

Análisis de isótopos de Hf en circones mediante ablación láser y MC-ICP-MS: problemas y soluciones.

/ ARATZ BERANOAGUIRRE (1, *), MARIA EUGENIA SÁNCHEZ-LORDA (1), SONIA GARCÍA DE MADINABEITIA (2), JOSÉ IGNACIO GIL IBARGUCHI (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, España

(2) Servicio General de Geocronología y Geoquímica Isotópica-SGIker, Universidad del País Vasco UPV/EHU, España

INTRODUCCIÓN

Desde la llegada de los equipos de espectrometría de masas con fuente de plasma de alta resolución y multicolección (MC-ICP-MS) al mundo científico, han sido numerosos los adelantos que se han llevado a cabo en lo que respecta al análisis de los isótopos de Hf. La eficiencia de ionización del plasma, junto con su versatilidad y ausencia de interferencias poliatómicas hace que las técnicas de MC-ICP-MS sean las más utilizadas a día de hoy para los análisis de elementos con un alto potencial de primera ionización, como es el caso del Hf. Por otra parte, los avances en instrumentación y metodología han hecho de la ablación láser acoplada a los equipos de MC-ICP-MS una de las más potentes herramientas para la medida de concentraciones y relaciones isotópicas, siendo la única técnica capaz de medir in situ isótopos de Hf. Los análisis isotópicos de Hf en circones, en combinación con análisis isotópicos de O, elementos traza o edades U-Pb proporcionan una importante visión sobre los procesos evolutivos de diferentes tipos de roca, ya sean procesos magmáticos, metamórficos o estudios de procedencia en rocas sedimentarias. El circón puede llegar a incorporar hasta un 2 % de Hf en su estructura y esto, unido a la baja concentración de Lu (incremento radiogénico de Hf despreciable), hace que sea un mineral muy importante en la determinación de la composición isotópica de Hf inicial y, por lo tanto en estudios de la evolución de la corteza terrestre. El análisis preciso de la composición isotópica de Hf en circones conlleva la resolución de una serie de problemas metodológicos. Se exponen aquí las soluciones adoptadas en el Servicio de Geocronología y Geoquímica Isotópica-SGIker de la UPV/EHU y los resultados obtenidos para el análisis de

una serie de circones patrón a efectos de validación del método.

METODOLOGÍA

Equipamiento empleado

Los análisis se realizaron con un sistema de ablación láser Nd:YAG 213 nm (New Wave) conectado a un espectrómetro MC-ICP-MS Neptune (Thermo Fisher Scientific) equipado con 9 cajas de Faraday. El espectrómetro está equipado con antorcha apantallada y sistemas de control de flujo de gas para el He empleado como gas de transporte y la introducción de N₂ en el plasma. El flujo de N₂ es de vital importancia en el potencial de ionización del plasma y, por tanto, en la sensibilidad y estabilidad de la medida. La celda de ablación es una SuperCell™ modificada para la introducción simultánea de una lámina delgada junto con varias probetas para los diferentes patrones o circones problema. Previamente a cada sesión los parámetros instrumentales se optimizan mediante la ablación continua del patrón de circón "Mudtank" para maximizar la señal de los isótopos de interés.

Preparación de muestras y patrones.

Para la rutina analítica se utilizan tres materiales patrón diferentes: el circón Mudtank para el ajuste inicial de los parámetros instrumentales y los circones 91500 y GJ-1 para la verificación de las medidas. Los patrones se montan en probetas de 10 mm de diámetro con resina epoxy y se pulen hasta obtener una superficie uniforme. Los circones problema se analizan directamente en secciones petrográficas (láminas delgadas) de ca. 80 µm de espesor o en probetas con circones separados, por lo que, aparte del pulido, no es necesaria una

preparación específica de las muestras. Antes del análisis se realiza un estudio petrográfico mediante microscopía óptica y electrónica.

Adquisición de datos.

Tras la optimización de las condiciones instrumentales y un tiempo mínimo de estabilización del plasma de 30 min se comienza la secuencia analítica. En primer lugar se analiza el circón GJ-1 un mínimo de 4 veces; a continuación se realizan 10 análisis de muestra problema seguidos de 2 análisis del mismo patrón para evaluar eventuales procesos de deriva de la señal. Esta secuencia de 10 muestras-2 patrones se repite cuantas veces sea necesario hasta completar el número de análisis deseado. Para finalizar el experimento se realizan 4 análisis del patrón GJ-1. Para controlar la calidad de los resultados obtenidos se intercalan análisis del circón 91500. En cada análisis de patrón o muestra se realiza una adquisición de datos durante 90 segundos, los 30 primeros para la señal del blanco de los gases empleados y los 60 siguientes para la ablación. La adquisición implica el barrido simultáneo en modo estático de los isótopos de interés, con las cajas de Faraday en posiciones de medida para ¹⁷¹Yb, ¹⁷³Yb, ¹⁷⁵Lu, ¹⁷⁶Hf-Yb-Lu, ¹⁷⁷Hf, ¹⁷⁸Hf y ¹⁷⁹Hf. Los resultados son tratados con el software lolite.

DISCUSIÓN.

Correcciones de Interferencias y fraccionación Instrumental

Las correcciones de las interferencias producidas por el Yb y Lu son de vital importancia en el caso de las medidas de isótopos de Hf en circones. La interferencia isobárica de ¹⁷⁶Lu en ¹⁷⁶Hf es prácticamente despreciable debido a las bajas razones ¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Hf en los

palabras clave: Ablación láser, MC-ICP-MS, isótopos hafnio,

key words: Laser ablation, MC-ICP-MS, hafnium isotopes

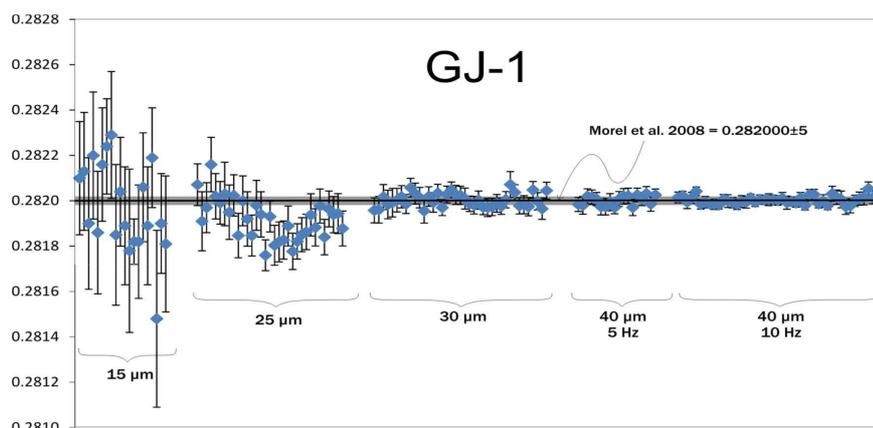


Fig 1. Gráfico en el que se representan los análisis realizados con distintos tamaños de punto y frecuencias en el caso de los spot de 40 µm.

circónes (habitualmente inferiores a 0.005), aunque también se corrige debido a que existe esa posibilidad. La interferencia de ^{176}Yb en cambio es de mayor importancia, ya que el contenido de Yb en los circónes es de al menos un orden de magnitud mayor. La medida simultánea de varios de los isótopos del Yb permite monitorizar y corregir estas interferencias. Para ello, se utiliza el valor de $^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$ de 0.79618 (Chu et al., 2002) que es a su vez corregido para la deriva instrumental por una ley exponencial y el valor de $^{171}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$ de 0.88286 (Chu et al., 2002). Este último se utiliza también para corregir el “mass bias” del Lu, ya que se asume que el comportamiento de ambos elementos es similar. Por último, las medidas de Hf se corrigen para la deriva instrumental con el valor $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ de 0.7325 (Patchett y Tatsumoto, 1980).

Tamaño del punto de análisis

Uno de los mayores inconvenientes de los análisis de isótopos de Hf mediante ablación láser es el del tamaño del punto de muestreo, habitualmente muy superior al de los análisis de U-Pb. La optimización del método permite reducir el tamaño del punto de análisis pero siempre con limitaciones a fin de mantener una señal aceptable. En la figura 1 se muestran los diferentes tamaños de spot utilizados durante la puesta a punto del método. Como se

puede comprobar, los análisis de 40 µm, tanto a 5 Hz como a 10 Hz, dan resultados y errores aceptables. Los valores para los análisis de 30 µm dan resultados cercanos a los valores de referencia pero los errores son notablemente más altos. Los valores obtenidos para análisis con menores diámetros dan resultados y errores inaceptables.

Resultados para los patrones

Para la optimización y validación del método se han analizado sistemáticamente 4 de los circónes más comúnmente utilizados por la comunidad científica: GJ-1, 91500, Mudtank y Plesovice. Estos circónes abarcan un amplio rango de relaciones $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ y concentraciones de Yb. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para dichos circónes así como los valores de referencia. En la primera columna se muestran los valores obtenidos para análisis de los circónes en disolución y en las siguientes se presentan los resultados obtenidos mediante ablación láser por otros autores y en el laboratorio de la UPV/EHU. Conviene recordar que los análisis realizados en solución siempre presentan errores menores debido entre otras cosas a la estabilidad de la señal y la ausencia de matriz. Como se puede observar, los valores obtenidos en la UPV/EHU son comparables a los de

	Disolución	Ablación Láser ⁴	UPV/EHU	n
GJ-1	0.282000±5 ¹	0.282015±29	0.282003±17	44
91500	0.282306±8 ²	0.282299±26	0.282288±15	10
Mudtank	0.282507±6 ²	0.282522±19	0.282508±13	20
Plesovice	0.282484±8 ³	0.282486±28	0.282472±12	20

Tabla 1. Valores de referencia y resultados obtenidos para los patrones utilizados. Los resultados obtenidos en la UPV/EHU son para análisis de 40 µm y 10 Hz 1: Morel et al, 2008; 2: Woodhead, J.D. & Hergt, J.M., 2005; 3: Slama et a. 2008; 4: Schwieters et al., 2009.

referencia obtenidos tanto en disolución como por ablación láser. De hecho, nuestros valores son más cercanos a los datos de referencia para circón en solución (cf. también Fig. 1) lo que garantiza la calidad del método implementado. Otro de los logros obtenidos en la puesta a punto de este método ha sido la reducción de los errores en comparación con trabajos previos (e.g. Schwieters et al., 2009), más aún si cabe teniendo en cuenta que los análisis de estos autores fueron realizados con tamaños de spot de 55 µm o mayores.

CONCLUSIONES.

Los resultados obtenidos para los patrones de circón analizados como muestras problema demuestran la validez del método implementado. El método presenta, no obstante, limitaciones de resolución espacial en comparación con los análisis de U-Pb utilizando similar instrumentación. El método es aplicable al análisis de isótopos de Hf tanto en circónes montados en probeta como en lámina delgada.

AGRADECIMIENTOS

A los proyectos CGL2008-01130/BTE (MEC) y GIU09/61 (UPV/EHU).

REFERENCIAS

- Chu, N.C., Taylor, R.N., Chavagnac, V., Nesbitt, R.W., Boella, R.M., Milton, J.A., German, C.R., Bayon, G., Burton, K. (2002): Hf isotope ratio analysis using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry: an evaluation of isobaric interference corrections. *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 1567–1574
- Morel, M.L.A., Nebel, O., Nebel-Jacobsen, Y.J., Miller, J.S., Vroon, P.Z. (2008): Hafnium isotope characterization of the GJ-1 zircon reference material by solution and laser-ablation MC-ICPMS. *Chemical Geology*, **255**, 231-235.
- Schwieters, J.B., Bouman, C., Deerberg, M., Wills, J.D., Gerdes, A., (2009). Simultaneous in situ Analysis of U-Pb Age and Hf Isotopes of Zircon by Laser Ablation Sector-Field (MC-) ICP-MS. *Thermo Application Note: 30170*
- Slama, J. et al. (2008): Plesovice zircon – A new natural reference material for U–Pb and Hf isotopic microanalysis. *Chemical Geology* **249**, 1-35
- Patchett, P.J. & Tatsumoto, M. (1980): A Routine High-Precision Method for Lu-Hf Isotope Geochemistry and Chronology. *Contrib Mineral Petrol* **75**, 263-267
- Woodhead, J.D. & Hergt, J.M., (2005): A preliminary appraisal of seven natural zircon reference materials for in situ Hf isotope determination. *Geostandards and Geoanalytical Research*. **29** (2), 183–195.