CAPÍTULO II

DESCRIPCIÓN DE TÉCNICAS ANALÍTICAS

En este capítulo se hace una descripción detallada de las técnicas analíticas utilizadas para la caracterización geoquímica e isotópica de las muestras de lava recolectadas en campo. Para obtener los resultados se desarrollaron los siguientes pasos: 1) obtención de muestra sin alteración o poco alteradas en afloramiento, 2) elaboración de láminas delgadas 3) trituración y pulverización de muestras, 4) determinación de concentraciones de los elementos mayores y algunos traza por medio de Fluorescencia de Rayos-X (FRX), 5) determinación de concentración de los elementos de tierras raras por medio de ICP-MS y 6) determinación de relaciones isotópicas de Sr y Nd por medio de espectrometría de masas. En seguida se hace una síntesis de cada uno de los pasos nombrados con anterioridad, algunos de los cuales se realizaron de acuerdo al manual interno de procedimientos del Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica, LUGIS (2010) (http://www.geofísica.unam.mx/infra/lugis).

2.1 Obtención de muestras de afloramiento

En las salidas de trabajo de campo se efectuó la descripción e identificación de las unidades de roca para cada afloramiento. Las descripciones obtenidas se vaciaron en cartas topográficas impresas en papel, pero también en formato digital. Para esto último, se utilizaron los programas Global Mapper 7 y Surfer 8 para la ubicación exacta de las muestras, por medio de las coordenadas geográficas, obtenidas por GPS. Con los datos y programas anteriores, se elaboraron modelos digitales de elevación, y posteriormente se trasladaron a un programa de dibujo (CorelDraw) con el fin de poner leyendas y colores de representación.

Las muestras que se tomaron para los estudios geoquímicos e isotópicos correspondieron a flujos de lava, fragmentos de bombas volcánicas densas, muestras de depósitos piroclásticos consolidados y escasamente de escorias volcánicas. Las muestras que se

seleccionaron presentaban un bajo grado de alteración, y prácticamente nada de materia orgánica. También se evitó tomar muestras de roca sobre arroyos o cauces de ríos, ya que éstas podrían absorber Sr, el cual es muy abundante en el agua.

2.2 Elaboración de láminas delgadas

De las 45 muestras de rocas y materiales piroclásticos, tomadas en las jornadas de trabajo de campo, se solicitó la elaboración de 42 láminas delgadas a la empresa privada "El Piroxeno". Para la descripción petrográfica de las láminas se utilizó un microscopio petrográfico Olympus BX60 perteneciente al Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS). Las descripciones petrográficas consistieron en la identificación de minerales, texturas, alteraciones y clasificación petrográfica. Con los resultados petrográficos obtenidos, se efectuó una selección de muestras con escasa alteración, para efectuar los análisis geoquímicos e isotópicos.

2.3 Trituración y pulverización de muestras

Las muestras seleccionadas para los análisis geoquímicos e isotópicos fueron tratadas mecánicamente. Este tratamiento consistió en lo siguiente: con el fin de eliminar al 100% los rastros de roca alterada y materia orgánica, presentes en las muestras, éstas se descostraron y partieron manualmente en pequeños fragmentos de no más de 2 cm de diámetro. Se evitó al máximo, el contacto con cualquier superficie que pudiera contaminarlas y así mismo, se evitó el intercambio de polvo o pequeñas esquirlas entre las diferentes muestras lo cual alteraría los estudios geoquímicos e isotópicos posteriores.

Una vez terminado el procedimiento anterior, la roca fragmentada debe lavarse con un cepillo de cerdas de plástico y agua-milli-Q o desionizada, para posteriormente dejar secar a temperatura ambiente por 36 horas en un área protegida para evitar su contaminación. Se debe verificar que las muestras estén totalmente secas, de lo contrario la molienda será ineficiente. El taller de molienda debe limpiarse previamente para evitar la contaminación de la muestra.

La pulverización de las muestras se efectuó en un mortero con anillos de acero marca Rockwell (Figura 2.1). Al iniciar la pulverización, el equipo debe "contaminarse" con una

pequeña porción de la muestra que se quiere analizar, con el objetivo de sustituir posibles partículas de roca triturada con anterioridad y así evitar la contaminación de la muestra final. Se colocan los fragmentos de la muestra en el mortero de anillos durante un tiempo de 60 a 50 segundos o hasta obtener un polvo con textura de talco (tamaño de partícula < 75 micras). Como se puede ver, el tiempo de pulverización es muy corto y fácil, y la contaminación de la muestra es baja, sin embargo, la única desventaja es la limpieza del equipo, la cual es muy laboriosa y tediosa.

Figura 2.1. Mortero de anillos marca Rockwell.

Cuarteo y homogeneizado de las muestras pulverizadas

El cuarteo y homogenización permite obtener micro–muestras o alícuotas representativas de la muestra original. El cuarteo se realiza después de obtener una muestra pulverizada con el mortero de anillos de acero. La metodología utilizada para realizar este proceso fue la siguiente y se muestra en la Figura 2.2.

i) Limpieza del equipo y mesas de trabajo, al inicio y cada vez que se hace el cuarteo de una muestra diferente.

ii) La muestra pulverizada se vacía en hojas blancas limpias y mezcla la muestra varias veces con una espátula hasta tener una mezcla homogénea.

iii) La mezcla homogénea se fragmenta en 4 partes iguales y se toma una parte que se revuelve nuevamente para después tomar una muestra significativa de todo el polvo.

iv) La pequeña muestra mezclada se vacía poco a poco en una bolsa encerada marcada previamente con la clave de la muestra y después se pone en la báscula hasta pesar 10 gr. de muestra. Esta muestra se utilizará para la determinación de las concentraciones de elementos mayores y traza por medio de Fluorescencia de Rayos X.

v) Otra parte de la misma muestra se pone en 2 frascos diferentes, marcados con la clave de la muestra, y sobre la báscula se pesa una cantidad de entre 0.110 y 0.120 gr para cada uno. Una de estas muestras se utiliza para análisis isotópicos, mientras que la otra se usa para la determinación de las tierras raras por ICP-MS.

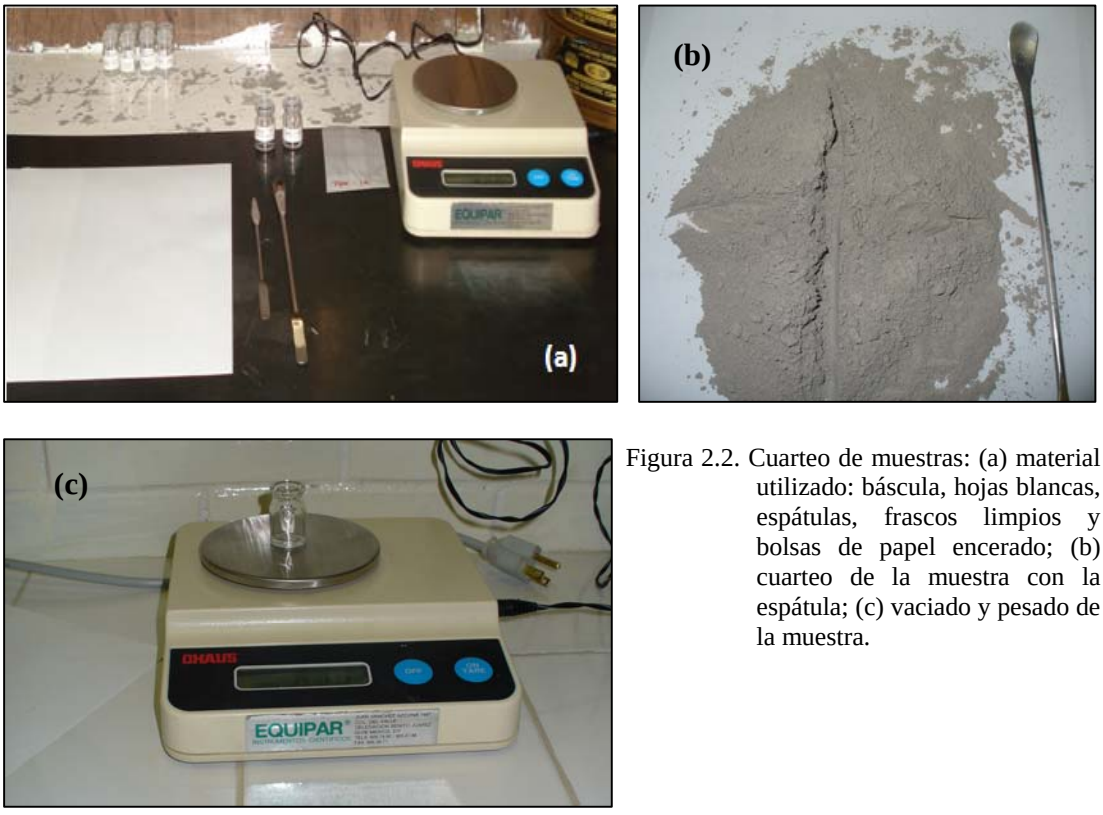


Figura 2.2. Cuarteo de muestras: (a) material utilizado: báscula, hojas blancas, espátulas, frascos limpios y bolsas de papel encerado; (b) cuarteo de la muestra con la espátula; (c) vaciado y pesado de la muestra.

2.4 Determinación de concentraciones de elementos mayores y algunos traza por medio de Fluorescencia de Rayos X

El análisis por el método de Fluorescencia de Rayos X es una técnica multi-elemental aplicada en estudios de geoquímica. Esta técnica es utilizada para la determinación de concentraciones de elementos mayores y algunos traza. De las muestras obtenidas en campo se seleccionaron 31 de ellas para someterlas a este método. Los análisis se hicieron con el equipo de Fluorescencia de Rayos X del Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS), Instituto de Geología, el cual mide concentraciones de elementos mayores (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O y P_2O_5) y traza (Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Nb, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Th y Pb). Este método es capaz de medir concentraciones en % en peso y en partes por millón (ppm). Es una técnica muy eficiente ya que proporciona mediciones en corto tiempo y sumamente precisas, aunque no es capaz de hacer mediciones con átomos cuyo número atómico sea menor al Na.

La técnica se basa en la medición e interpretación de la fluorescencia emitida por un material cuando se hace incidir en este un haz de rayos x. Esta técnica analítica se aplica a diferentes muestras sólidas inorgánicas, tales como rocas, minerales, fragmentos de arcilla, sedimentos, huesos, etc. Uno de los requisitos para el análisis es que debe haber estándares de lo que se quiere analizar. Previo al análisis, se realiza una apropiada calibración instrumental, de acuerdo a la composición de la muestra, para determinar la densidad de emisión de los rayos. Se emiten rayos X que pasan por un filtro de haz primario y después pasan por la muestra, de tal manera que excita la muestra con rayos X.

En el Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del Instituto de Geología, se cuenta con espectrómetro secuencial de rayos X, SRS 3000 marca SIEMENS, equipado con tubo de rodio y ventana de berilio de 125 micras, utilizado en la determinación de elementos mayores y elementos traza. Los errores estimados en las determinaciones son menores a 1% en elementos mayores y menores a 4% en elementos traza. En todos los casos, las curvas de calibración han sido estándares emitidos por instituciones de reconocido prestigio internacional (Figura 2.3).

Preparación de muestra para su análisis por Fluorescencia de Rayos X

El análisis de elementos mayores, se realiza en muestras fundidas (perlas). Las perlas son preparadas mezclando 1 g de muestra en polvo con 9 g de mezcla de fundente $Li_2B_4O_7$-$LiBO_2$ (50:50% en peso). La mezcla es vaciada a un crisol de Pt/5%Au y calentado a ca.1100°C en un hornillo equipado con quemadores Fisher y moldes para la preparación simultanea de 3 perlas (Fluxy Claisse). Previo al calentamiento se agregan 2 gotas de LiBr en solución acuosa con una concentración de 250g/L. La solución de LiBr actúa como agente no-mojante, favoreciendo que la perla se despegue del molde durante el proceso de enfriado (Figura 2.4).

Figura 2.3. Espectrómetro secuencial de Fluorescencia de Rayos X SIEMENS SRS 3000 del LUGIS del Instituto de Geología de la UNAM.

Como complemento del análisis de elementos mayores, se requiere determinar la pérdida por calcinación (PXC), lo cual se hace calentando a 1000°C por una hora, un gramo de muestra en "base seca", en un crisol de porcelana y dejando enfriar lentamente hasta temperatura ambiente para obtener el peso calcinado. El cálculo de la pérdida por calcinación (PXC) se determina de la siguiente forma: (%) PXC = (peso seco - peso calcinado) x 100.

El análisis de elementos traza se realiza en muestras prensadas (Figura 2.5), las cuales se preparan mezclando profusamente 4.5 g de polvo finamente molido (tamaño de partícula <74 micras), con 0.5 g de cera-C (Hoechst) como agente aglutinante. La mezcla es prensada a 20 toneladas, con una presión sostenida durante 30 segundos. El dispositivo utilizado es una prensa Graseby/Specac y un dado con diámetro de 4 cm. El dado está equipado con un mecanismo para evacuar el gas presente, se evita así irregularidades en la superficie de las tabletas. En series de 10 muestras, se prepara un duplicado, con el fin de verificar que se repitan las condiciones en la preparación.

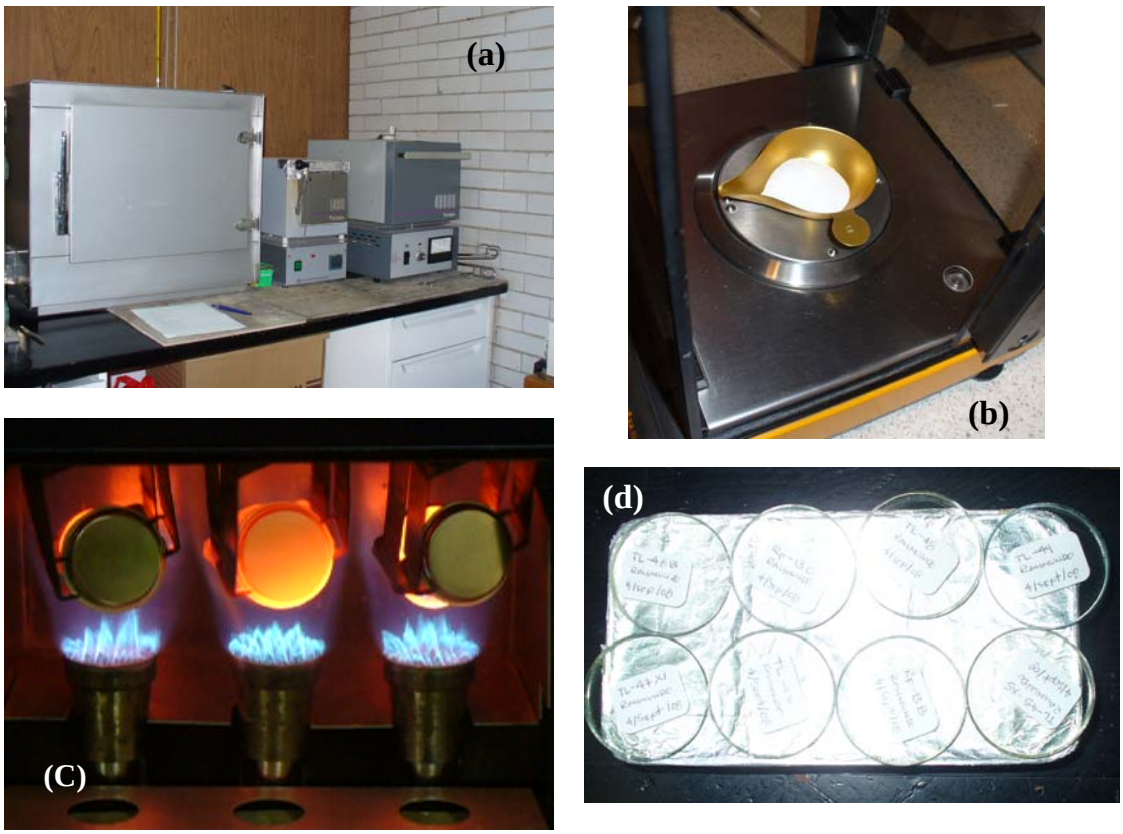


Figura 2.4. Preparación de perlas para el análisis de elementos mayores: (a) Horno donde se calcina la muestra; (b) Pesado de la muestra con la mezcla fundente; (c) vaciado de la muestra en el crisol de Pt/Au y (d) Perlas terminadas y etiquetadas.

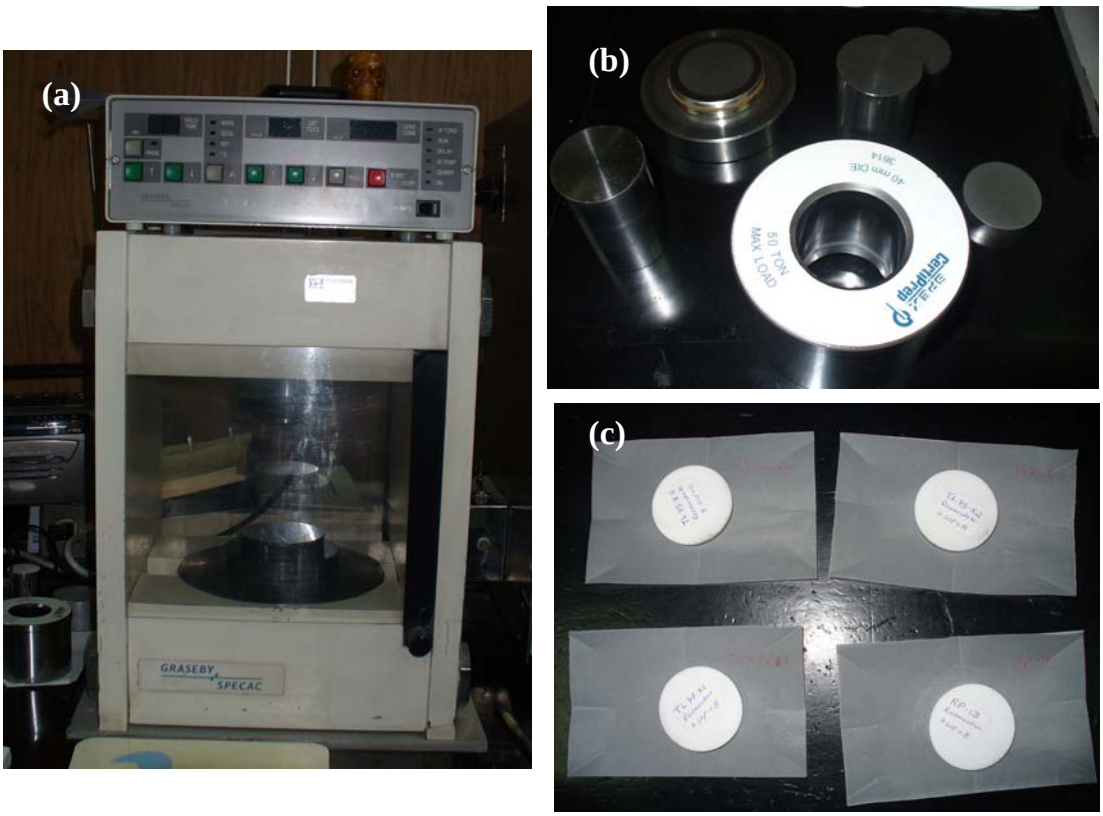


Figura 2.5. Procedimiento de la preparación de tabletas para el análisis de elementos traza en FRX: (a) Equipo utilizado para prensar la muestra. (b) cilindro y pistones utilizados para el prensado de la muestra, (c) muestra prensada.

2.5 Determinación de concentración de los Elementos de Tierras Raras por medio de ICP-MS

Los análisis de Tierras Raras se realizaron en el Laboratorio de Espectrometría de Masas y Cuarto Ultralimpio del Centro de Geociencias, UNAM, Campus Juriquilla, Querétaro. Se analizaron 18 muestras obtenidas en campo. El equipo utilizado fue un ICP-MS Termo Series-Xii equipado con una celda de colisión/reacción.

La técnica ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo) ha tenido un gran auge a últimas fechas, ya que ha sido observado su desempeño en la detección multielemental. Este es un método analítico con la capacidad de obtener en un análisis la totalidad de los elementos químicos de la tabla periódica con límites de detección de 0.005-1 ppb y una precisión excelente. Debido a la alta sensibilidad, es adecuada para el

análisis de elementos traza que se encuentran en concentraciones menores de 0.01% en peso.

Las muestras fueron pesadas en una microbalanza de alta precisión, el peso de las muestras debe estar entre 0.04950 y 0.05050 g. Ya que la reducción de los datos analíticos está calibrada con respecto al peso, el peso obtenido debe anotarse. Después se saca el vial con la muestra ya pesada y se le agregan dos gotas de agua desionizada para evitar dispersar la muestra. El vial se tapa y se etiqueta, para continuar el proceso con el resto de las muestras.

Para la digestión de las muestras con ácidos se utilizó una campana de extracción con flujo laminar construida en propileno, que se encuentra dentro del cuarto ultralimpio. Se digirieron las 18 muestras con 1 ml de HF (ácido flourhídrico) concentrado, más 0.5 ml de 8M HNO_3 (ácido nítrico al ~50%); después, todos los viales se ponen en una parrilla de calentamiento a ~ 100°C durante una noche. Al día siguiente, se destapan los viales y se recolectan con el mayor cuidado las gotas que queden adheridas a las paredes con la ayuda de una pipeta, con el fin de no perder muestra. Se dejan evaporar los ácidos a ~ 100°C hasta formar una pasta amarilla, después se añaden 2 ml de HNO_3 8M y 2 ml de agua ultra pura, se tapan los viales y se dejan el resto del día en la placa de calentamiento a ~100°C.

Solución estándar y dilución de las muestras. Se añade la solución estándar de preparación interna (por sus siglas en inglés, Internal Standard Solution, ISS) a cada muestra, estándar y blanco después de la digestión con ácidos. Para preparar 4 litros de ISS que servirán para aforar cada una de las muestras hasta 100 ml; se necesitan 3 949 ml de agua desionizada, 50 ml de HNO_3, 400 µl de solución de Bi. Dicha solución debe prepararse un día antes de utilizarse para que pueda homogenizarse. Las muestras se diluyen a 1:2000 con la ISS para dar concentraciones adecuadas dentro de los límites de detección del instrumento y para obtener la señal necesaria con el fin de adquirir datos de alta precisión (Mori, 2007). Antes de transferir el contenido de cada vial a botellas de plástico limpias (125 ml), cada una de ellas debe de ser pesada en la microbalanza. Posteriormente se abren cada uno de los viales y se recogen con una pipeta las gotitas de las paredes y la tapa, se introduce el líquido de cada muestra en las botellas y se enjuaga cada vial con 1 ml de agua ultrapura, para después vaciarse en la botella. Prosiguió el uso del 8 ISS, llenando hasta 100 ml cada botella con la solución de las muestras, luego se afora en la microbalanza hasta llegar a los 100 ml de

cada una de las botellas, se tapan y se agitan repetidamente para homogenizar la solución. Terminado esto se hace la reducción y calibración de los datos con los estándares ya mencionados y dos blancos. Las muestras y los estándares internacionales se analizan dos veces por ICP-MS y los dos blancos se analizan entre 6 y 8 veces.

2.6 Determinación de relaciones isotópicas de Sr y Nd por medio de espectrometría de masas

La medición de relaciones isotópicas de $^{87}Sr/^{86}Sr$ y $^{143}Nd/^{144}Nd$ de 10 lavas del campo volcánico CVST-SCT se realizaron en el LUGIS del Instituto de Geofísica de la UNAM. Todos los procesos se realizaron de acuerdo al manual de Química Ultrapura del LUGIS (LUGIS, 2000). Cada uno de los pasos a seguir durante la preparación de la química isotópica debe realizarse dentro del laboratorio de química ultrapura que cuenta con cuartos limpios y filtros especiales para mantener el aire con la más alta pureza posible. Primer paso: las muestras se colocan en botes o bombas de digestión de 15 ml y se pesan alrededor de 100 mg en balanzas de 5 dígitos. Una vez pesadas, se les agrega de 5 a 7 ml de ácido fluorhídrico (HF) al 40%. Se tapan y dejan en parrillas de digestión para después calentarse a temperaturas de entre 80 y 90ºC de manera constante durante 2 a 3 días, hasta disolver toda la muestra. En el siguiente paso, las bombas se destapan y se dejan evaporar para liberar la sílice en forma de fluoruros hasta que quede una pasta compuesta por un residuo de varios fluoruros (CaF, NaF, RbF, etc.). Para eliminar el flúor (F) se humedecen las muestras con 3 gotas de ácido perclórico ($HClO_4$) al 70% y 3 gotas de agua desionizada (MQ) y se dejan evaporar dentro de las parrillas de digestión a la misma temperatura, hasta obtener un residuo compuesto de cloratos. El uso del ácido perclórico también ayuda a eliminar el grafito que puedan contener las muestras. Una vez seca la muestra, se le agregan de 5 a 7 ml de ácido clorhídrico (HCl) 6N y se deja reposar de 1 a 2 horas. Se calienta la solución hasta lograr la evaporación total, lo que deja un residuo compuesto nuevamente por cloruros. A este residuo se le agregan 15 ml de ácido clorhídrico 2N, se deja reposar y posteriormente se calienta muy ligeramente hasta lograr una solución homogénea. Se evapora nuevamente el HCl hasta la sequedad total para que se siga con la separación de elementos requeridos: Sr y Nd.

El siguiente paso es la separación de elementos. Este paso es el más importante para los análisis isotópicos, ya que la presencia de otro elemento puede interferir y alterar los análisis. Por citar un ejemplo, la presencia de calcio durante las mediciones de estroncio y rubidio reduce la intensidad de la señal registrada, por lo que se debe reducir lo más posible la cantidad de calcio en la muestra. El isótopo de ^{87}Rb interfiere con la señal de ^{87}Sr y como consecuencia las proporciones isotópicas medidas de estroncio deben llevar una corrección por la interferencia de rubidio. Por lo tanto, debe de tratarse de mantener el contenido de rubidio al mínimo. Para el samario y el neodimio interfieren los isótopos con masas 144, 148 y 150, así como los isótopos ^{142}Ce y ^{142}Nd, por lo que también es importante una buena separación de los mismos.

La separación de elementos se lleva a cabo en dos etapas. En la primera etapa se separan el estroncio (Sr) y las Tierras Raras, y en la segunda se separan el samario (Sm) y el neodimio (Nd). La separación se lleva a cabo en columnas de intercambio iónico. Las columnas usadas para la separación de rubidio, estroncio y Tierras Raras, son de cuarzo, de 17.5 cm de alto, un radio interior de 0.9 cm y 16 cm de altura, rellenas de resina catiónica DOWEX 50W12 (mesh 200-400). La separación de los elementos se logra a partir de una combinación de volumen, tipo y normalidad del ácido usado, que a su vez es el resultado de repetidas calibraciones de las columnas y de la precisa valoración (±1%) de los ácidos. En la Tabla 2.1 se describe el protocolo de laboratorio para la separación de los elementos en las columnas de intercambio iónico. Las soluciones recuperadas con los respectivos elementos, se ponen a secar bajo luz infrarroja hasta poder verterlas en vasos de 2 ml; se calientan nuevamente y se llevan a la sequedad total. De esta manera, las muestras de Sr quedan listas para ser cargadas en los filamentos del espectrómetro de masas. La solución que contiene las Tierras Raras pasa por otro proceso de separación realizado también en columnas de intercambio iónico, pero de dimensiones menores: un radio interior de 0.4 cm y 7 cm de altura con relleno de teflón (resina). La separación de las muestras, las columnas y su limpieza es similar para todas las Tierras Raras, pero en este caso solamente se separó el Nd. La separación de neodimio se llevó a cabo de acuerdo las instrucciones mostradas en la Tabla 2.2.

Al igual que para el Sr, las soluciones recuperadas con el Nd se ponen a secar bajo luz infrarroja, hasta poderse verter en vasos de 2 ml y alcanzar la sequedad total. Así, quedan listas para ser cargadas sobre los filamentos del espectrómetro de masas. El procedimiento generalizado de separación de elementos se muestra en la Figura 2.6.

Tabla 2.1. Procedimiento para la separación de Sr y Tierras Raras (REE).

Preparación de muestras:	Disolución de la muestra en 1.5 ml de 2N HCl y centrifugar durante 30 min.
Preparación de columnas:	Acondicionar la resina con 30 ml 2N HCl Sacar la muestra con una pipeta fina, colocar directo a la resina y dejar asentar. Pipetear 4 veces con 1 ml 2N HCl y dejar asentar cada vez. Agregar 16 ml 2N HCl y dejar pasar totalmente.
Separación (Sr y tierras raras):	Agregar 160 ml 2N HCl Agregar 10 ml 6N HCl Agregar 15 ml 6N HCl y recuperar la solución con Sr. Agregar 10 ml 6N HCl. Agregar 25 ml 6N HCl y recuperar la solución con REE.
Limpieza de columnas:	Agregar 120 ml 6N HCl

Tabla 2.2. Procedimiento de separación de Nd en columnas de Intercambio Iónico.

Preparación de muestras:	Disolución de la muestra en 200 microlitros de 0.18N HCl
Preparación de columnas:	Acondicionar la resina 2 veces con 5 ml 0.18N HCl Sacar la muestra con una pipeta fina, colocar directo a la resina y dejar asentar. Pipetear 4 veces 200 ml 0.18N HCl y dejar sentar cada vez.
Separación (Nd):	Agregar 5-12 ml de 0.18N HCl. Agregar 3-5 ml de 0.18N HCl y recuperar la solución con Nd.
Limpieza de columnas:	Agregar 10 ml de ~6N HCl

La espectrometría de masas

Para medir las relaciones isotópicas de Sr y Nd se aplicó el método de espectrometría de masas. El espectrómetro de masas es un equipo capaz de separar iones de diferente masa atómica, su funcionamiento se basa en medir las relaciones de carga/masa (m/z) de iones generados a partir de los elementos por analizarse, ya sea por el bombardeo de una muestra de gases con electrones, o por la volatilización de la muestra sobre un filamento hecho de un metal con alto punto de fusión, generalmente renio. El haz de iones es disparado a lo largo de un tubo que atraviesa un poderoso electroimán, el cual divide los átomos de acuerdo a sus masas. Se produce un espectro de masas en el cual los iones ligeros son desviados con un menor radio de curvatura que los iones pesados. La detección cuantitativa de la señal en dos o más números de masa permite el cálculo de las relaciones isotópicas (Figura 2.7). Este aparato está compuesto por tres partes fundamentales: Fuente iónica, en la cual se introduce la muestra concentrada del elemento químico por determinar. En esta operación el elemento es ionizado y lanzado como un haz de iones el cual es enfocado por lentes electromagnéticos hacia el analizador. La segunda parte es denominada analizador y consiste de un electro-imán que permite separar el haz de iones en sus diferentes masas. La

parte final del aparato se denomina detector o colector de iones. Ésta es la parte más sensible del equipo, la cual permite el conteo de los diferentes iones separados en masas y los resultados son amplificados y presentados en gráficas o datos numéricos de relaciones isotópicas de Sr y Nd de cada muestra. Este trabajo se realizó con un espectrómetro de masas FINNIGAN MAT-262, perteneciente al LUGIS.

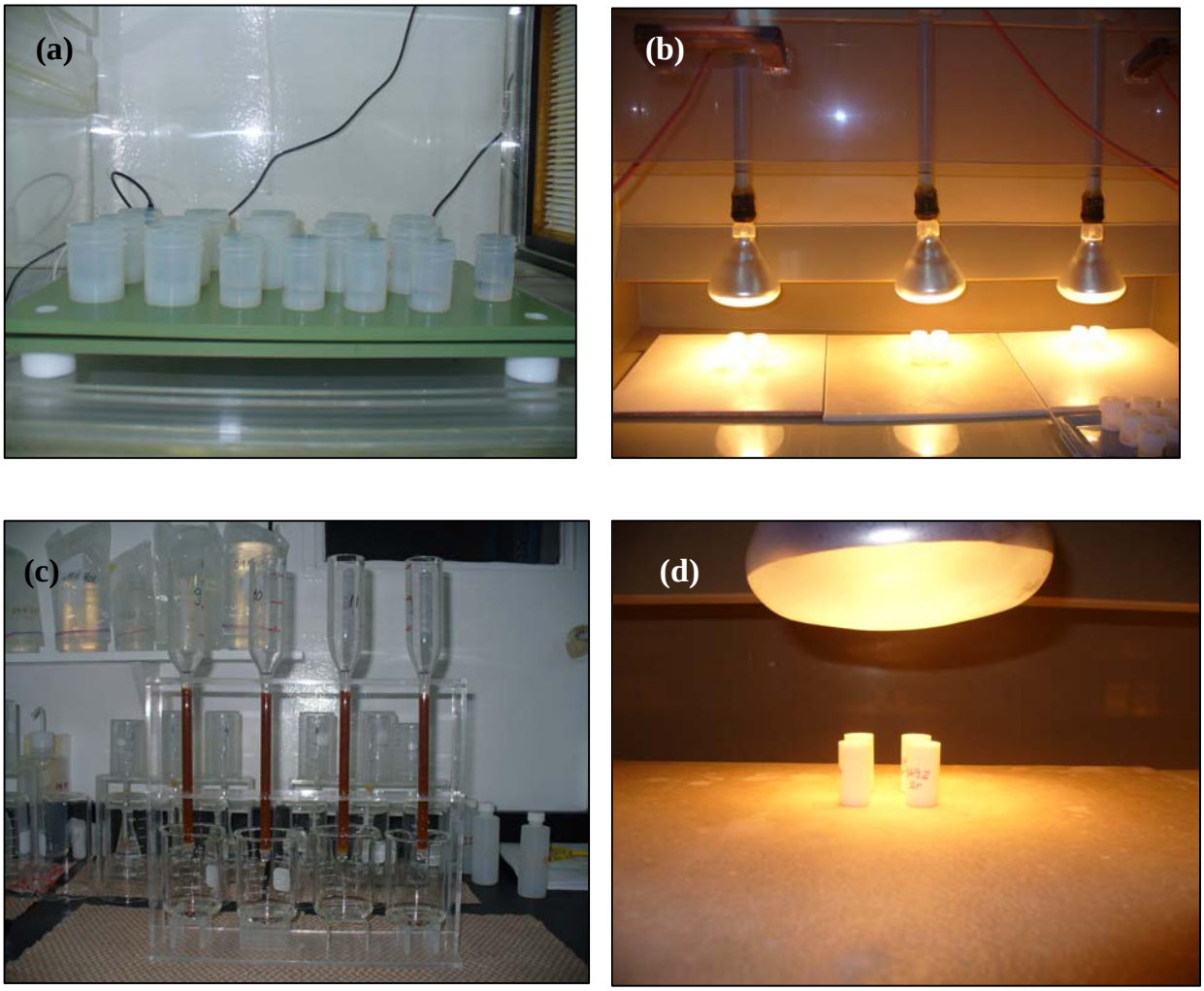
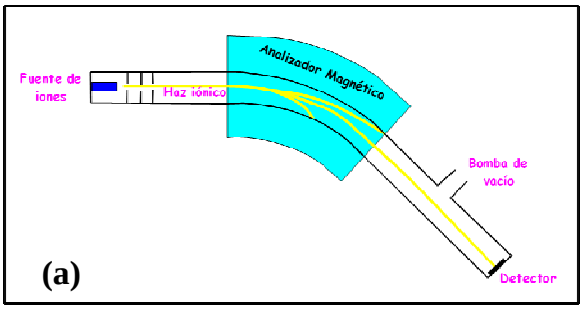


Figura 2.6. Fotografías del trabajo en el LUGIS para la digestión de rocas y separación de los elementos químicos (Sr y Nd) en la sala de química ultra pura: (a) Digestión de las muestras en las parrillas de calentamiento. (b) Soluciones recuperadas con los respectivos elementos, las cuales se secan bajo la luz infrarroja. (c) Columnas de intercambio iónico para la separación de Sr. (d) Secado de las muestras bajo luz infrarroja, para posteriormente ser cargadas en el espectrómetro de masas.

Cabe mencionar que el tiempo requerido para poder obtener los resultados de las relaciones de Sr y Nd es de aproximadamente 3 meses tomando en cuenta el trabajo de trituración mecánica, tratamiento químico y mediciones en el espectrómetro de masas.



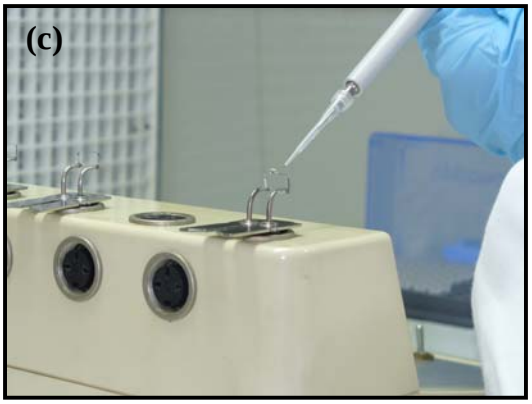


Figura 2.7. (a) Diagrama esquemático de las partes y funcionamiento del espectrómetro de masas. (b) Espectrómetro de masa Finnigan MAT-262 utilizado para la determinación de las relaciones isotópicas en el LUGIS. (c) Procedimiento de carga de una muestra de Nd en un filamento de renio del espectrómetro de masas.