

APLICACIONES DEL SISTEMA LA-ICPMS DEL CENTRO DE GEOCIENCIAS DE LA UNAM

Ofelia Pérez Arvizu, Carlos Ortega Obregón, Luigi A. Solari, Arturo Gómez-Tuena.

Universidad Autónoma de México, Campus Juriquilla

Blvd. Juriquilla 3001

01442 2381104 ext 146 operez@geociencias.unam.mx

Resumen: Los sistemas de ablación láser acoplados a espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo son hoy en día la mejor técnica de microanálisis y fechamiento. La ventaja de ésta es su alta precisión y rapidez en la medición elemental o isotópica. En el Laboratorio de Estudios Isotópicos LEI del Centro de Geociencias contamos con un sistema de ablación láser de 193 nm con una celda de doble volumen acoplado a un ICP-MS modelo X series II cuadrupolo. En este trabajo se muestran los resultados de la medición de materiales de referencia natural cuya composición ha sido publicada y son ampliamente utilizados internacionalmente en fechamiento usando la técnica de U-Pb.

1. INTRODUCCIÓN

La geocronología es la ciencia que busca cuantificar la edad de la tierra, y de los múltiples eventos geológicos que le han dado forma.

Una de las técnicas que permite calcular la edad absoluta de los eventos geológicos, ya sea la cristalización de una roca ígnea, la formación de cadenas montañosas o la edad de los yacimientos minerales, es partir de las mediciones del decaimiento de un isótopo radioactivo como es el uranio 238 a un isótopo radiogénico como el plomo 206 [1]; concretamente con la técnica isotópica U-Pb (uranio/plomo).

El zircón es el mineral más ampliamente usado para el fechamiento de U-Pb dada su alta temperatura de cierre para este sistema de fechamiento. Además es uno de los minerales más resistentes a fuerzas mecánicas y químicas [2].

Los sistemas de ablación láser acoplados a espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (LA-ICPMS por sus siglas en inglés) son usados directamente en la medición isotópica y elemental de muestras sólidas [3]. Los fotones del sistema láser son enfocados dentro de un pulso energético de alto poder que interactúa con la superficie de la muestra, removiendo pequeñas partículas, átomos, iones de la superficie de la muestra formando un aerosol que es transportado por medio de un gas inerte como el He y un poco de N₂ para incrementar la temperatura del plasma en el ICP-QMS. Después de la vaporización, atomización, ionización de las partículas en el ICP

se utilizan distintos tipos de analizadores (magnéticos o cuadrupolares) para separar cada isótopo en función de su masa nominal y carga.

El protocolo analítico desarrollado en el laboratorio permite la detección secuencial de isótopos de U (Th)- Pb, tierras raras (REE) así como Si, P, Ti, Y, Zr, Nb y Hf. Las concentraciones elementales obtenidas son consistentes con los valores aceptados de los materiales de referencia de zircón Témora y el Plešovice.

En el Laboratorio de Estudios Isotópicos (LEI) del Centro de Geociencias contamos con un sistema de LA-ICPMS para mediciones isotópicas de alta precisión en dataciones y concentraciones químicas en materiales geológicos.



Figura 1. Vista panorámica del LEI.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Equipos

Sistema de ablación láser construido por Resonetics y constituido por un láser de tipo excímero a 193 nm de longitud de onda utilizando una mezcla de fluoruro de argón (ArF) para generar la pulsación.

La duración de cada pulso del láser es de 23 ns y dependiendo de la elección de la desmagnificación puede ser utilizado con un amplio intervalo de flujo de energía de (2 a 30) J/cm² y una amplia variedad de tamaños de cráteres (10 a 640) μm.

La ablación se realiza en una celda de nueva generación de doble volumen que puede alojar hasta 4 muestras de diferente tamaño, forma y grosor (figura 2).

ICP-QMS modelo Thermo X series generación II cuadrupolar que opera con dos tipos de conos Xt utilizados para medir todo el intervalo de masas y los Xs que producen un incremento en la sensibilidad de las masas altas.

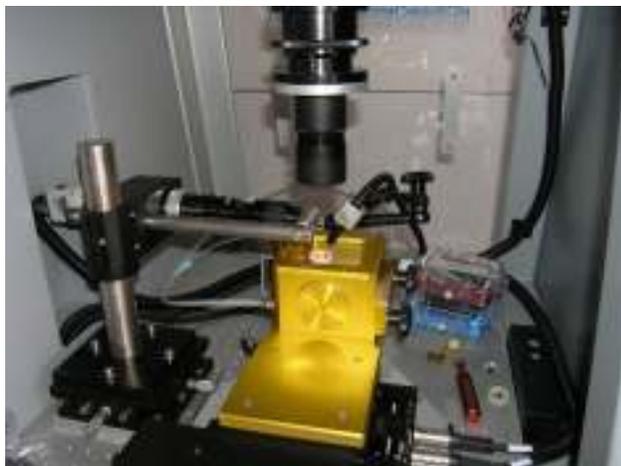


Figura 2. Celda de ablación Laurin ®, de doble volumen.

2.2 Materiales

MRC NIST 612 Trace Elements in a Glass Matrix
 MRC NIST 610 Trace Elements in a Glass Matrix
 Olivine, San Carlos, AZ USNM 111312/44 Minerals in olivine [11] Smithsonian Microbeam Standards (USNM)

Plešovice zircón Material de Referencia natural para microanálisis isotópico de U-Pb y Hf [9].

Témora zircón Material de Referencia natural para Geocronología de U-Pb [11].

He gas helio de alta pureza de marca comercial

N2 gas de nitrógeno de alta pureza marca comercial

ArF gas de Fluoruro de Argón marca comercial.

2.3 Parámetros Instrumentales

El sistema es optimizado cada vez que se realiza una medición con el material de referencia certificado NIST 612 hasta lograr una sensibilidad de 3 000 cps / μg/L para ²³⁸U (< 2 % CV) utilizando un tamaño de cráter de 32 μm a 5 Hz y ~8 J/cm² de flujo de energía.

Los parámetros analíticos utilizados en la medición rutinaria por ablación láser en la mayoría de los materiales descritos en este trabajo son los siguientes:

Tabla 1. Resumen de las especificaciones usadas en el sistema LA-ICP-MS y parámetros de adquisición para la medición de U-Pb en zircón.

<u>ICP:</u>	
Potencia	1500 W
Flujo de Ar (gas) p/enfriar	14 L/min
Flujo de Ar (gas) Auxiliar	0.9 L/min
Flujo de gas Ar de muestra	0.72 L/min
Flujo de gas He acarreador	0.6 L/min
Flujo de gas N2 acarreador	2.7 mL/min
<u>LASER:</u>	
Longitud de onda	193 nm
Duración del pulso	23 ns
Desmagnificación	15 x
Tamaño del cráter	34 μm
Energía por área	8 J/cm ²
Energía del láser	130 mJ
Velocidad de repetición	5 Hz
<u>PARÁMETROS DE ADQUISICIÓN DE SEÑAL (EN ZIRCONES):</u>	
Tiempo de ablación	30 s
Tiempo de pre y post ablación (blanco)	25 s

2.4 Preparación de la muestra

Los cristales (zircón, olivino, etc.) a medir son separados de las rocas por procesos físicos (comúnmente mediante trituración, separación magnética y en líquidos de densidad conocida) hasta obtener una cantidad representativa. Estos cristales se montan en resina epóxica que se pule con pasta de diamante de (6 a 1) μm hasta que tienen expuesta una superficie lo suficientemente grande para su medición. Previo a la medición, los cristales expuestos y pulidos se fotografían por microscopía óptica y en algunos casos (comúnmente en zircones) se hace incidir rayos X

para fotografiar el fenómeno de catodoluminiscencia emitido por la concentración de elementos de tierras raras. Esto último es importante para detectar zonas internas donde se concentran estos elementos así como etapas de crecimiento. Con la finalidad de eliminar cualquier posible contaminación de plomo, las muestras se lavan previo a la medición con agua de 18.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y con HNO_3 1 M.

2.5 Tratamiento de los datos.

A fin de poder realizar la corrección por fraccionamiento de masa y deriva instrumental, la secuencia típica de medición por ablación láser acoplada a un ICP-QMS comienza con la medición de un Material de Referencia Certificado (vidrio NIST 610) y de un material de referencia natural similar cuya composición y/o edad han sido ya publicadas. Este material de referencia natural se mide también en forma alterna, después de un cierto número de mediciones de las muestras desconocidas. En el caso de la medición en zircons se realizan 5 mediciones del zircón Plešovice [9] previo a las muestras desconocidas. Posteriormente se hace una medición de esta muestra natural zircón Plešovice por cada 5 mediciones en muestras desconocidas. La misma rutina se realiza en el caso de olivinos utilizando como muestra natural olivinos del Museo de Historia Natural de Estados Unidos (USNM de su siglas en inglés) [10].

Las intensidades de los isótopos de ^{29}Si , ^{31}P , ^{49}Ti , ^{89}Y , ^{91}Zr , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{147}Sm , ^{153}Eu , ^{163}Dy , ^{175}Lu , ^{177}Hf son monitoreadas. El Silicio y el Zirconio son usados como patrón interno para la cuantificación del contenido de elementos traza considerando su concentración estequiométrica en el zircón. Elementos como Fósforo, Titanio, Ytrio y elementos de tierras raras son monitoreados como indicadores de inclusiones no deseadas como fosfatos u otros silicatos los cuales podrían modificar artificialmente las relaciones U-Th-Pb y proporcionar una medición errónea de Pb común. Las mediciones que presentan cualquier patrón anómalo que se interprete como inclusión son descartadas.

Los datos obtenidos del ICP-QMS son tratados en una hoja de cálculo del programa de cómputo de Excel como sigue: i) seleccionando la intensidad de la señal de los elementos medidos en el blanco así como en las muestras desconocidas y las muestras patrón o materiales de referencia; ii) calculando la intensidad promedio de cada elemento medido tanto para el blanco, las muestras desconocidas y los materiales de referencia; iii) sustrayendo el promedio de la señal del blanco a la señal promedio

de cada isótopo medido en las muestras y materiales de referencia; iv) calculando las relaciones isotópicas de interés así como su error asociado a 1σ . El fraccionamiento elemental relacionado a la profundidad es un fenómeno bien conocido en los sistemas de ablación láser [6]. Sin embargo el efecto es reducido con un láser de excimeros de longitud de onda corta 193 nm usado en el LEI comparado con un láser de longitud de onda mayor (por ejemplo 213 nm) [7]. De cualquier forma, el fenómeno está presente y debe ser considerado en el cálculo de algunas relaciones isotópicas (por ejemplo $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ y $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$).

Para poder calcular la desviación entre las relaciones isotópicas medidas y las aceptadas se asume que el fraccionamiento es el mismo entre las muestras desconocidas y los materiales de referencia. El coeficiente de corrección por fraccionamiento para las relaciones isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ y $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ se calcula mediante el cociente del valor publicado de estas relaciones [6] dividido por el valor medido en los materiales de referencia (zircón Plešovice). Este factor se aplica a las muestras desconocidas según lo indica el método de Gehrels y colaboradores (2008) [8], corrigiendo de esta manera tanto el sesgo de masa producido por el ICP-QMS y la deriva instrumental. La incertidumbre observada como % CV sobre las relaciones $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ de los materiales de referencia antes descritos es cuadráticamente adicionada al error estándar obtenido de la medición de las relaciones isotópicas de las muestras desconocidas [9].

En la Figura 3 se observa que la señal transiente disminuye en función del tiempo y la profundidad como resultado de este fraccionamiento elemental.

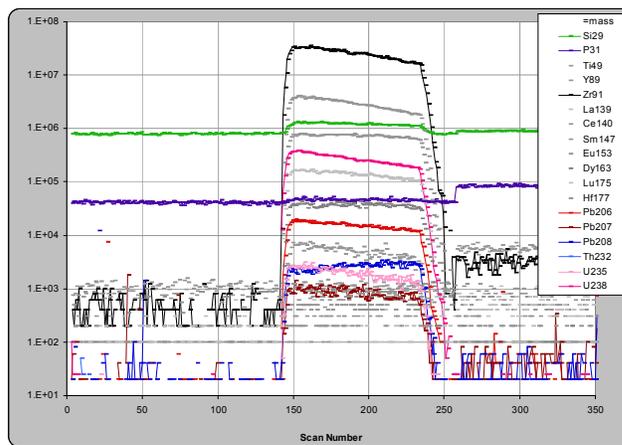


Figura 3. Disminución de la señal transiente en función del tiempo y la profundidad como resultado del fraccionamiento elemental.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para evaluar la capacidad de medición de nuestro instrumento y el tratamiento de datos medimos algunos materiales de referencia bien conocidos como es el Plešovice y Temora cuya composición y/o edad han sido publicados [9] [10], todas las mediciones fueron realizadas usando el material de referencia 91500 como material de referencia externo el cual está medido en las relaciones isotópicas U-Th-Pb, Lu-Hf y tierras raras [12].

El material de referencia de Plešovice es un zircón relativamente joven [9] con una edad concordante calculada de 337.13 ± 0.37 Ma (Millones de años).

El valor obtenido de 151 mediciones realizadas en el LEI fue de 336.86 ± 0.76 Ma, con errores analíticos propagados de 4.34 %, 2.86 % y 3.08 % (2 s) para las relaciones isotópicas de $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ y $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ respectivamente.

El material de referencia Témora es un zircón [11] el cual ha sido utilizando para pruebas interlaboratorios en el "Earth-Time Organization" con una edad calculada por ID-TIMS de 416.7 ± 0.24 Ma, la edad obtenida en el laboratorio fue de 416.5 ± 3.2 Ma los errores analíticos propagados de estas mediciones fueron mayores que los obtenidos para otros zircones

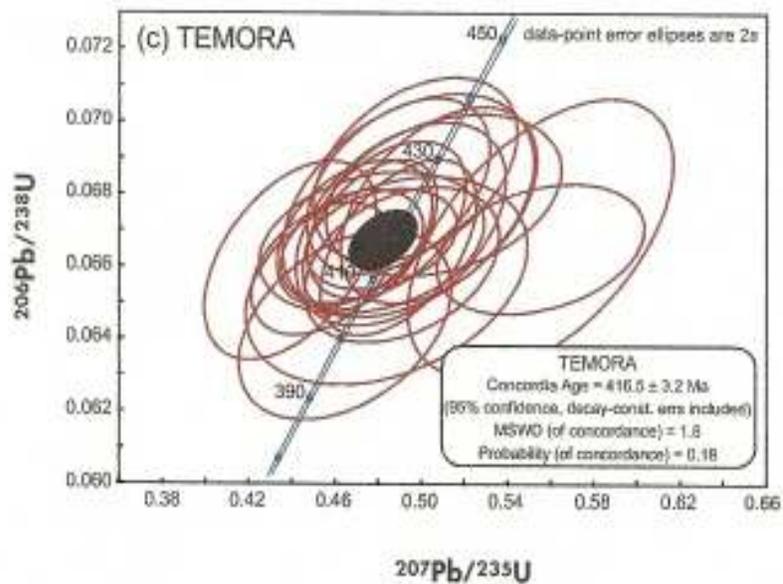


Figura 4. Diagrama de concordia para el material de referencia de zircón Témora

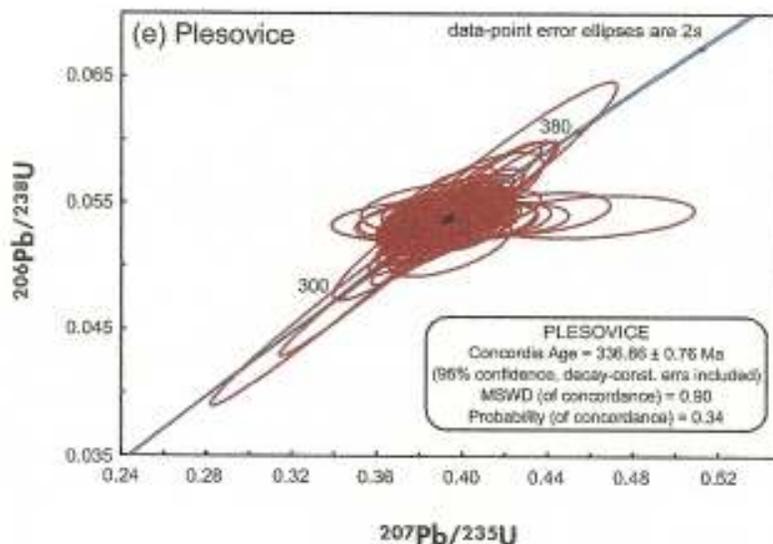


Figura 5. Diagrama de concordia para el material de referencia de zircón Plešovice.

2.89 % y 6.58 % para las relaciones $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ y $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ respectivamente, éstos se atribuyen a la baja señal obtenida para el ^{207}Pb la cual fue menor a las 2000 cps.

En las figuras 4 y 5 se muestran las relaciones isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ y $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ necesarias para el cálculo de la edad en base al decaimiento natural U-Pb. La línea azul, llamada concordia, indica las relaciones isotópicas que se esperarían para cualquier espécimen que se comportó como sistema cerrado. Aunque en un principio los geocronómetros $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ y $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ son independientes, los dos isótopos de U entraron al sistema al mismo tiempo y, por lo tanto, ambos geocronómetros deben reflejar la misma edad. Cuando esto sucede, se dice que se obtiene una edad "concordante", y las relaciones isotópicas medidas no son significativamente diferentes de la concordia [13].

Para olivinos medimos el material de referencia natural AMNH donado por la American Museum National History el cual está certificado con técnica de microsonda electrónica en elementos mayores y trazas [10] de un total de 28 mediciones obtuvimos una precisión menor del 3 % calculada como desviación estándar 1σ en elementos como Mg, Fe y Si.

4. CONCLUSIONES

Los datos presentados sugieren que nuestro sistema de medición es capaz de obtener exactitud (mejor que 0.5 % concordia) y precisión (medida

como la reproducibilidad de la medición de materiales de referencia en el intervalo de (2 - 3) % estimado como 2σ en la relación $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$. Ambos exactitud y precisión fueron comparables con otros sistemas más complejos como son multicolectores o de sector magnético (Gehrels y colaboradores 2008, Frei y Gerdes 2009).

Otra ventaja es que la medición se realiza de manera rápida y se puede trabajar una gran cantidad de muestras.

Algunos de los puntos más importantes que deben de tomarse en cuenta al usar esta metodología son los siguientes: a) usar un material de referencia externo de igual matriz para realizar la corrección por "sesgo de masa" y el fraccionamiento elemental b) utilizar las mismas condiciones de medición tanto para las muestras desconocidas como para materiales de referencia c) la identificación cuidadosa de la señal para evitar inclusiones y cambios de composición monitoreando la señal de los elementos traza y las tierras raras durante todo el tiempo de la medición.

Proveen una gran ventaja, la combinación de un láser excímero con un sistema óptico (pocos lentes y espejos), el uso de una celda de doble volumen con un tiempo de lavado relativamente corto y una reproducibilidad espacial excelente, el uso de He y N_2 como gases de acarreo durante la ablación.

Estas características combinadas con un costo analítico relativamente bajo hacen de la técnica LA-

ICP-MS una alternativa robusta comparada con otros sistemas en la técnica de medición en geocronología.

REFERENCIAS

- [1] Heaman L.M and le Cheminant A. N (1993) Paragenesis and U-Pb systmatics of baddeleyite (ZrO_2) Chemical Geology, 110, 95-126.
- [2] Moser D.E. and Scott D.J. (2001) Towards a more accurate U-Pb geochronology. Chemical Geology, 172 1-3.
- [3] Alagna K.E., Petrelli M., Perugini D. and Poli G. (2008) Analytical zircon and monazite U-Pb isotope dating by laser ablation-inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry. Geostandards and Geoanalytical research, 32, 103-120.
- [4] Luigi A. Solari, A. Gómez-Tuena, J.P. Bernal, O. Pérez-Arvizu, M. Tanner. U-Pb zircon geochronology with an integrated LA-ICPMS microanalytical workstation: achievements in precision and accuracy. Goldschmidt Conference, Vancouver, Canada.
- [5] Eggins S. M., Kinsley L.P.J. and Shelley J.M.G. (1998) Deposition and elemental fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS. Applied Surface Science 127-129, 278-286
- [6] Gunther D. and Hattendorf B, (2001) Elemental fractionation in LA-ICP-MS. In Sylvester P. (ed), Laser ablation- ICP-MS in the Earth Sciences: Principles and applications. Mineralogical Association of Canada, Short Course, 29, 83-91.
- [7] Horstwood M.S.A., Foster G.L., Parrish R. R., Noble S. R. and Nowell G. M. (2003) Common-Pb corrected in situ U-Pb accessory mineral geochronology by LA-MC-ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 18, 887-846.
- [8] Gehrels G. E., Valencia V.A. and Ruiz J. (2008) Enhanced precision, accuracy, efficiency and spatial resolution of U-Pb ages by laser-ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 9, doi:10.1029/2007GC001805.
- [9] Sláma J., Kosler J., Condon D.J., Crowley J.L., gerdes A., Hancar J.M., Horstwood M.S.A., Morris G. A., Nasdala L., Norberg N., Schaltegger U., Schoene B., Tubrett M. N. and Whitehouse M.J. (2008) Plesovice zircon- A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis. Chemical Geology, 249, 1-35.
- [10] Jarosewic, E. Nelden, J. A., Norberg J. A., 1980. Reference samples for electron microprobe analysis. Geostandar Newsletter 4 (1), pp. 43-47.
- [11] Lance P. Blacka, Sandra L. Kamob, Charlotte M. Allenc, John N. Aleinikoffd, Donald W. Davisb, Russell J. Korsch a and Chris Foudoulis. TEMORA 1: a new zircon standard for Phanerozoic U-Pb geochronology. Chemical Geology. Volume 200, Issues 1-2, 2003, 155-170
- [12] M. Wiedenbeck^{1,†}, P. Allé¹, F. Corfu², W.L. Griffin³, M. Meier⁴, F. Oberli⁴, A. Von Quadt⁴, I.C. Roddick^{5,§}, W. Spiegel (1995). Three Natural Zircon Standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, Trace Element And Ree Analyses. Geostandards and Geoanalytical Research. Vol.19 Issue 1, 1-23.
- [13] Wetherill G.W. 1956b. Discordant Uranium-lead ages. Trans. Amer. Geophys. Union 37, 320-7.
- [14] Frei D. and Gerdes A. (2009). Precise and accurate in situ U-Pb dating of zircon with high sample throughput by automated LA-SF-ICP-MS. Chemical Geology, 261, 261-27

