

# Determinación de $\delta^{11}\text{B}$ y $\delta^7\text{Li}$ en Muestras Geológicas Mediante Ablación Láser y MC-ICP-MS.

/ SONIA GARCÍA DE MADINABEITITA (1), MARIA EUGENIA SÁNCHEZ-LORDA (2), JOSÉ IGNACIO GIL IBARGUCHI (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

Boro (B) y Litio (Li) son trazadores importantes en procesos geoquímicos de alta y baja temperatura en los que participan fundidos o fluidos. Una aplicación típica de los análisis de isótopos de B y Li es estudiar el origen y naturaleza de los fluidos durante la génesis de magmas, así como los procesos de alteración continental y submarina, reciclaje de corteza en el manto, o incluso la caracterización de diferentes reservorios terrestres y cosmogénicos (e.g., Tiepolo et al., 2006; Xu et al., 2013). Teniendo en cuenta la dificultad y lentitud que conllevan el tratamiento de las muestras y su análisis en solución mediante técnicas de TIMS o MC-ICP-MS, así como el elevado coste de los análisis mediante SIMS, la puesta a punto de técnicas de microanálisis *in situ* mediante ablación láser (LA) y espectrometría de masas con fuente de plasma de alta resolución y multicolección (LA-MC-ICP-MS) aparece como una alternativa rápida y precisa para la obtención de datos isotópicos de calidad de B y Li en materiales geológicos. A continuación se presentan las soluciones adoptadas y los resultados obtenidos en el Servicio de Geocronología y Geoquímica Isotópica-SGIker de la UPV/EHU para la determinación de  $\delta^{11}\text{B}$  y  $\delta^7\text{Li}$  en una serie de minerales y materiales de referencia a efectos de validación de los métodos implementados.

## METODOLOGÍA

### Equipamiento, preparación de muestras y patrones

Los análisis se realizaron con 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 sistemas de control de flujo de gas para el He empleado como gas de transporte. La celda de ablación es una SuperCell™ (New Wave) modificada para la introducción simultánea de probetas o láminas delgadas, patrones y muestras problema. Antes de cada sesión, los parámetros instrumentales se optimizan mediante la ablación del patrón de vidrio NIST SRM 612, maximizando la señal de los isótopos de interés. Durante las sesiones analíticas, se han empleado como patrones los vidrios silicatados ricos en Na y Ca SRM 610 y SRM 612 del NIST, que poseen diferentes concentraciones de B y Li. Además, se han utilizado diferentes materiales geológicos con composiciones isotópicas conocidas de B y Li para comprobar la calidad de los resultados obtenidos.

### Análisis de $\delta^7\text{Li}$

Para determinar la composición isotópica del Li, se ha llevado a cabo la detección simultánea de las masas  $^6\text{Li}$  y  $^7\text{Li}$  en dos cajas de Faraday. La caja L4 para  $^6\text{Li}$ , en la que se ha colocado un amplificador de  $10^{12} \Omega$  que mejora la señal a bajas concentraciones, y la caja H4 para  $^7\text{Li}$ . El protocolo seguido se ha adaptado del propuesto por Xu et al. (2013). Los resultados que se presentan corresponden al análisis de materiales variablemente ricos en Li en los que se ha utilizado sistemáticamente un diámetro de spot de 30  $\mu\text{m}$ , aunque evidentemente el tamaño del spot a utilizar para un análisis determinado puede variar en función de la concentración de Li en la muestra. Los datos obtenidos mediante LA-MC-ICP-MS han sido tratados posteriormente utilizando el software Lolite 3.0 (Paton et al., 2011). Para la corrección de la fraccionación, muy importante en el caso de análisis de elementos con baja

masa atómica, se ha diseñado un esquema de reducción de datos (DRS) específico en el que la corrección de la fraccionación se realiza mediante la técnica de sample-standard bracketing, empleando como material de referencia el SRM 610 ( $\delta^7\text{Li} = 32.5 \text{‰}$ , Jochum et al., 2011). Todos los valores de  $\delta^7\text{Li}$  reseñados en este trabajo, incluyendo los valores tomados de la bibliografía, han sido calculados empleando un valor de 12.17 para la relación  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$  en el patrón de carbonato de litio RM 8545 - LSVEC del NIST (Qi et al., 1997).

### Análisis de $\delta^{11}\text{B}$

De manera análoga a la descrita para el Li, en el caso del B el MC-ICP-MS se ha configurado para recoger la señal de los isótopos de  $^{10}\text{B}$  y  $^{11}\text{B}$  en dos cajas de Faraday de manera simultánea. En esta ocasión se emplean el detector L3, con amplificador de  $10^{12} \Omega$ , para el  $^{10}\text{B}$  y el H3 para el  $^{11}\text{B}$ , adaptando el procedimiento descrito por Tiepolo et al. (2006). Aunque la sensibilidad del equipo para el B es menor que para el Li, los resultados que se presentan corresponden también a análisis realizados con spots de 30  $\mu\text{m}$  de diámetro. El tratamiento de los datos obtenidos se ha realizado mediante una DRS específicamente diseñada para el cálculo de relaciones isotópicas de B con lolite 3.0, corrigiendo la fraccionación por comparación con el valor de 4.049 para  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  en el vidrio estándar SRM 610 (le Roux et al., 2004). Todos los valores de  $\delta^{11}\text{B}$  reseñados en este trabajo han sido calculados utilizando un valor de  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.04362$  para el patrón isotópico SRM 951 de ácido bórico (Catanzaro et al., 1970).

## DISCUSIÓN

### Resultados para el Li

**palabras clave:** Ablación láser, MC-ICP-MS, Isótopos de boro y litio

**key words:** Laser ablation, MC-ICP-MS, Lithium and boron isotopes

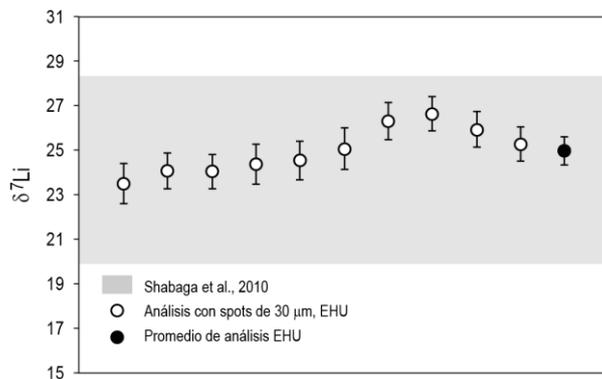


fig 1. Resultados obtenidos para el análisis repetido de turmalina Paraiba. La zona sombreada queda definida por el valor máximo y mínimo obtenido por Shabaga et al. (2010) después de recalcular los valores de  $\delta^7\text{Li}$  con el mismo valor de LSVEC (NIST RM 8545).

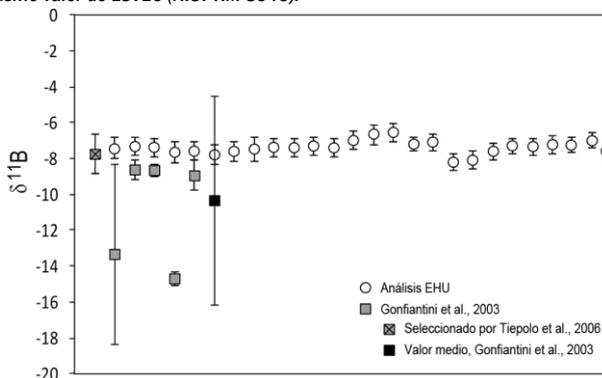


fig 2. Comparación entre los valores obtenidos para la turmalina B4 en este trabajo (círculos) y los publicados por Gonfiantini et al. (2003) para el mismo material (cuadrados): en negro el valor promedio propuesto por Gonfiantini et al. (2003) y con una cruz el valor considerado por Tiepolo et al. (2006).

Una de las principales complicaciones que se presentan a la hora de determinar relaciones isotópicas, especialmente aquellas que se refieren a masas bajas, es la corrección de la fraccionación de masas producida durante el análisis. Para este trabajo se han realizado análisis de diferentes materiales (vidrios y minerales) cuyos valores de  $\delta^7\text{Li}$  son conocidos con fiabilidad a fin de determinar, mediante la comparación con los datos publicados, la precisión a largo plazo y la exactitud de los resultados obtenidos con nuestro método. Así, los resultados obtenidos por ejemplo para cristales de un mineral rico en Li como es la turmalina de Paraiba (Brasil;  $\text{Li}_2\text{O} > 1.5\%$ ; Shabaga et al., 2010) son totalmente comparables con los existentes en la bibliografía (cf., Fig. 1). La precisión de cada uno de los análisis, con valores de 2SE para  $\delta^7\text{Li}$  inferiores a 1 ‰, es elevada y todos los valores obtenidos se encuentran dentro del rango definido por otros autores. En el caso de los análisis de un material relativamente pobre en Li como es el vidrio SRM 612, con 40.8 ppm de este elemento (Jochum et al., 2011), el error de cada análisis individual se ve incrementado hasta valores de 2SE de 1.5 ‰, aunque el valor promedio obtenido de  $\delta^7\text{Li} = 30.62 \pm 0.44$  ‰ (n=5) se encuentra también dentro del rango definido por

otros autores en la literatura.

### Resultados para el B

Para validar el método propuesto se ha analizado repetidamente la turmalina de referencia B4 (Gonfiantini et al., 2003). Los resultados obtenidos están reflejados en la figura 2. Como puede observarse, los resultados obtenidos en este trabajo se sitúan dentro del rango de valores de  $\delta^{11}\text{B}$  propuestos por Gonfiantini et al. (2003), si bien se trata de un rango muy amplio y con errores considerables para algunos valores de referencia. Más importante quizás es el hecho de que los datos obtenidos son comparables al valor seleccionado por Tiepolo et al. (2006) para el análisis de la turmalina B4 en solución mediante TIMS. Además, los errores obtenidos con nuestro método para cada spot de 30 μm están en torno al 0.5 ‰ (2SE), lo que evidencia la elevada precisión de los resultados obtenidos.

### CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran de forma fehaciente la capacidad del método implementado en el Servicio General de Geocronología y Geoquímica Isotópica de la UPV/EHU (SGiker) para determinar *in situ*, con exactitud adecuada y elevada precisión, las relaciones isotópicas de Li y B en

muestras de turmalina y otros materiales geológicos utilizando spots de tan solo 30 μm de diámetro. En el caso de los valores de  $\delta^{11}\text{B}$  se han obtenido resultados notablemente consistentes con los datos obtenidos por la técnica de referencia para este tipo de análisis: la medida mediante TIMS de muestras disueltas. Los dos protocolos descritos son, a priori, aplicables a cualquier material con contenidos significativos de Li y B, si bien, aumentando el diámetro del spot, sería posible analizar compuestos con concentraciones más reducidas.

### AGRADECIMIENTOS

Al proyecto GIU12/05 (UPV/EHU) y a la convocatoria de contratación para especialización de personal investigador doctor en la UPV/EHU (2013).

### REFERENCIAS

Catanzaro, E.J., Champion, C.E., Garner, E.L., Malinenko, G., Sappenfeld, K.M., Shields, W.R. (1970): Boric acid, isotopic, and assay standard reference materials, U.S. Nat. Bureau Standards Sp. Pub., **260**, 17-70.

Gonfiantini, R. et al. (2003): Intercomparison of boron isotope and concentration measurements. Part II: Evaluation of results. *Geost. News.*, **27**, 41-57.

Jochum, K.P., Weis, U., Stoll, B., Kuzmin, D., Yang, Q., Raczek, I., Jacob, D.E., Stracke, A., Birbaum, K., Frick, D.A., Günther, D., Enzweiler, J. (2011): Determination of Reference Values for NIST SRM 610-617 Glasses Following ISO Guidelines. *Geost. Geoanal. Res.*, **35**, 397-429.

Le Roux, P.J., Shirey, S.B., Benton, L., Hauri, E.H., Mock, T. (2004): In-situ, multiple-multiplier, LA-ICPMS measurement of boron isotopic composition at the subnanogram level: *Chem. Geol.*, **203**, 123-138.

Paton, C., Hellstrom, J., Paul, B., Woodhead, J., Hergt, J. (2011): lolite: freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. *J. Anal. At. Spectrom.*, **26**, 2508-2518.

Qi, H.P., Coplen, T.B., Wang, Q.Zh., Whang, Y.H. (1997): A warning about incorrect atomic-weight values of lithium reagents: *Anal. Chem.*, **69**, 4076-4078.

Shabaga, B., Fayeck, M., Hawthorne, F. (2010): Boron and lithium isotopic compositions as provenance indicators of Cu-bearing tourmalines. *Min. Magaz.*, **74**(2), 241-255.

Tiepolo, M., Bouman, C., Vannucci, R., Schwieters, J. (2006): Laser ablation multicollector ICP-MS determination of  $\delta^{11}\text{B}$  in geological samples. *App. Geochem.*, **21**, 788-801.

Xu, R., Liu, Y., Tong, X., Hu, Z., Zong, K., Gao, S. (2013) In-situ trace elements and Li and Sr isotopes in peridotite xenoliths from Kuandian, North China Craton: Insights into Pacific slab subduction-related mantle modification. *Chem. Geol.*, **354**, 107-123.