

# 1

## O TEMA E OS OBJETIVOS DESTE TRABALHO

A técnica de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), em combinação com a ablação a laser (LA), é uma ferramenta eficiente em estudos petrológicos, permitindo a micro-análise localizada (pontual) ou a análise integral (*bulk analysis*), e possibilitando a determinação de muitos elementos em amostras sólidas ao nível de  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . No primeiro caso, a rocha é analisada *in natura* ou após breves pré-tratamentos, utilizando-se geralmente materiais de referência certificados (p.ex. vidros do National Institute of Standards & Technology - NIST, EUA) para a calibração e os elementos majoritários (p.ex. Al, Si, Ca) para a padronização interna. No segundo caso, a rocha pode ser vitrificada à alta temperatura, ou pode ser pulverizada, e em seguida, prensada na forma de pastilhas na presença de um aglutinante. Pesquisas indicam que nenhuma dessas alternativas é ideal, pois a vitrificação necessita de uma quantidade relativamente grande de amostra, além de resultar em perdas de elementos voláteis (p.ex. Zn, Ga, Sb, Ag). Por sua vez, a ablação de pastilhas pode ser problemática devido à heterogeneidade mineralógica e ao tamanho de grão dos cristalitos, resultando em uma taxa de remoção inconstante e muitas vezes diferente dos padrões de calibração utilizados.

A dissolução ácida (p.ex. em  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HClO}_4$ ) de rochas, e a posterior análise das soluções por ICP-MS, não são muito aconselháveis para a determinação de elementos refratários (p.ex. ETRs, Zr, Nb, Hf, Th) presentes em minerais acessórios, os quais são de difícil solubilização. Uma alternativa é o emprego da técnica de ICP-MS, após a fusão alcalina da amostra, e a posterior dissolução em ácido nítrico, o que é demorado no caso de muitas amostras. Pelos motivos expostos, a alternativa mais vantajosa é a análise direta dos alvos sólidos preparados por fusão alcalina, semelhantemente ao que já está sendo feito, há muito tempo, na análise de fluorescência por raios-X (XRFA). Com o uso de fornos automatizados, a fusão alcalina é um pré-tratamento simples, rápido e eficiente.

Técnicas recentes de LA-ICPMS foram implementadas, como o emprego de lasers do tipo *excimer* (p.ex. ArF de 193 nm), em concomitância, com o uso de He como gás carreador (sendo esta de alto custo), e a calibração com soluções

líquidas. Nesta última, é feita a introdução do aerossol de soluções-padrão, dentro da câmara de ablação, empregando-se um nebulizador ultra-sônico. Embora a otimização da vazão do gás carreador seja simples nesse caso, pode não ocorrer um assemelhamento perfeito de matriz entre os padrões e a amostra, devido às diferenças de transporte de aerossol (no percurso entre a câmara de ablação e o ICP), ou mesmo por causa da ablação.

Análises de rochas são feitas empregando-se também a ICP-MS de alta resolução (dupla-focalização), em combinação com a ablação a laser. Entretanto, este trabalho de tese é restrito à espectrometria de massas com analisador do tipo quadrupolo (Q-ICP-MS), de uso mais freqüente e menos dispendioso, apresentando ainda a vantagem de ser um instrumento mais robusto.

Nesta tese foram preparados padrões de rochas por fusão alcalina (vidros borato). Pretendeu-se assim obter uma homogeneidade adequada. Isto permitiu, em análises por LA-ICPMS, o assemelhamento de matriz entre os padrões e a amostra. Evitou-se ainda o fracionamento elementar, ou seja, diferenças nas composições do alvo e do aerossol formado durante a ablação. O laser disponível para o trabalho é do tipo Nd:YAG com comprimento de onda de 266 nm. Esse laser de ultravioleta, quando utilizado no modo Q-comutado (*Q-switched*), permite uma interação melhor com alvos transparentes, como os vidros, o que não acontece, no caso de um laser Nd:YAG de 1.064 nm (na região do infravermelho). Vale destacar que, embora haja trabalhos publicados nos quais foram feitos padrões de vidro borato a partir de rochas, a relação entre as massas de amostra e fundente, geralmente, encontra-se numa faixa restrita, o que implica na necessidade de vários padrões geológicos. Nesta tese não foi adotado este procedimento oneroso, e foram empregados apenas um basalto e uma obsidiana NIST como padrões, variando-se as proporções rocha:fundente para obtenção de curvas analíticas com uma ampla faixa dinâmica.

O propósito deste trabalho consiste na implementação e na validação de uma metodologia rápida e multielementar para a análise integral de rochas por LA-ICPMS, após fusão alcalina das amostras com misturas de tetra e metaborato de lítio. Os objetivos específicos, de caráter metodológico e aplicativo, são:

- a) A obtenção de curvas analíticas sem efeito de matriz, com os padrões geológicos utilizados e com uma ampla faixa dinâmica ( $50 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $10.000 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), visando a sua utilização para determinação

quantitativa de elementos maiores, menores e traço. Incluiu-se neste último grupo de analitos, os elementos refratários de difícil determinação (p.ex. ETRs, Nb, Zr, Hf, Th).

- b) O estudo de misturas de N<sub>2</sub> e Ar como gás carreador em LA-ICPMS, visando melhorias na sensibilidade da metodologia.
- c) O aperfeiçoamento das análises pelo emprego de uma câmara ciclônica na entrada da tocha do ICP, tal como sugerido por van Heuzen (1991);
- d) A determinação das características analíticas de desempenho da metodologia quantitativa e a sua validação com materiais de referência certificados e através de métodos espectroscópicos alternativos (ICP OES, XRFA).
- e) A investigação do desempenho da análise semiquantitativa multielementar de rochas por LA-ICPMS, empregando-se o programa TotalQuant II<sup>®</sup>.
- f) A demonstração da aplicabilidade da metodologia desenvolvida para a análise de basaltos relacionadas com os reservatórios de petróleo da bacia de Campos (RJ).

Pretende-se com este trabalho disponibilizar uma metodologia rápida e simples para análise multielementar de rochas que possa ser aplicada em estudos geoquímicos futuros e, em especial, para reavaliação de um grande número de amostras estratégicas existentes na PETROBRAS. Estas amostras já se encontram sob a forma de alvos semelhantes aos preparados neste estudo, uma vez que foram confeccionados para análise via espectrometria por fluorescência de raios-X. Como esta técnica tem as suas conhecidas limitações quanto aos limites de detecção (LDs) possíveis para muitos elementos, a disponibilidade de uma outra técnica mais sensível, como a LA-ICPMS, e igualmente rápida, é imprescindível. Deste modo, será possível a montagem de um banco com dados geoquímicos das rochas de campos petrolíferos brasileiros, o qual incluirá a composição elementar, ao nível de traços, para cada amostra.