantidades de Nd variando entre 35 e 100 ng.

Tabela 1- Configuração de coletores para análise de chumbo natural.

Coletor	C	H1	H2	H3
Isótopo	^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb

RESULTADOS

Na Tabela 2 são apresentados os resultados analíticos de 28 medições do padrão NBS 981, incluindo a temperatura, o sinal em Volts e os erros associados a cada medição. Os resultados indicam variações nas abundâncias medidas decorrente do fracionamento isotópico. Os valores médios e respectivos Standard Error (absoluto, 1 σ) para as

razões isotópicas são: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.9027 \pm 0.0011$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.4446 \pm 0.0014$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.5544 \pm 0.0044$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 0.91374 \pm 0.00002$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.9134 \pm 0.0001$.

Tabela 2. Resultados analíticos das abundâncias isotópicas de Pb para o padrão NBS 981.

Temp	Pb	^{208}Pb	$^{206}\text{Pb}/$	(1σ)	$^{207}\text{Pb}/$	(1σ)	$^{208}\text{Pb}/$	(1σ)	$^{207}\text{Pb}/$	(1σ)	$^{208}\text{Pb}/$	(1σ)	$^{208}\text{Pb}/$	(1σ)
°C	ng	V	^{204}Pb	Std error	^{204}Pb	Std error	^{204}Pb	Std error	^{206}Pb	Std error	^{206}Pb	Std error	^{207}Pb	Std error
1258	35	2.754	16.8934	7	15.4323	6	36.5137	153	0.9135	1	2.1614	1	2.3661	1
1251	35	0.805	16.9045	59	15.4447	56	36.5472	131	0.9136	1	2.1620	4	2.3664	6
1329	70	0.629	16.9015	54	15.4434	47	36.5531	111	0.9137	4	2.1627	10	2.3669	7
1253	35	0.931	16.9042	30	15.4455	29	36.5524	70	0.9137	1	2.1623	4	2.3665	3
1309	70	1.028	16.9057	27	15.4487	18	36.5678	77	0.9138	4	2.1629	15	2.3669	10
1280	35	1.496	16.8978	18	15.4382	9	36.5316	24	0.9136	3	2.1619	4	2.3663	5
1314	35	1.385	16.9145	23	15.4596	23	36.6043	58	0.9140	4	2.1641	7	2.3678	8
1351	35	2.690	16.8993	48	15.4401	43	36.5443	102	0.9137	2	2.1625	3	2.3668	4
1315	50	2.825	16.8953	35	15.4344	33	36.5201	93	0.9135	1	2.1615	12	2.3662	10
1374	35	2.339	16.9114	9	15.4540	7	36.5872	17	0.9138	1	2.1635	2	2.3675	2
1217	35	0.618	16.8989	39	15.4412	38	36.5422	69	0.9137	4	2.1626	10	2.3668	4
1381	35	1.138	16.9005	14	15.4412	12	36.5465	20	0.9137	2	2.1624	6	2.3667	6
1389	35	2.406	16.9079	8	15.4503	13	36.5768	16	0.9138	1	2.1633	3	2.3673	2
1313	35	0.561	16.9082	59	15.4492	55	36.5649	13	0.9137	1	2.1625	6	2.3668	7
1242	70	3.173	16.8991	11	15.4410	10	36.5400	24	0.9137	2	2.1622	4	2.3664	2
1276	35	2.102	16.9036	15	15.4464	24	36.5588	58	0.9138	2	2.1628	13	2.3670	7
1269	35	3.063	16.8956	6	15.4352	5	36.5225	10	0.9136	1	2.1616	2	2.3661	1
1334	35	1.313	16.9067	16	15.4491	17	36.5710	46	0.9138	4	2.1631	12	2.3672	5
1331	35	4.187	16.8979	5	15.4389	3	36.5355	12	0.9137	1	2.1621	2	2.3665	4
1259	35	2.825	16.8993	12	15.4405	10	36.5380	25	0.9137	1	2.1621	1	2.3664	3
1259	100	4.145	16.8967	16	15.4377	15	36.5306	36	0.9136	2	2.1620	5	2.3663	1
1309	70	1.585	16.9110	33	15.4563	33	36.5923	70	0.9140	1	2.1638	9	2.3675	6
1259	70	1.817	16.9143	27	15.4597	24	36.5974	58	0.9140	2	2.1637	8	2.3673	1
1298	35	0.901	16.9037	50	15.4443	49	36.5523	132	0.9137	4	2.1625	18	2.3669	10
1362	64	0.5372	16.8939	53	15.4386	50	36.5561	116	0.9139	4	2.1641	1	2.3678	10
1417	32	0.1975	16.9093	75	15.4533	63	36.5845	148	0.9139	4	2.1639	1	2.3678	10
1365	32	3.3487	16.9014	9	15.4425	8	36.5477	19	0.9137	1	2.1624	0	2.3667	1
1304	90	2.3583	16.9010	11	15.4421	10	36.5442	24	0.9137	1	2.1623	0	2.3666	1
Média			16.9027		15.4446		36.5544		0.91374		2.1627		2.3668	
1σ Std Err (abs)			0.0011		0.0014		0.0044		0.00002		0.0001		0.0001	

Fracionamento de massa

A discrepância entre a média dos resultados obtidos e aqueles aceitos como de referência para o padrão NBS 981 reflete o fracionamento isotópico, mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Fracionamento calculado para as razões isotópicas de Pb.

Razão Isotópica	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Fracionalmento/u.m.a.	0.00065	0.00067	0.00061	0.00069	0.00070	0.00070

DISCUSSÃO

Observa-se que o fracionamento de massa depende, dentre outros fatores, da temperatura do filamento (Fig. 1) e da intensidade do sinal obtido (Fig. 2). Este fracionamento tende a diminuir a temperaturas mais altas e a sinais menos intensos. De maneira geral, observa-se uma temperatura ideal de análise por volta de 1250°C, definida como preferencial para a leitura de Pb no LAGIR em função das especificidades do espectrômetro de massa utilizado. Nesta temperatura, o sinal do ^{208}Pb tem intensidade ao redor de 1,0 V para depósitos de 60 ng.

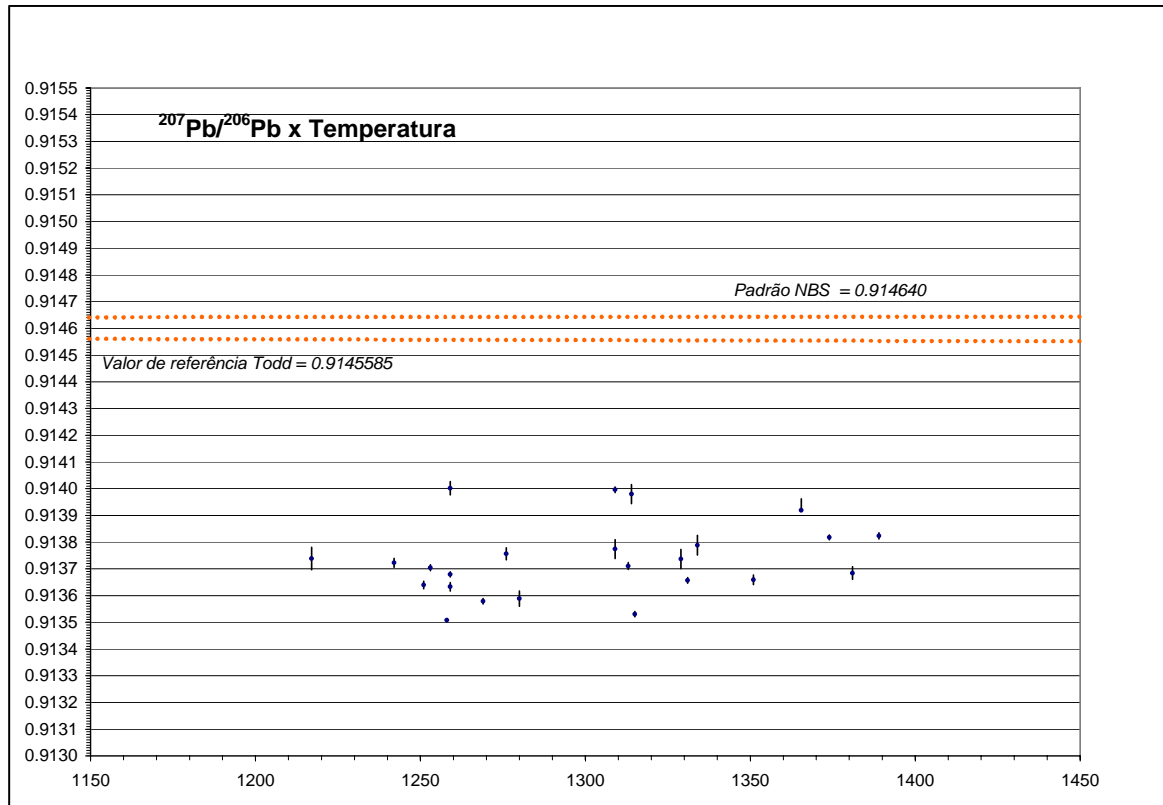


Figura 1. Diagrama de $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus Temperatura para os resultados do padrão NBS 981.

CONCLUSÃO

Os primeiros dados isotópicos de Pb do LAGIR obtidos através da análise do padrão NBS 981 indicam um bom desempenho do espectrômetro de massa TRITON de forma a obter resultados estatisticamente confiáveis com medições em curtos espaços de tempo de integração. Os resultados analíticos das abundâncias isotópicas de Pb para o padrão NBS 981 mostram concordância com os valores reportados na literatura, apresentando diferenças resultante do fracionamento de massa característica do equipamento utilizado. Este fracionamento mostra uma correlação positiva com sinais de ^{208}Pb (em Volts) e valores médios ao redor de 0,0007. Este valor poderá ser melhor avaliado periodicamente através de novas leituras do padrão utilizado de forma a dar mais precisão ao fator de fracionamento.

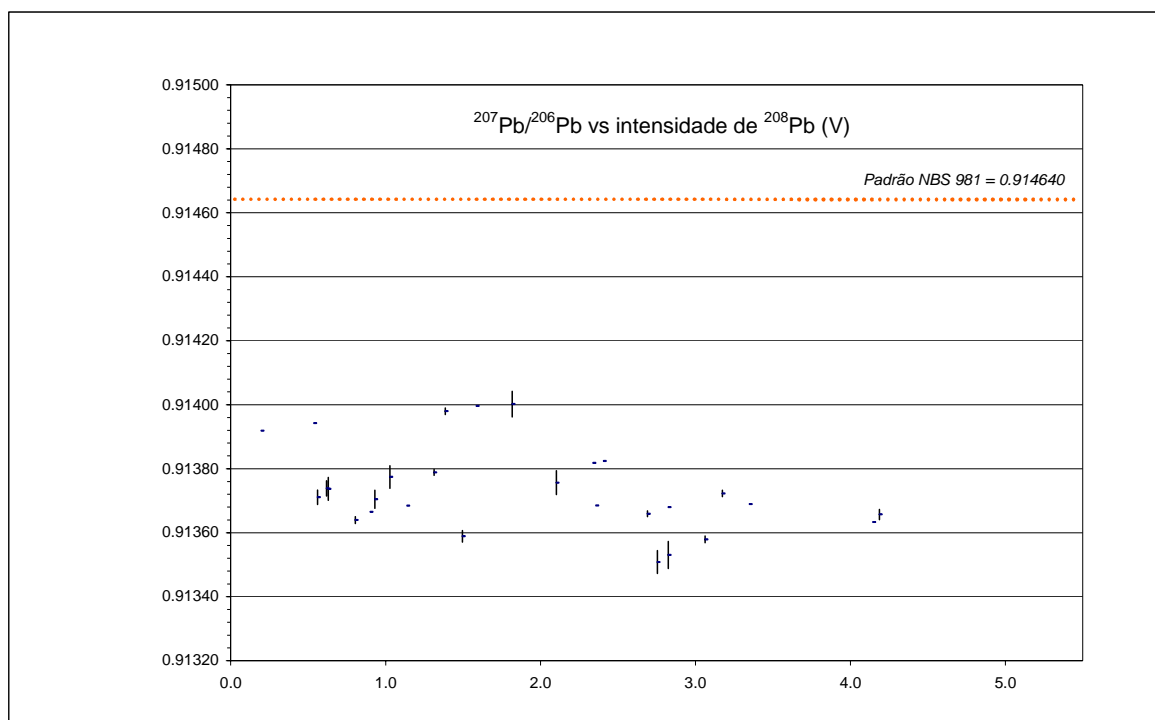


Figura 2. Diagrama de $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus Sinal do ^{208}Pb (em volts) para os resultados do padrão NBS 981.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem o apoio financeiros da FINEP (CT-Mineral Proc. 3648/05), CNPq (Edital Universal Proc. 471200/2003-4), CNPq (CT-Mineral Proc. 501727/2005-1) e CNPq (Bolsa de Apoio Técnico Proc. 502006/2005-6)

REFERÊNCIAS

Weis, D.; Kieffer, B.; Maerschalk, C.; Barling, J.; Jong, J.; Williams, G. A.; Hanano, D.; Pretorius, W.; Mattielli, N.; Scoates, J. S.; Goolaerts, A.; Friedman, R. M. & Mahoney, J. B. 2006 High-precision isotopic characterization of USGS reference materials by TIMS and MC-ICP-MS. *Geochemistry, Geophysics and Geosystems* (Published by AGU and the Geochemical Society). Volume 7, Number 8: 1-30.