

Caracterización *In Situ* de Fosfatos (Apatito, Triplita-Zwieselita) Mediante Ablación Láser e ICP-MS

/ SONIA GARCÍA-DE-MADINABEITIA (1), M^a EUGENIA SÁNCHEZ-LORDA (2), ENCARNACIÓN RODA-ROBLES (2), ALFONSO PESQUERA- PÉREZ (2), JOSÉ-IGNACIO GIL-IBARGUCHI (2*)

(1) Servicio General de Geocronología y Geoquímica IsotópicaSGIker, Universidad del País Vasco UPV/EHU, España

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, UPV/EHU, España

INTRODUCCIÓN

La elaboración de rutinas micro-analíticas para el estudio de minerales *in situ*, esto es, a escala microscópica y sin perder información sobre relaciones texturales, constituye uno de los retos de la investigación en geoquímica mineral. En el Servicio SGIker de Geocronología y Geoquímica Isotópica de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) se trabaja en la puesta a punto de métodos de análisis de elementos traza en minerales sobre lámina delgada, soporte de fácil elaboración que aporta mayor información textural que las probetas metalográficas o los minerales separados. Este es el caso de los fosfatos, minerales objeto de creciente interés para la realización de estudios de petrogénesis y mineralogénesis en diferentes contextos geológicos.

El tipo de fosfato primario más frecuente en muchas rocas ígneas y metamórficas es el apatito en alguna de sus variantes $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F},\text{Cl},\text{Br})_2]$ por lo que, en una primera fase, se puso a punto un método de análisis multielemental (trazas, incluyendo REE) de este mineral. Posteriormente se optimizó el método para el estudio de fluorofosfatos de Fe-Mn de la serie triplita $(\text{Mn}^{2+},\text{Fe}^{2+},\text{Mg},\text{Ca})_2(\text{PO}_4)(\text{F},\text{OH})$ - zwieselita $(\text{Fe}^{2+},\text{Mn}^{2+})_2(\text{PO}_4)\text{F}$, minerales menos frecuentes y peor conocidos desde el punto de vista composicional, pero no por ello de menor interés geológico, en particular como potenciales indicadores de yacimientos de interés económico de Li y Sn.

METODOLOGÍA

Los apatitos se han analizado tanto en cristales individuales incluidos en diferentes matrices rocosas como en agregados policristalinos de yacimientos

de este mineral. Los fluorofosfatos de Fe-Mn corresponden a agregados policristalinos centimétricos de minerales no alterados, más ricos en Fe que en Mn (determinación por microsonda EMPA) por lo que se pueden clasificar como zwieselita.

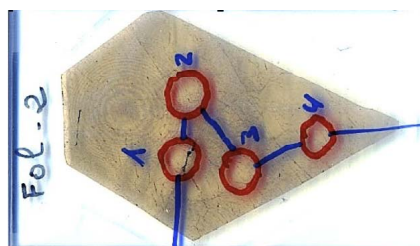


fig 1. Aspecto del agregado policristalino de zwieselita fresca en lámina delgada con los puntos seleccionados para el análisis.

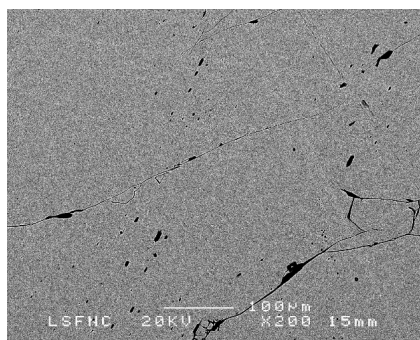


fig 2. Imagen de microscopio electrónico mediante electrones retrodispersados mostrando las áreas homogéneas de zwieselita utilizadas para el análisis

Para el estudio mediante ablación láser e ICP-MS se elaboraron secciones petrográficas pulidas de unas 80 µm de espesor (láminas 'gruesas') en el caso de la zwieselita y de 30 µm para el apatito.

Las muestras fueron estudiadas previamente mediante microscopía óptica y electrónica de barrido en modo de electrones retrodispersados (SEM-BSE) a fin de evaluar la homogeneidad

de los minerales y seleccionar las áreas más idóneas para el micro-análisis (zonas con menos inclusiones, alteraciones, etc.). La Fig. 1 muestra una lámina de un agregado policristalino de zwieselita con los puntos seleccionados para los análisis de este mineral. La Fig. 2 es una imagen SEM-BSE mostrando la homogeneidad de los cristales de zwieselita.

Para los análisis se utilizó un sistema de ablación láser Nd:YAG 213 nm de New Wave conectado a un espectrómetro de masas cuadrupolar con fuente de plasma (Q-ICP-MS) XSeries 2 de Thermo Fisher. El espectrómetro está equipado con antorcha apantallada, interfase Xt y sistema de control de flujo de gas para la dosificación del He como gas de transporte. Para mejorar la sensibilidad se ha utilizado una segunda bomba de vacío en la interfase del sistema. La celda de ablación es una SuperCell de New Wave modificada para la introducción simultánea de la lámina delgada y las probetas con patrones.

Previamente a cada sesión los parámetros instrumentales se optimizan mediante la ablación continua del patrón NIST-612 a fin de maximizar la señal de los isótopos de interés, obtener una relación de óxidos (ThO_2/Th) inferior al 1 % y controlar los procesos de fraccionación. Tanto para la calibración como para el control de los resultados se han empleado los vidrios NIST-612 y NIST-614. La utilización de estos vidrios silicatados como patrones no permite la cuantificación de componentes mayoritarios pero sí la de los elementos traza y tierras raras. Además, para el control de los resultados obtenidos en los apatitos se ha analizado repetidamente un apatito gema procedente de Cerro Mercado (Durango, México).

palabras clave: Ablación láser, ICP-MS, Fosfatos, Apatito, Zwieselita

key words: Quartz dike, Phosphates, Sulphides, Folgosoinho

Los apatitos se han analizado realizando: (i) muestreos puntuales con spots de 40 µm de diámetro, frecuencia de repetición del láser de 10 Hz y energía de ca. 5 J/cm², y (ii) muestreos lineales de ca. 60 µm de longitud, 30 µm de diámetro del spot, 10 Hz de frecuencia, ca. 5 J/cm² y velocidad de desplazamiento de 1 µm/seg; en este caso se produce la vaporización (ablación) de una superficie aproximada de 90x30 µm.

En cuanto a los fluorofosfatos de Fe-Mn, ha sido necesario trabajar en condiciones más energéticas: ca. 8 J/cm² y 100 Hz, y utilizar tamaños de punto de muestreo de hasta ca. 100 µm a fin de conseguir suficiente señal y aumentar el número de elementos analizados presentes en muy bajas concentraciones. La utilización de altas energías permite disponer de una mejor señal pero hace que los cráteres generados no sean perfectamente circulares observándose el desprendimiento de pequeñas esquirlas en los bordes (Fig. 3).



fig 3. Microfotografía de los cráteres de ca. 100 µm (barra de escala) de diámetro correspondientes al análisis de fluorofosfatos de Fe-Mn de Folgosinho.

Los datos se procesaron mediante el programa Iolite 2.15 (Paton et al., 2011) empleando el isótopo ⁴⁴Ca para la corrección de los resultados. En el caso de los apatitos se han considerado como valores reales de Ca los calculados a partir de la fórmula estequiométrica de este mineral (39.74%), mientras que los resultados para la zwieselita han sido corregidos utilizando Ca como estándar interno y considerando 0.96 % de CaO (determinación por microsonda).

RESULTADOS

El método ha sido aplicado con buenos resultados al estudio de apatitos procedentes de diversas áreas del Macizo Ibérico y se ha contrastado su validez mediante el análisis repetido de

apatitos magmáticos patrón relativamente ricos en REE procedentes de Cerro Mercado (Durango, México). La Fig. 4 muestra el patrón típico de los apatitos de Durango con fraccionación continua de REE y anomalía negativa de Eu. Los resultados para el apatito de Durango son totalmente comparables a los recopilados en la bibliografía (e.g., Trotter & Eggins, 2006).

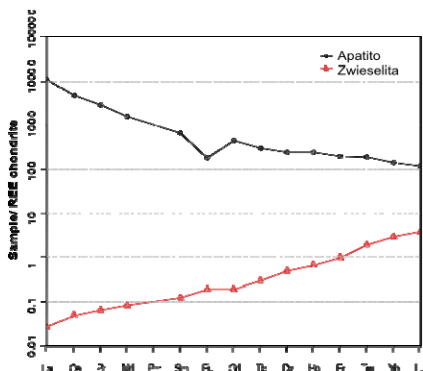


fig 4. Diagrama normalizado al contenido condritico de los contenidos en REE del apatito de Durango y la zwieselita de Folgosinho.

Para la zwieselita no hay datos de referencia. La Fig. 4 muestra los bajos contenidos en REE de la zwieselita presente en el dique de cuarzo de Folgosinho (Guarda, Portugal; cf. Garate-Olabe et al., este volumen, para información sobre marco geológico y otras características del dique) con un claro enriquecimiento en HREE frente a LREE y sin anomalía de Eu.

Para la evaluación de los resultados también se han analizado los patrones NIST siendo la recuperación entre el 95 y el 112 % en el caso del NIST-612 cuya concentración es de ca. 50 ppm para cada elemento.

CONCLUSIONES Y PROPUESTAS DE ACTUACIÓN

El método puesto a punto garantiza la obtención de resultados fiables para los análisis de la mayoría de elementos traza en fosfatos, esto es, aquellos elementos cuyas concentraciones se encuentran en el rango de varias ppm.

Sin embargo hay algunos elementos que requieren una optimización individualizada (mayores diámetros de spot, energía, etc.) dado que las concentraciones en las muestras estudiadas son muy reducidas y no pueden cuantificarse siguiendo los procedimientos estándar. De hecho, incluso tras la optimización del método,

algunos de los elementos analizados (Ni y Cu en ambos fosfatos; Nb, Ta, Hf en el apatito de Durango) presentan concentraciones inferiores a los límites de cuantificación de la técnica.

Entre las posibles líneas de actuación para resolver estos problemas se contempla en particular la adición de N₂ para mejorar la señal o bien el uso de la tecnología de celda de colisión (CCT) para optimizar el análisis de los elementos de transición. No obstante, esto último impediría el análisis en el mismo punto de las tierras raras (REE) y algunos metales (Li, Rb, Sr, Ba, Pb) por lo que sería únicamente de interés en casos específicos. También se ha constatado la existencia de desviaciones importantes en algunos casos para los análisis de elementos como Sr y Ba. No obstante, en estos casos no se descarta la presencia de impurezas en la muestra lo que pone de relieve la necesidad de trabajar con muestras lo menos alteradas posible y bien caracterizadas mediante microscopía óptica y electrónica.

Finalmente, la inexistencia de materiales de referencia de composición próxima a la de las muestras estudiadas también se considera un factor limitante aunque se trata de un aspecto con mayores implicaciones para el análisis conjunto de elementos mayores y traza.

El método descrito se ha aplicado tanto a la obtención de análisis puntuales como a la realización de barridos (rasters) para la determinación de zonaciones composicionales. Esta metodología complementa las ya disponibles para los análisis elementales de carbonatos, silicatos y fluoruros, así como para análisis isotópicos U-Pb en circón, rutilo, etc.

AGRADECIMIENTOS

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

REFERENCIAS

Paton, C., Hellstrom, J., Paul, B., Woodhead, J., Hergt, J. (2011): Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. *J. Anal. At. Spectrom.*, **26**, 2508-2518.
 Trotter, J.A. & Eggins, S.A. (2006): Chemical systematics of conodont apatite determined by laser ablation ICPMS. *Chemical Geology*, **233**, 196-216.