

# Datación en Lámina Delgada de Circones Polifásicos Mediante Ablación Láser e ICP-MS

/ SONIA GARCÍA DE MADINABEITITA (1), ARATZ BERANOAGUIRRE (2), JOSÉ IGNACIO GIL IBARGUCHI (2,\*)

(1) Servicio General de Geocronología y Geoquímica Isotópica. Universidad del País Vasco/EHU (España)

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

## INTRODUCCIÓN.

La determinación de edades U-Pb en circones (Zr) directamente sobre muestra sólida y con una elevada resolución espacial ha tenido gran repercusión en los estudios geocronológicos. Para este tipo de análisis se emplean: (1) microsondas iónicas tipo SHRIMP, de gran tamaño y coste que permiten datar áreas menores de 20 µm; y (2) equipos de ablación láser acoplados a espectrómetros de masas con fuente de plasma, menos costosos y que requieren menor tiempo de análisis, proporcionando resultados a menudo comparables a los obtenidos mediante SHRIMP. La datación puntual sobre minerales separados supone un arduo trabajo de preparación de la muestra y la pérdida de información sobre la evolución P-T-d que proporcionan las texturas minerales en lámina delgada. A pesar de ello, y aunque se trata de una técnica que representa un avance considerable en la aplicación de los análisis U-Th-Pb in situ, son escasos los trabajos publicados en los que las dataciones de Zr se han realizado directamente sobre lámina delgada (ej. Simonetti o Liu, y colaboradores). Se exponen aquí los primeros resultados obtenidos con dicho método en el Servicio General de Geocronología y Geoquímica Isotópica de la UPV/EHU.

## METODOLOGÍA.

### Equipamiento empleado.

Los análisis se realizan con un sistema de ablación láser Nd:YAG 213 nm de New Wave conectado a un espectrómetro de masas cuadrupolar con fuente de plasma XSeries 2 de Thermo Fisher. El espectrómetro está equipado con antorcha apantallada y sistema de control de flujo de gas para la dosificación del He empleado como

gas de transporte. La celda de ablación es una SuperCell™ modificada para la introducción simultánea de 1 lámina delgada junto con 2 probetas para los diferentes patrones. Previamente a cada sesión los parámetros instrumentales se optimizan mediante la ablación continua del patrón NIST 612 para maximizar la señal de los isótopos de interés a la vez que se mantiene una relación de óxidos (ThO<sub>2</sub>/Th) inferior al 1% y se controlan los procesos de fraccionación.

### Preparación de muestras y patrones.

Se utilizan tres materiales patrón diferentes: el vidrio NIST-612 para el ajuste inicial de los parámetros instrumentales y los Zr 91500 y GJ-1. Los patrones se montan en probetas de 10 mm de diámetro con resina epoxy y se pulen hasta obtener una superficie uniforme. Los Zr problema se analizan directamente en lámina delgada de ca. 80 µm de espesor por lo que no es necesario 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. Se comienza por el análisis repetido del Zr GJ-1 un mínimo de 4 veces; a continuación se realizan 10 análisis de muestra problema seguidos de 2 análisis del 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 Zr 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 continuo de los isótopos de interés con 10 ms de tiempo de residencia para los isótopos <sup>202</sup>Hg, <sup>204</sup>Pb, <sup>206</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb, <sup>232</sup>Th, <sup>238</sup>U y 20 ms para <sup>207</sup>Pb.

### Tratamiento de los datos.

Los resultados se tratan con Glitter v4.4 utilizando la composición de GJ-1 para la corrección de la fraccionación y la deriva instrumental. Los análisis con una concordancia de 95-105% se consideran concordantes. Los análisis con una discordancia > 10% no se tienen en cuenta para la interpretación. Los análisis con intervalos de integración de señal reducidos o variables también son desechados.

## DISCUSIÓN.

### Resultados de los patrones.

El análisis de Zr mediante LA-Q-ICP-MS en lámina delgada implica la adaptación de la rutina analítica clásica (probeta con minerales separados) debido a las características intrínsecas del soporte de la muestra. Se deben así tener en cuenta factores tales como el desconocimiento del espesor del mineral a analizar y las características de los minerales subyacentes si los hubiese. Otros factores son comunes a la técnica tradicional, como el grado de fijación del Zr o su homogeneidad en profundidad. Deben controlarse y adecuarse los parámetros de la ablación de manera que las condiciones de sensibilidad sean suficientes para la cuantificación instrumental y la profundización del cráter de ablación sea mínima. Las dimensiones que

**palabras clave:** Ablación láser, Circón, Geocronología, Lámina delgada, Migmatita.

**key words:** Laser ablation, Zircon Geochronology, Thin section, Migmatite..

alcanza un cráter generado por la ablación láser vienen determinadas por las condiciones aplicadas al sistema, siendo el diámetro del cráter uno de los parámetros susceptibles de ser controlados desde el software del equipo. En este caso, se consideró que un diámetro de 25 µm era adecuado para la resolución de los problemas geológicos planteados, habiéndose adaptado en consecuencia el resto de los parámetros, esto es, frecuencia y energía del láser. Así, las condiciones óptimas se han establecido en 10 Hz y 65% de energía, resultando una señal de 400.000 cps/ppm para  $^{238}\text{U}$ . Los análisis del Zr GJ-1 realizados empleando estas condiciones dan edades U-Pb equiparables a las obtenidas por otros autores (Fig. 1). Los resultados para el Zr 91500 analizado como muestra problema proporcionan resultados adecuados aunque con un error mayor ( $1058.6 \pm 9.5$  Ma) lo que refleja las limitaciones de la técnica para Zr relativamente pobres en U, Th y Pb.

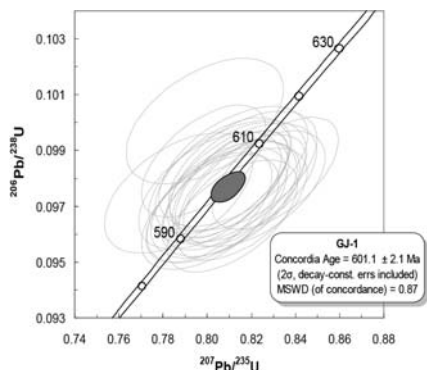


fig 1. Diagrama Concordia para el Zr GJ-1 utilizando las condiciones aplicadas a las muestras incógnita. Error de elipses puntuales 2  $\sigma$ .

La determinación de las relaciones isotópicas Th/Pb en los Zr problema con estas condiciones no ha sido posible debido fundamentalmente a la baja concentración del Th (11 ppm, Elhlou et al., 2007) y la consecuente baja concentración de  $^{208}\text{Pb}$  en el patrón GJ-1. Este hecho, unido a las condiciones de ablación establecidas para la minimización de la profundidad del cráter, se traducen en una señal insuficiente para este patrón.

En conclusión, los análisis de los patrones de Zr en condiciones de ablación específicamente diseñadas para minimizar la profundidad del cráter generado en circones en lámina delgada presentan resultados totalmente comparables con los obtenidos por otros

autores. Sin embargo, los resultados para los patrones con concentraciones elementales más bajas reflejan mayores problemas analíticos y, por lo tanto, resultados con mayor incertidumbre.

#### APLICACIÓN A LAS MIGMATITAS DE ALTA PRESIÓN DE CABO ORTEGAL.

La Formación Bacariza del Complejo de Cabo Ortegal se caracteriza por su heterogeneidad siendo las principales litologías las granulitas máficas o de composición intermedia y las menos abundantes los gneises migmatíticos de alta presión objeto del estudio geocronológico. El origen de los protolitos de los gneises no está bien establecido. La abundancia de cristales de circón prismáticos idiomórficos con zonado oscilatorio, así como los núcleos de allanita en los cristales de zoisita/clinozoisita apuntan a rocas ígneas ácidas o grauvacas con participación ígnea. El metamorfismo de las migmatitas tuvo lugar a 1.8 GPa y 790 °C, con retrogresión a 0.8 GPa y 650 °C. Las imágenes BSE muestran un zonado oscilatorio en gran parte de los Zr y en algunos casos recrecimientos homogéneos en Zr subredondeados.

Una vez desechados los análisis discordantes, los datos obtenidos indican tres máximos de edad en torno a ca. 470-480 Ma, 390 Ma y 360 Ma. La edad en torno a 470-480 Ma se interpreta como la edad del protolito, si bien en este caso parece ser ligeramente más joven que los valores publicados previamente para rocas del Complejo. La edad de en torno a 390 Ma correspondería a la del episodio de subducción que dio lugar al metamorfismo de alta presión. La edad de ca. 360 Ma corresponde a bordes de circones, principalmente de aquellos con núcleos de edades próximas a 390 Ma.

Los datos P-T apuntan hacia una rápida exhumación y emplazamiento en niveles estructurales mesocrustales con lo cual caben dos posibles explicaciones para el recrecimiento de estos circones: por cristalización de fundidos producidos durante un evento de fusión posterior al pico metamórfico o por recrecimiento a partir de la infiltración de fluidos durante la retrogresión. La ausencia de evidencias de infiltración de fluidos en la zona de estudio sugiere que la primera opción es más plausible. En cualquier caso, los circones recrecerían con posterioridad a la retrogresión en facies de las anfibolitas, datada en 375-380

Ma (Peucat et al., 1990), y relacionada con la exhumación de las unidades de alta presión.

#### CONCLUSIONES.

Los resultados obtenidos para los patrones analizados en las mismas condiciones que las muestras problema demuestran la validez del método implementado. El método presenta, no obstante, limitaciones para obtener edades en muestras pobres en U, Th y Pb, debido principalmente a la disminución de la sensibilidad que conlleva el ajuste de las condiciones de la ablación a fin de permitir el análisis de Zr en lámina delgada.

En el caso de los Zr estudiados en rocas de alta presión de Cabo Ortegal, las concentraciones de los analitos de interés no han supuesto un problema ya que eran más elevadas que las de los circones patrón utilizados normalmente. De hecho, la coherencia de los resultados obtenidos con la información disponible sobre la geología del Complejo avala la validez tanto de las técnicas analíticas como del tratamiento dado a los datos. Los nuevos datos apuntan además a un evento de fusión/cristalización durante la obducción del Complejo no reconocido previamente.

El desarrollo de esta técnica, junto con una adecuada corrección del Pb común, permitiría el análisis de otros minerales ricos en U, Th y Pb, como rutilos, titanitas y monacitas directamente sobre lámina delgada. Con ello se podrían resolver problemas de datación en muestras carentes de Zr.

#### AGRADECIMIENTOS.

A los SGIker de la UPV/EHU, proyectos CGL2008-01130/BTE (MEC), GIU09/61 (UPV/EHU), y beca AP2008-00746 del Programa de Formación del Profesorado Universitario (MEC).

#### REFERENCIAS.

Elhlou, S. Belousova, E., Griffin, W.L., Pearson, N.J., O'Reilly, S.Y. (2007): New Standard Reference Material for In-situ U-Pb Zircon Dating. *Agilent ICP-MS J.*, **32**, 4-5.  
 Peucat J.J., Bernard-Griffiths J., Gil Ibarguchi J.I., Dallmeyer R.D., Ménot R.P., Cornichet J. and Iglesias Ponce de León M. (1990): Geochemical and geochronological cross section of the deep variscan crust: the Cabo Ortegal high-pressure nappe (NW Spain). *Tectonophysics*, **177**, 263-292.