

Análisis *in situ* de Isótopos de Fe mediante LA-MC-ICP-MS: Metodología y Resultados

/ SONIA GARCÍA DE MADINABEITIA (1), JOSÉ I. GIL IBARGUCHI (2*), MARÍA E. SÁNCHEZ LORDA (2)

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

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

INTRODUCCIÓN

El interés por los datos de isótopos estables en metales de transición, entre ellos el Fe, ha aumentado en los últimos años gracias en gran medida al desarrollo de técnicas que hacen posible la determinación de pequeñas variaciones (‰ = partes por mil) en las relaciones isotópicas, incluyendo el análisis *in situ* de alta precisión que permite investigar variaciones y zonaciones a escala mineral. Para aplicar estas técnicas de modo fiable se requieren materiales de referencia bien caracterizados en cuanto a homogeneidad y composición isotópica, siendo éste uno de los principales *hándicaps* en la implementación de este tipo de rutinas analíticas. En este trabajo se presentan los aspectos principales y los resultados obtenidos con el método puesto a punto en el Servicio de Geocronología y Geoquímica Isotópica-SGIker de la Universidad del País Vasco UPV/EHU para la determinación de $\delta^{56}\text{Fe}$ y $\delta^{57}\text{Fe}$ en diferentes materiales mediante ablación láser y espectrometría de masas de alta resolución y multicolección con fuente de plasma acoplado inductivamente (LA-MC-ICP-MS).

METODOLOGÍA

Equipamiento y material utilizado

Se ha utilizado un sistema de ablación láser Nd:YAG de 213 nm (UP213, New Wave) conectado a un espectrómetro tipo MC-ICP-MS (Neptune, Thermo Fisher Scientific) equipado con 9 cajas de Faraday, antorcha apantallada y control de flujo del He utilizado como gas de transporte. La celda de ablación (SuperCell, New Wave) fue adaptada para la introducción simultánea de probetas o láminas delgadas y patrones. La fraccionación se controla mediante una disolución de patrón ICP de Ni que se nebuliza con Ar y se introduce en el espectrómetro junto con el aerosol de la muestra generado por el láser y el He de

transporte (*ablación húmeda*). Los dos aerosoles se mezclan en una cámara de nebulización de doble entrada refrigerada mediante un dispositivo Peltier (PC3, ESI). Los parámetros instrumentales se optimizan mediante ablación del patrón de Fe IRMM524A (lámina de Fe de alta pureza) y la solución patrón de Ni.

Preparación de muestras y patrones

Las muestras se montan en probetas de resina epoxy de 25 mm de diámetro o bien en láminas delgadas de 27x48 mm, con un pulido que permita identificar los minerales a analizar mediante luz reflejada. Los patrones se montan en probetas de 10 mm diámetro y se colocan junto con las muestras en la celda de ablación.

Configuración del sistema LA-MC-ICP-MS

La introducción de una solución patrón de Ni por vía húmeda permite la corrección de la fraccionación utilizando la relación $^{58}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}$ y la ley de fraccionación exponencial (Oeser et al., 2014). La validez de este método de corrección de la fraccionación se ha verificado comparando los coeficientes de fraccionación de Ni y Fe mediante la

medida repetida del patrón sólido IRMM524A, lo que ha permitido concluir que es posible equiparar ambos coeficientes ya que la relación entre ellos es lineal e independiente de la sesión analítica ($\beta_{\text{Ni}} = 1.0036 \cdot \beta_{\text{Fe}}$, $n=221$ en 10 sesiones). A fin de minimizar la fraccionación producida por el láser, se realizan muestreos lineales con desplazamiento del spot 1 $\mu\text{m/s}$ durante los 60 s que dura la medida, aumentando así la reproducibilidad de las medidas de isótopos de Fe (Kosler et al., 2005).

La presencia de interferencias es inevitable y debe ser controlada. Así, en el plasma se genera $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ que interfiere con ^{56}Fe , mientras que $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$ y $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}$ interfieren en ^{58}Fe , ^{54}Fe y ^{57}Fe , respectivamente. A estas interferencias se añade la producida por el ^{58}Ni del patrón líquido. Para minimizar las interferencias isobáricas producidas por moléculas poliatómicas generadas en el plasma se utiliza la refrigeración del aerosol generado en el nebulizador y se realiza la sintonización del equipo buscando que la relación $^{56}\text{Fe}/^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ sea elevada. Además, las medidas se realizan en alta resolución (superior a 8000) lo que permite diferenciar los picos del analito y del interferente (Fig.

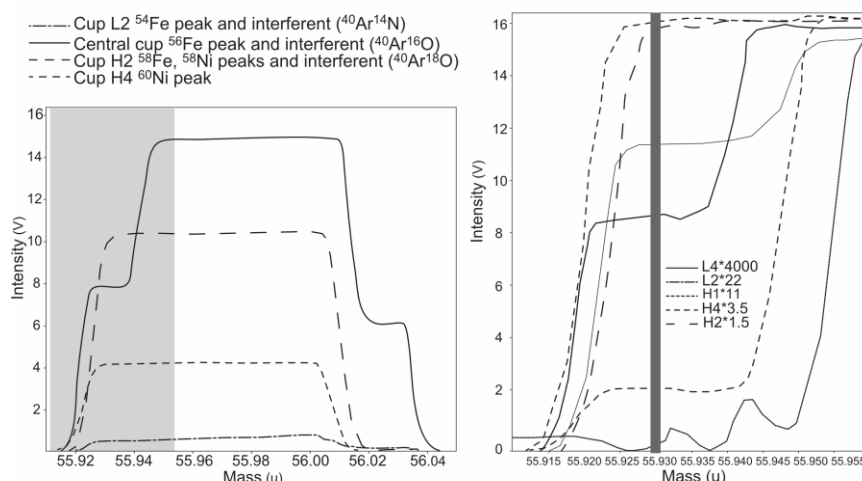


fig.1: Señales medidas en cada una de los detectores realizando una ablación de 15 μm sobre el patrón IRMM524A e introduciendo el patrón de Ni líquido simultáneamente.

palabras clave: Isótopos de Fe, LA-MC-ICP-MS, $\delta^{56}\text{Fe}$, $\delta^{57}\text{Fe}$, Ablación Láser, Pirita, Balmat, IRMM524A.

key words: Fe Isotopes, LA-MC-ICP-MS, $\delta^{56}\text{Fe}$, $\delta^{57}\text{Fe}$, Laser Ablation, Pyrite, Balmat, IRMM524A.

resumen SEM 2017

* corresponding author: josel.gil@ehu.es

1). Las cajas se configuran para medir simultáneamente los isótopos de ^{53}Cr (a fin de controlar la eventual presencia de Cr), ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe , $^{58}\text{Fe}+\text{Ni}$ y ^{60}Ni . Para optimizar la relación $^{56}\text{Fe}/^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ en la medida de las muestras problema, el diámetro del spot de ablación se ajustó entre 8 μm (piritas) y 25 μm (esfaleritas). Para el análisis se hace una adquisición de datos durante 90 s, 30 s para el blanco y 60 s para la muestra. En la secuencia se intercalan muestras problema y patrón IRMM524A. El tratamiento de datos se hace con el programa lolite 3.2 para el que se ha diseñado una rutina específica que permite la corrección de la fraccionación con el patrón líquido de Ni, además de la corrección del blanco y de las posibles interferencias de Cr en ^{54}Cr . Los resultados obtenidos se expresan como $\delta^{56}\text{Fe}$ o $\delta^{57}\text{Fe}$ según la ecuación:

$$\delta^x\text{Fe} = \left[\frac{(^x\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{sample}}}{(^x\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM524a}}} - 1 \right] * 1000$$

RESULTADOS

Uno de los principales escollos en la implementación y validación del método de análisis *in situ* de isótopos de Fe es la escasez de materiales de referencia. En nuestro caso, se han analizado con este fin materiales de diferente composición cuyo δFe era conocido por análisis previos en disolución o SIMS. Así, mediante el análisis del patrón de Fe IRMM524A se ha establecido la reproducibilidad a largo plazo: 0.16‰ para $\delta^{56}\text{Fe}$ y 0.23‰ para $\delta^{57}\text{Fe}$ (2SD, n=354). La exactitud del método se ha establecido mediante 70 análisis con muestreos lineales de $8 \times 70 \mu\text{m}$ sobre diferentes preparaciones de pirita de Balmat (Fig. 2A), un material empleado previamente por numerosos autores. Los resultados se muestran en la Fig. 2A junto con los datos de la bibliografía (estos últimos calculados frente a IRMM014, patrón preparado a partir del IRMM524A utilizado en este estudio; cf. Craddock y Dauphas, 2010). Nótese que 3 de los 4 trabajos de referencia únicamente aportan valores de $\delta^{56}\text{Fe}$ por lo que han sido representados en la parte superior del gráfico. El resultado obtenido para la pirita de Balmat es de $-0.16 \pm 0.23 \%$ para $\delta^{56}\text{Fe}$ y $-0.27 \pm 0.39 \%$ para $\delta^{57}\text{Fe}$ (2SD, n=70). Estos valores están dentro del rango definido por los análisis puntuales mediante SIMS realizados por Whitehouse y Fedo (2007), y son ligeramente superiores a los propuestos por otros autores para $\delta^{56}\text{Fe}$ por diferentes métodos. En la

Fig. 2A se ha representado también la línea teórica de fraccionación dependiente de la masa para el Fe (MDFL) según una aproximación de Criss (1999). Los análisis realizados en este trabajo se ajustan, incluyendo los errores analíticos, a esa línea de fraccionación teórica, por lo que las diferencias encontradas podrían deberse a pequeñas variaciones naturales entre los distintos cristales de pirita de Balmat. Además de esta pirita, se han analizado calcopirita, pirrotita, petlandita, magnetita y esfalerita, tanto de Balmat como de otras localidades. Se trata de materiales, utilizados frecuentemente en la determinación de isótopos de S y han sido elegidos por su interés potencial para el análisis de δFe pues dada la homogeneidad de δS que presentan cabría esperar homogeneidad de Fe. Aunque al no disponerse de datos de referencia de δFe en dichas muestras no es posible evaluar correctamente la exactitud de los resultados obtenidos, la representación de los mismos (Fig. 2) muestra la ausencia de procesos de fraccionación no dependientes de la masa, pues se ajustan, dentro de los errores analíticos, a la línea de fraccionación teórica. Esto permite descartar la existencia de cualquier proceso de fraccionación analítico no corregido. Por otra parte, el análisis de este conjunto de muestras de diferente naturaleza ha dado resultados claramente diferentes entre sí, lo que evidencia la capacidad del método para distinguir entre materiales naturales formados en distintos ambientes. Por otra parte, si bien los errores individuales asociados a cada uno de los análisis se pueden llegar a 0.35‰ para $\delta^{56}\text{Fe}$ y 0.45‰ para $\delta^{57}\text{Fe}$ (Fig. 2A), la reducida dimensión del muestreo utilizado, así como la escasa duración de cada adquisición permite la realización de varios análisis en cada grano. Así, además de evaluar la homogeneidad de

cada mineral, permite realizar un tratamiento estadístico más amplio de cada grupo analizado (Fig. 2B).

CONCLUSIONES

El método implementado permite el análisis *in situ* de isótopos de Fe con una precisión suficiente como para resolver diferencias naturales: ca. 0.16‰ en $\delta^{56}\text{Fe}$ y 0.23‰ en $\delta^{57}\text{Fe}$. La reproducibilidad del método se considera adecuada y los resultados obtenidos son coherentes con los procesos de fraccionación naturales del Fe. Sin embargo, la escasez de materiales de referencia adecuados dificulta una validación exhaustiva del método, por lo que se debe continuar trabajando en el estudio y desarrollo de los patrones necesarios para la correcta validación de los métodos de análisis puntual mediante LA-MC-ICP-MS.

AGRADECIMIENTOS

Proyectos CGL2015-63530-P (MINECO) y GIU12/05 (UPV/EHU). Apoyo técnico y humano de los SGIker (UPV/EHU), MICINN, GV/EJ, FEDER y FSE. F. Velasco, F. Tornos, J. Valley, T. Hirata, K. Yoshiya y S. J. Mojzsis por minerales cedidos.

REFERENCIAS

- Criss R. E. (1999): *Principles of stable isotope distribution*. Oxford Univ. Press, New York.
 Craddock, P.R., Dauphas, N. (2010): *Iron Isotopic Compositions of Geological Reference Materials and Chondrites*. *Geostand. Geoanal. Res.*, **35**, 101-123
 Kosler, K., Pedersen, R.B., Kruber, C., Sylvester, P.J. (2005): *Analysis of Fe isotopes in sulfides and iron meteorites by laser ablation high-mass resolution multi-collector ICP mass spectrometry*. *J. Anal. At. Spectrom.*, **20**, 192-199
 Oeser, M., Weyer, S., Horn, I., Schuth, S. (2014): *High-Precision Fe and Mg Isotope Ratios of Silicate Reference Glasses Determined In Situ by Femtosecond LA-MC-ICP-MS and by Solution Nebulisation MC-ICP-MS*. *Geostand. Geoanal. Res.*, **38**, 311-328

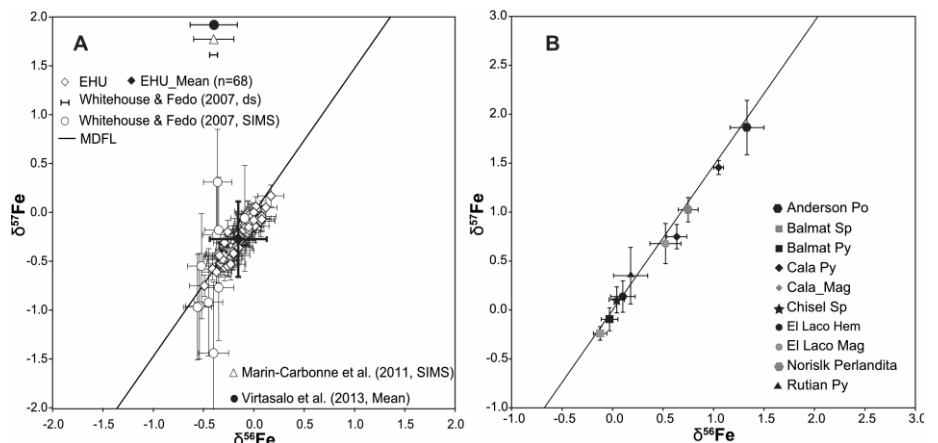


Fig. 2: A. Resultados para la pirita de Balmat comparados con datos de la bibliografía para esta mineral. Los puntos representados en la parte alta de la gráfica corresponden a datos de referencia que únicamente incluyen valores de $\delta^{56}\text{Fe}$ (ver texto). B. Resultados promedio de δFe para diferentes minerales; n=5 a 50 medidas de la misma muestra; errores representados: 2SE.