



Fernández-Turiel et al.

**Aplicación de la ablación por láser-ICP-MS a plagioclasas de la Faja
Milonítica Tipa, Sistema de Famatina, Argentina: Resultados preliminares**

Fernández-Turiel J.L.¹, Toselli A.J.², Saavedra J.³, Rossi J.N.², Medina
M.E.², López J.P.², Querol X.¹, López-Soler A.¹ y Cabañas M.

RESUMEN

Se ha puesto a punto un método rápido para la determinación de elementos trazas (Li, Be, B, Ti, Mn, Fe, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Cd, In, Cs, Ba, elementos del grupo de las Tierras Raras, W, Tl y Pb) en feldespatos mediante la ablación por láser y subsecuente análisis por espectrometría de masa con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). El método se ha optimizado sobre muestras procedentes de la Faja Milonítica Tipa (Sistema de Famatina, Provincia de La Rioja, Argentina). Los resultados preliminares muestran la adecuación de la técnica empleada al problema analítico planteado, tanto por lo que se refiere a resolución espacial como a sensibilidad, con límites de detección sub-ppm que permiten determinar sin problemas incluso las concentraciones de los elementos del grupo de las tierras raras pesadas. Los resultados analíticos obtenidos constatan la heterogeneidad de los megacristales de la Faja Milonítica Tipa, así como las diferencias existentes entre los distintos cristales de feldespato estudiados.

INTRODUCCION

El análisis directo de materiales geológicos generalmente se realiza mediante análisis instrumental por activación neutrónica y espectrometría de fluorescencia de rayos X, en el caso

de que se desee determinar la composición global (elementos mayores y trazas) de la muestra, y mediante microsonda electrónica equipada con sistemas EDX, si se trata de realizar determinaciones puntuales (elementos mayores o trazas con relativamente altas concentraciones). La necesidad de disponer de información sobre elementos traza en análisis puntuales de minerales se ha hecho cada vez más indispensable, pues es la vía más adecuada de abordar numerosas problemáticas geoquímicas, petrológicas y mineralógicas, y consecuentemente ha llevado a la búsqueda de nuevos sistemas analíticos capaces de resolver esta problemática analítica.

Prácticamente desde sus comienzos, la espectrometría de masa con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) ha sido utilizada con gran éxito en el análisis de elementos trazas en materiales geológicos, especialmente por sus prestaciones multielementales, simplicidad espectral, excelentes límites de detección y versatilidad en cuanto a los sistemas de introducción de muestra. Inicialmente estos sistemas utilizaban muestras líquidas, pero posteriormente se complementaron con sistemas para el análisis directo de sólidos. Uno de tales sistemas es la ablación por láser, que permite analizar de forma puntual las muestras sin ninguna preparación previa ([1] y [2]).

(1) CSIC-Instituto de Ciencias de la Tierra J. Almera, C/ Martí i Franqués s/n, 08028 Barcelona, España. (2) Univ. Nac. Tucumán, Fac. C. Nat., C/ Miguel Lillo, 205, 4000 S.M. Tucumán, Argentina. (3) CSIC-IRNA, Aptdo. 257, Salamanca, España.

En el presente trabajo se utiliza esta técnica para el estudio de feldespatos de una faja milonítica granítica, con el objetivo de evaluar las posibles modificaciones que sobre el quimismo de tales minerales se pueden producir en un contexto tectónico de tal tipo.

CONTEXTO GEOLOGICO

El estudio del Sistema de Famatina como terrane permitió su caracterización como arco magmático, en base a las características petrográficas y geoquímicas de las rocas magmáticas paleozoicas que lo forman.

Al oriente del Sistema de Famatina, a lo largo de más de 150 km, desde la Sierra de Fiambalá en el norte, pasando por las sierras de Copacabana, Paimán y Velasco (en el sur) se reconocen afloramientos de rocas granitoides intensamente afectadas por un proceso tectónico-deformativo, con dirección NNW, que se denomina Faja Milonítica Tipa ([3]), y que podría estar indicando tanto líneas de transcurrancia como fallas inversas o sobrecojimientos.

La Quebrada de Capayán es uno de los afloramientos de la Sierra de Paimán, destacable por su excelencia y accesibilidad, donde se identifican tipos petrográficos correspondientes a diferentes protolitos granitoides. Los tipos σ y δ de porfiroclastos son notables en las facies porfiroides, donde los fenocristales de microclino y plagioclasa muestran las mencionadas texturas, consecuencia de una marcada cataclasis y recristalización.

Las milonitas están caracterizadas por ocelos y bandas de flujo formadas predominantemente a partir de granito, bajo un régimen cuasi-plástico, que han dado lugar a la génesis de gneisses miloníticos, esquistos miloníticos y protomilonitas. Caracteres similares se observan en la Sierra de Copacabana, que en general hacen pensar en fenómenos acontecidos a temperaturas superiores a 350 °C y profundidades de 10 a 15 km. Es destacable el hecho de que la foliación de las milonitas es en términos generales coincidente con el sentido de la faja.

Petrográficamente, las plagioclasas muestran formas redondeadas, así como maclas curvadas y esfumadas, con su mayor elongación paralela a las bandas de deformación. Los feldespatos potásicos carecen prácticamente de perfitas y son sumamente homogéneos, a excepción de variaciones texturales determinadas por el desarrollo del maclado. Es común el desarrollo de mirmequitas en el contacto con plagioclasas.

METODOLOGIA

Las muestras que se analizan se preparan con un simple corte para obtener una superficie plana para la ablación (no es imprescindible esta característica). El fragmento resultante se utiliza para la realización de una lámina delgada petrográfica y el resto de la roca para el análisis.

Los análisis químicos se realizaron en un equipo FISIONS PlasmaQuad PQ 2+, equipado con un sistema de ablación por láser FISIONS LaserLab. Las condiciones operativas del equipo de ICP-MS fueron: potencia RF, 1350 W; flujo del argón del plasma, 14.0 L min⁻¹; flujo del gas auxiliar, 1.0 L min⁻¹; flujo del gas portador, 1.20 L min⁻¹. La ablación se realizó en modo Q-switch con un láser del tipo Nd:YAG, con longitud de onda de 1064 nm y operando a 850 V.

Las condiciones operativas fueron optimizadas usando el pico del isótopo ¹³⁹La del material de referencia SRM 612 (vidrio silicatado). Los elementos mayores (Si, Al, Na, K y Ca) se determinaron en el modo *peak jump*, mientras que los elementos traza (Li, Be, B, Ti, Mn, Fe, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Cd, In, Cs, Ba, elementos del grupo de las tierras raras, W, Tl y Pb) lo fueron por *scanning* (modo DUAL). La estrategia de la calibración se basó en la elección del isótopo ⁴⁴Ca como standard interno, asumiendo su concentración media obtenida semicuantitativamente, y procediendo al cálculo cuantitativo en base a su estequiometría en el mineral. Para los elementos trazas se usó asimismo el isótopo ⁴⁴Ca como standard interno. De esta forma se corrigen las variaciones introducidas por las diferencias en la cantidad del material arrancado en la ablación.

La muestra seleccionada para la optimización del método presenta un cristal de plagioclasa de 2x1 cm elongado en la dirección textural general y otros menores dispuestos siguiendo las bandas de deformación. Se han realizado seis ablaciones transversalmente al cristal mayor y otras tres sobre otros tantos cristales menores.

RESULTADOS Y DISCUSION

Utilizando la muestra y las condiciones de ablación descritas se han obtenido cráteres de aproximadamente 300 μm de diámetro, arrancando suficiente cantidad de muestra para alcanzar los límites de detección sub-ppm requeridos, de forma que se han podido determinar tanto los elementos mayores como los trazas. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Los elementos estudiados muestran distribuciones perfectamente coherentes con su comportamiento petrogenético. Así, Rb, Ge, Y y las Tierras Raras muestran un comportamiento paralelo con valores más elevados en el centro de la transversal del megacristal analizado. Otros comportamientos paralelos se observan entre: a) Sr, Ba y W; b) Pb, Zn, Ga y B; c) Li, Cs y Tl; y d) In y Cd.

La metodología analítica utilizada permite asimismo estudiar adecuadamente el comportamiento de los elementos del grupo de las Tierras Raras, muchos de ellos presentes en concentraciones inferiores a 1 ppm. En la transversal sobre el megacristal de plagioclasa puede observarse como, a pesar de las diferencias en contenidos de punto a punto analizado, las tendencias son paralelas (Fig. 1). Asimismo, la anomalía positiva que muestra el Eu queda perfectamente reflejada.

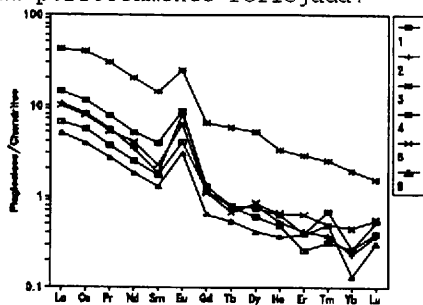


Fig. 1. Tendencias de los elementos del grupo de las tierras raras normalizadas sobre la composición condritica. 1-6, misma leyenda que en la Tabla 1.

Los resultados aquí presentados únicamente permiten constatar que el método analítico es adecuado para el estudio de los elementos de interés, impidiendo su parcialidad inferir

interpretaciones concluyentes sobre el papel que desempeñan los fenómenos metasomáticos tardi-magmáticos y los asociados a la etapa de milonitización que ha afectado a los granitos de la Faja Milonítica Tipa, sin embargo, si ponen de manifiesto la heterogeneidad de los megacristales, así como la existencia de diferencias notables en la concentración de ciertos elementos si se comparan los citados megacristales y otros cristales de menor tamaño. Por ejemplo, se observa que los cristales pequeños tienen en general más Li y menos Sr, Pb, Zn, Ga y B.

CONCLUSIONES

Este estudio preliminar ha constatado la efectividad de la determinación cuantitativa rápida de elementos mayores y trazas en feldespatos mediante ablación por láser-ICP-MS, probando así su complementariedad con otras técnicas para el estudio geoquímico puntual de minerales y abriendo grandes perspectivas especialmente en la aplicación de la geoquímica de elementos trazas de minerales simples a la resolución de problemas petrogenéticos (véase por ejemplo el estudio de Jenner et al. [4]).

REFERENCIAS

- [1] Jackson, S.E., Longrich H.P., Dunning G.R., y Fryer, B.J., 1992. The application of laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ trace element determinations in minerals. *Canad. Min.*, 30: 1049-1064.
- [2] Chenery, S. and Cook, J., 1993. Determination of rare earth elements in single mineral grains by laser ablation microprobe inductively coupled plasma mass spectrometry - Preliminary study. *J. Anal. At. Spectrom.*, 8: 299-303.
- [3] López, J.P. y Toselli A.J., 1993. La faja Milonítica TIPA: Faldeo oriental del Sistema de Famatina, Argentina. XII Congreso Geológico Argentino, Actas, III: 39-42. Mendoza.
- [4] Jenner, G.A., Foley, S.F., Jackson, S.E., Green, T.H., Fryer, B.J., y Longrich H.P., 1994. Determination of partition coefficients for trace elements in high pressure-temperature experimental run products by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS). *Geochem. Cosmochem. Acta*, 58: 5099-5103.

Tabla 1. Análisis de plagioclasas de la Faja Milonítica Tipa (Sistema de Famatina, Argentina) mediante LAM-ICP-MS. Los análisis 1 a 6 corresponden a un corte transversal sobre un fenocristal y los 7, 8 y 9 a cristales individuales milimétricos. Concentraciones expresadas en $\mu\text{g g}^{-1}$.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Li	13.53	6.04	12.96	4.07	6.86	4.24	20.35	9.85	16.86
Be	0.58	0.40	0.60	0.57	0.50	0.67	0.28	0.43	0.37
B	31.00	16.92	15.18	14.64	16.54	13.58	12.08	11.34	10.30
Ti	71.30	35.23	40.31	27.56	34.12	19.77	16.83	16.09	14.38
Mn	24.53	17.10	91.59	11.36	17.38	7.70	11.75	7.94	11.13
Fe	355.31	191.51	1017.70	139.09	265.23	60.10	66.87	122.65	89.40
Zn	3.53	2.19	2.17	1.71	2.03	1.51	1.20	1.57	1.34
Ga	9.16	7.50	6.91	5.65	6.48	5.57	5.00	4.44	3.43
Ge	2.21	1.42	3.58	1.19	1.12	0.92	0.98	1.10	0.93
Rb	6.72	3.86	15.84	2.95	3.72	2.17	8.38	3.24	5.48
Sr	40.46	42.30	34.24	28.84	29.10	19.95	19.70	16.88	18.83
Y	0.71	0.51	5.03	0.41	0.59	0.22	0.23	0.62	0.39
Cd	0.45	0.22	0.11	0.13	0.18	0.14	0.09	0.13	0.13
Cd	0.18	0.14	0.14	0.17	0.11	0.12	0.08	0.11	0.05
In	0.05	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Cs	0.46	0.37	0.61	0.24	0.56	0.32	0.56	0.22	0.30
Ba	14.56	24.38	21.48	6.07	11.12	4.26	8.21	3.63	4.90
La	4.90	3.58	14.11	2.22	3.33	1.68	1.64	2.59	2.13
Ce	10.40	7.44	35.98	4.99	7.02	3.44	3.30	5.69	4.76
Pr	0.93	0.67	3.62	0.44	0.62	0.32	0.30	0.60	0.42
Nd	3.20	2.13	12.71	1.57	2.49	1.14	0.98	2.38	1.43
Sm	0.74	0.35	2.73	0.33	0.42	0.25	0.26	0.39	0.43
Eu	0.62	0.57	1.78	0.29	0.45	0.21	0.20	0.21	0.40
Gd	0.33	0.34	1.64	0.30	0.28	0.17	0.15	0.34	0.24
Tb	0.04	0.04	0.26	0.04	0.03	0.03	0.01	0.05	0.03
Dy	0.22	0.25	1.53	0.18	0.25	0.12	0.09	0.30	0.11
Ho	0.05	0.04	0.25	0.04	0.05	0.03	0.01	0.04	0.03
Er	0.08	0.08	0.56	0.05	0.13	0.08	0.05	0.10	0.08
Tm	0.02	0.01	0.08	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01
Yb	0.06	0.05	0.42	0.06	0.10	0.03	0.02	0.10	0.05
Lu	0.02	0.01	0.05	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01
W	0.35	0.93	0.50	0.21	0.25	0.18	0.18	0.13	0.24
Tl	0.08	0.08	0.11	0.06	0.08	0.05	0.07	0.06	0.09
Pb	5.13	4.19	3.78	3.65	4.75	3.11	2.55	1.59	1.76