



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY

**Desarrollo de métodos de tratamiento de muestra
y análisis de rocas mediante ICP-MS y su
aplicación para la clasificación y caracterización
de rocas ígneas del Uruguay**

María Cecilia Geisenblosen Cajaraville

Tesis de Doctorado

Presentada como uno de los requisitos para el título de

Doctor

Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química

Universidad de la República

Programa de Desarrollo de Ciencias Básicas

Abril 2023

**Desarrollo de métodos de tratamiento de muestra
y análisis de rocas mediante ICP-MS y su
aplicación para la clasificación y caracterización
de rocas ígneas del Uruguay**

Tribunal:

Dr. Ignacio Machado
Dr. Mauricio Rodríguez
Dra. Elena Peel

Prof. Titular Dra. Mariela Mónica Pistón Pedreira, Directora
Prof. Agregado Dr. Pedro Bernardo Oyhançabal Cironi, Director

Desarrollo de métodos de tratamiento de muestra y análisis de rocas mediante ICP-MS y su aplicación para la clasificación y caracterización de rocas ígneas del Uruguay

María Cecilia Geisenblosen Cajaraville, Magister

Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química
Universidad de la República
2023

DIRECTORES: Prof. Titular Dra. Mariela Mónica Pistón Pedreira
Facultad de Química, Universidad de la República

Prof. Agregado Dr. Pedro Bernardo Oyhantçabal Cironi
Facultad de Ciencias, Universidad de la República

Directora Académica: Prof. Titular Dra. Mariela Mónica Pistón Pedreira

Resumen

Las rocas ígneas son aquellas que se producen a partir del enfriamiento y la solidificación del magma. Es muy importante poder caracterizar químicamente este tipo de rocas ya que esto hace posible: clasificarlas, modelar los procesos de génesis y evolución de los magmas que llevaron a su formación y determinar el ambiente tectónico generador. La composición química de las rocas es evaluada mediante la utilización de diagramas específicos y es relevante para el mapeo geológico básico, para estudios petrogenéticos y de evolución tectónica y para la prospección de recursos minerales.

Desde hace muchos años se utiliza la información de la composición química de las rocas para caracterizar los diferentes tipos de rocas e identificar sus orígenes. Elementos químicos mayoritarios, así como otros presentes en concentraciones trazas son seleccionados de acuerdo a sus características de movilidad y representatividad del tipo de roca. Por este motivo, varios elementos han sido estudiados por diferentes autores para la construcción de diagramas de discriminación adecuados para la clasificación.

En este trabajo de tesis se buscó desarrollar métodos analíticos de tratamiento de muestras y de análisis de elementos traza y mayoritarios en rocas, para su aplicación en la clasificación y caracterización de rocas ígneas de Uruguay, buscando hacer disponible una plataforma analítica a nivel nacional para grupos de investigación.

Para esto, se optimizó un procedimiento de tratamiento de muestras que fuera eficiente para los fines propuestos y más en consonancia con los principios de la Química Analítica Verde que aquellos de uso tradicional para este tipo de muestras.

Se logró desarrollar y validar un método de preparación de muestras asistido con microondas que resultó efectivo y rápido, minimizando los riesgos de contaminación y pérdida de analitos. Además, con un único tratamiento fue

posible realizar determinaciones de elementos mayoritarios y trazas utilizando diferentes técnicas analíticas.

En el caso de elementos a nivel de traza se utilizó la técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) y para los mayoritarios espectrometría de emisión óptica por plasma inducido por microondas (MIP OES).

Las cifras de mérito obtenidas a partir de la validación, realizada utilizando materiales de referencia certificados, demostraron que los métodos desarrollados fueron adecuados para los fines propuestos. Los % de recuperación de materiales de referencia certificados obtenidos en la validación se encontraron entre 93 y 108% para el caso de elementos mayoritarios y entre 85 y 115 % para el caso de elementos a nivel traza. Al mismo tiempo, los resultados fueron comparados con determinaciones realizadas en un laboratorio de Alemania con larga trayectoria en análisis geoquímicos.

La metodología analítica fue aplicada a muestras provenientes de diques del Complejo ígneo Valle Chico, ubicado en la zona SE de Uruguay. Se logró realizar la clasificación de estas muestras, siendo las mismas clasificadas como riolitas y traquitas e inferir que el ambiente tectónico generador del magma de origen es de intraplaca. Además, en el trabajo se identificó la composición mineral mediante estudios de petrografía y se determinaron edades modelo Sm-Nd, que resultaron todas ellas Paleoprotozoicas en el rango de 1650 y 2106 Ma.

Esta plataforma analítica quedó disponible para futuros trabajos tanto para matrices similares a las de esta tesis como con perspectivas de nuevas aplicaciones sobre otras muestras complejas.

**Development of sample preparation methods for
rock analysis using ICP-MS and its application
for the classification and characterization of
igneous rocks in Uruguay.**

María Cecilia Geisenblösen Cajaraville, MSc

Postgraduation in Chemistry Program, Faculty of Chemistry
University of the Republic
2022

DIRECTORS:

Full professor PhD Mariela Mónica Pistón Pedreira
Facultad de Química, Universidad de la República

Associate professor PhD Pedro Bernardo Oyhantçabal Cironi
Facultad de Ciencias, Universidad de la República

Abstract

Igneous rocks are the result of cooling and solidification of magma. It is very important to chemically characterize this type of rocks for different purposes such as classification, to model the processes of genesis and the evolution of the magma that led to their formation, and to determine the tectonic setting of generation. Chemical composition of rocks is evaluated using specific diagrams and is relevant for basic geological mapping, for petrogenetic and tectonic evolution studies, and for mineral prospecting.

Information on the chemical composition of rocks has been used for many years to characterize different types of rock and identify their origins. Major elements, as well as others present in trace concentrations, are selected according to their mobility and ability to represent the rock type. For this reason, several elements have been studied by different authors for the construction of discrimination diagrams that are suitable for classification.

In this thesis, analytical methods for sample preparation and determination of trace and major elements in rocks were developed to use them in the classification and characterization of igneous rocks of Uruguay, providing a local analytical platform for research groups. Additionally, an efficient procedure for sample preparation that was more in accordance with the principles of Green Analytical Chemistry than those of traditional use for this type of samples was optimized and validated.

A microwave-assisted sample preparation method that was effective and fast, minimizing the risks of contamination and loss of analytes was successfully developed. In addition, with a single treatment, it was possible to carry out the determinations of major and trace elements using different atomic analytical techniques.

Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) technique was used for the determination of trace elements and major elements were determined by microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES).

Validation of the method was carried out analyzing adequate certified reference materials. The figures of merit obtained demonstrated that the developed methods were suitable for the purpose. The recovery (%) of the analysis of certified reference materials were found to be between 93 and 108 % for major elements and between 85 and 115 % for trace elements. Results were compared with those obtained, for the same samples, in a laboratory in Germany with a long experience in geochemical analysis and they were statistically comparable.

The developed analytical methodology was applied to a set of dike samples from the Valle Chico Igneous Complex, located in the SE of Uruguay. By means of these methods, it was possible to classify the samples as rhyolite and trachyte and to infer a within-plate tectonic setting for magma generation. Besides, the mineral composition of the samples was identified through petrography studies, and Sm-Nd model ages were determined. All samples are of Paleoprotozoic model age in the range of 1650 and 2106 Ma.

This work provided an analytical platform that is available for future studies for this kind of matrices or similar ones, as well as for new applications on other complex samples.

CARRERA DE POSGRADO	Doctorado en Química		
ESTUDIANTE	NOMBRE: María Cecilia Geisenblosen	C.I. 3.647.365-3	
DEFENSA	LUGAR Facultad de Química	FECHA 14/04/2023	HORA 15:00
TÍTULO DE TESIS	"Desarrollo de métodos de tratamiento de muestra y análisis de rocas mediante ICP-MS y su aplicación para la clasificación y caracterización de rocas ígneas del Uruguay."		
DICTAMEN ¹	CALIFICACIÓN Excelente	NOTA 12	

JUSTIFICACIÓN. El Tribunal habiendo analizado la tesis en profundidad considera: El manuscrito presentado fue correctamente estructurado acorde al nivel del posgrado, fue escrito con la profundidad adecuada y demuestra solvencia en el tema. La bibliografía consultada es reciente y demuestra la actualidad de la temática. Se destaca la utilización de varias herramientas analíticas y el carácter interdisciplinario de la tesis, así como la rigurosidad científica del trabajo.

La presentación oral fue muy dinámica, ajustándose a los tiempos reglamentarios. Los recursos audiovisuales empleados durante la presentación fueron ampliamente didácticos e ilustrativos. La estudiante respondió de forma muy satisfactoria a las preguntas realizadas por el tribunal, demostrando un gran dominio del tema.

Durante la ejecución de la tesis se realizó la publicación de un artículo académico en una revista internacional arbitrada, específica de métodos analíticos, presentando los principales resultados y la aplicabilidad del método desarrollado. Esto contribuyó a la difusión del trabajo a nivel internacional.

Se valora positivamente la interacción entre la academia y un organismo del Estado, a los efectos de solucionar una deficiencia a nivel nacional. Asimismo, esto permite proyectar a futuro la continuidad de la implementación de la metodología desarrollada en trabajos de rutina y en investigación.

Por lo anterior, el tribunal le otorga la calificación de Excelente.

DIRECTORES DE TESIS
(nombres y firmas)

Mariela Pistón

Pedro Oyhančabal

TRIBUNAL
(nombres y firmas)

Elena Peel

Ignacio Machado

Mauricio Rodríguez

¹ La Tesis podrá resultar:

- a) Aprobada con las siguientes calificaciones (notas): Excelente (10, 11 ó 12); Muy Bueno (8 ó 9); Bueno (5, 6 ó 7); Aceptable (3 ó 4).
b) Reprobada con las siguientes calificaciones: Insuficiente (1 ó 2); Muy Insuficiente (0).



PEDECIBA
MEC-UDELAR

PROGRAMA DE DESARROLLO DE LAS CIENCIAS BÁSICAS
Ministerio de Educación y Cultura - Universidad de la República

Área Química

ACTA. En Montevideo a los **catorce días del mes de abril de 2023**, se reúne en Facultad de Química el Tribunal que entendió en la defensa de tesis de Doctorado en Química que postula la **MSc. María Cecilia Geisenblosen**, cuyo título es "*Desarrollo de métodos de tratamiento de muestra y análisis de rocas mediante ICP-MS y su aplicación para la clasificación y caracterización de rocas ígneas del Uruguay.*"

Asisten todos sus integrantes: Dres. Ignacio Machado, Elena Peel, Mauricio Rodríguez, y Mariela Pistón y Pedro Oyhançabal (Directores de tesis).

El Tribunal habiendo analizado la tesis en profundidad considera:

El manuscrito presentado fue correctamente estructurado acorde al nivel del posgrado, fue escrito con la profundidad adecuada y demuestra solvencia en el tema. La bibliografía consultada es reciente y demuestra la actualidad de la temática. Se destaca la utilización de varias herramientas analíticas y el carácter interdisciplinario de la tesis, así como la rigurosidad científica del trabajo.

La presentación oral fue muy dinámica, ajustándose a los tiempos reglamentarios. Los recursos audiovisuales empleados durante la presentación fueron ampliamente didácticos e ilustrativos. La estudiante respondió de forma muy satisfactoria a las preguntas realizadas por el tribunal, demostrando un gran dominio del tema.

Durante la ejecución de la tesis se realizó la publicación de un artículo académico en una revista internacional arbitrada, específica de métodos analíticos, presentando los principales resultados y la aplicabilidad del método desarrollado. Esto contribuyó a la difusión del trabajo a nivel internacional.

Se valora positivamente la interacción entre la academia y un organismo del Estado, a los efectos de solucionar una deficiencia a nivel nacional. Asimismo, esto permite proyectar a futuro la continuidad de la implementación de la metodología desarrollada en trabajos de rutina y en investigación.

Por lo anterior, el tribunal le otorga la calificación de **Excelente**.

Dra. Elena Peel

Dr. Ignacio Machado

Dr. Mauricio Rodríguez

Dra. Mariela Pistón

Dr. Pedro Oyhançabal

ÁREA QUÍMICA

Facultad de Química. Av. General Flores 2124, Montevideo 11800, URUGUAY

Teléfonos: (+598) 29242338. Fax: (+598) 29241906.

Página web: www.pedeciba.edu.uy/quimica

Correo electrónico: lsegredo@fq.edu.uy – gabig@fq.edu.uy

*Para Joaco, Amy y Nacho,
y para mí también.*

Agradecimientos

A mis directores de tesis, Dra. Mariela Pistón y Dr. Pedro Oyhantçabal, por aceptar ser mis tutores y compartir sus conocimientos, y sobre todo por la paciencia en comprender los obstáculos que se presentaron durante el transcurso de la tesis.

A Mariela, por acompañarme en el proceso y adaptarse a mis horarios. Por compartir que la familia está siempre primero y darme ánimo para seguir avanzando.

A Pedro, por su paciencia y por darme explicaciones claras para alguien que recién se iniciaba en temas de geología. Por hacer las gestiones para que pudiera realizar una pasantía en el exterior.

A los doctores Elena Peel, Ignacio Machado y Mauricio Rodríguez, miembros del tribunal de tesis, por aceptar evaluar mi trabajo y por sus contribuciones al mismo.

A las autoridades de la Dirección Nacional de Minería y Geología (DINAMIGE) y del Ministerio de Industria Energía y Minería (MIEM) por apoyar mi formación profesional en Geoquímica en el entendido de que es de gran beneficio para la Institución.

A los directores de DINAMIGE, Lic. Geol. Néstor Campal y May (r) Marcelo Pugliesi, y a los encargados del área Geología Lic. Geol. Walter Heinzen y Viviana Gianotti, por permitirme utilizar muestras del proyecto de investigación, asistir a cursos de formación y pasantía y utilizar las instalaciones y equipamientos de la institución.

A la Agencia Alemana de Intercambios Académicos (DAAD) por otorgarme la financiación para realizar una pasantía en Alemania.

Al grupo de investigación del Departamento de Geoquímica y Geología Isotópica de la Universidad de Gotinga en Alemania, en especial al Prof. Dr. Matthias

Willbold, por haberme recibido en su laboratorio y al MSc. Nils Messling por ayudarme en la determinación de elementos traza en las muestras de estudio. Además, agradezco al grupo de investigación por haber realizado la determinación de edad modelo por el método Sm/Nd para las muestras estudiadas.

A los Dres. Klauss Wemmer y Mathias Hueck del departamento de Geología Isotópica de la Universidad de Gotinga en Alemania por la capacitación y ayuda en el procedimiento de separación de zircones para datación y sobre todo por el cálido recibimiento.

A mis compañeros de DINAMIGE, a todos los geólogos del área Geología que siempre me apoyaron con sus conocimientos y paciencia y sobre todo me dieron apoyo emocional, sin ustedes mi trabajo no tendría sentido. En especial, a Agustín, Martín, Alejandra y Anahí, por sus contribuciones directas a esta tesis.

A mis compañeras de laboratorio, por entender que mi objetivo es crecer profesionalmente para poder realizar mejor mi trabajo. En especial a Noelia, por su gran compañía que hace que los días de trabajo sean disfrutables.

Al grupo de investigación de la Cátedra de Química Analítica y a los integrantes del CUQA, por siempre hacerme sentir como en casa.

Al Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA), por aceptarme como estudiante dentro del programa y por el apoyo económico para las actividades realizadas.

A mis grandes amigos, por estar en las buenas y en las malas, para desahogarme y divertirme.

A mi familia, por siempre apoyarme en mis decisiones y confiar en mi capacidad. En especial a mis padres, mis suegros y mi tía, por acompañar a mis hijos para que yo pudiera desarrollar esta tesis.

Tabla de contenido

Agradecimientos.....	xii
Tabla de contenido.....	xiv
Lista de Tablas.....	xviii
Lista de Figuras.....	xx
Lista de abreviaturas.....	xxiii
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Generalidades.....	1
1.1.1. Rocas ígneas.....	1
1.1.2. Caracterización de rocas (elementos traza y mayoritarios).....	1
1.2. Toma de muestras.....	4
1.3. Pretratamiento de muestras de rocas.....	5
1.3.1. Secado.....	5
1.3.2. Reducción de tamaño.....	6
1.3.2.1. Trituración.....	6
1.3.2.2. Pulverización.....	7
1.3.3. División de muestra.....	7
1.3.4. Análisis de tamaño de partícula.....	8
1.4. Métodos de preparación de muestras para análisis geoquímicos.....	9
1.4.1. Disoluciones ácidas.....	9
1.4.2. Fusión alcalina.....	11
1.4.3. Discos fundidos para análisis por XRF.....	12
1.5. Técnicas analíticas para determinación de composición elemental de rocas	12
1.5.1. Elementos mayoritarios en rocas.....	13
1.5.2. Elementos traza en rocas.....	17
1.6. Otros parámetros determinados en muestras geológicas.....	20
1.6.1. Pérdida por calcinación (<i>Lost on ignition-LOI</i>).....	20

1.6.2. Análisis petrográficos.....	20
1.7. Isótopos Radiogénicos	23
1.7.1. Geocronología	23
1.7.2. Geología Isotópica.....	26
1.8. Validación de métodos analíticos.....	27
CAPITULO 2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	30
2.1. Justificación.....	30
2.2. Objetivo general	31
2.3. Objetivos específicos	31
CAPITULO 3. PARTE EXPERIMENTAL.....	32
3.1. Reactivos y materiales	32
3.2. Instrumentos	34
3.3. Toma de muestras y selección.....	35
3.4. Pretratamiento de las muestras	38
3.5. Determinación de pérdida por calcinación (LOI)	40
3.6. Tratamiento de muestras por digestión asistida con radiación de microondas (MW).....	41
3.7. Determinación de elementos mayoritarios mediante MIP OES.....	46
3.7.1. Procedimiento y optimización	46
3.7.2. Validación	50
3.8. Determinación de elementos traza mediante ICP-MS.....	51
3.8.1. Procedimiento y optimización	52
3.8.2. Validación	54
3.9. Análisis petrográfico.....	55
3.10. Estudios en Universidad de Gotinga. Análisis de elementos mayoritarios y traza, determinación mineralógica y estudio de datación.	56
3.10.1. Reactivos, materiales y equipamientos	57

3.10.2.	Determinación de elementos mayoritarios mediante XRF en discos fundidos	58
3.10.3.	Determinación de elementos traza mediante disolución ácida de muestras en bloque digestor y análisis por ICP-MS	59
3.10.4.	Análisis mineralógico por difracción de rayos X	60
3.10.5.	Estudios con isótopos radiogénicos	61
3.10.5.1.	Procedimiento de separación de circones para datación U-Pb	61
3.10.5.2.	Determinación de isótopos de Sm y Nd, cálculo de épsilon Neodimio y edades modelo	65
3.11.	Diagramas de clasificación	65
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		67
4.1.	Pérdida por calcinación (LOI).....	67
4.2.	Método de preparación de muestras asistido por radiación de microondas	68
4.3.	Determinación de elementos mayoritarios	69
4.3.1.	Validación de la determinación de mayoritarios por MIP OES	70
4.3.2.	Resultados de elementos mayoritarios en muestras	71
4.4.	Determinación de elementos traza.....	77
4.4.1.	Validación de determinación de elementos traza por ICP-MS.....	77
4.4.2.	Resultados de elementos traza en muestras.....	84
4.5.	Diagramas de clasificación.....	95
4.6.	Diagramas de clasificación geotectónica	101
4.7.	Diagramas multielemento normalizados	103
4.8.	Isótopos radiogénicos	105
4.9.	Análisis mineralógico.....	107
CAPITULO 5. CONCLUSIONES		114
CAPITULO 6. APLICACIONES Y PERSPECTIVAS.....		116

CAPITULO 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	118
CAPITULO 8. ANEXOS	126
8.1. ANEXO I.....	127
8.2. ANEXO II.....	129
8.3. ANEXO III.....	131
8.4. ANEXO IV	135
8.5. ANEXO V	145

Lista de Tablas

- Tabla 1.** Peso de muestra a tomar para diferentes tamaños de grano.
- Tabla 2.** Sistemas de decaimiento más utilizados en geocronología.
- Tabla 3.** Coordenadas de muestras seleccionadas en formato UTM, zona 21S.
- Tabla 4.** Programa de digestión asistida con radiación de microondas.
- Tabla 5.** Programa utilizado para la etapa de complejación asistida con radiación microondas.
- Table 6.** Condiciones operacionales de MIP OES.
- Tabla 7.** Condiciones de medida de MIP OES.
- Tabla 8.** Porcentaje de recuperación de solución estándar sometida a la misma digestión que las muestras.
- Tabla 9.** Condiciones operacionales de ICP-MS.
- Tabla 10.** Principales interferencias poliatómicas.
- Tabla 11.** Parámetros experimentales definidos para medidas por XRD.
- Tabla 12.** Principales diagramas de clasificación utilizados.
- Tabla 13.** Determinación de LOI a 1000 °C, expresado como promedio de duplicado \pm desvest ($n=2$) en % m/m.
- Tabla 14.** Figuras de mérito de determinación de elementos mayoritarios mediante MIP OES.
- Tabla 15.** Evaluación de veracidad de determinación de elementos mayoritarios por MIP OES.
- Tabla 16.** Resultados obtenidos de elementos mayoritarios por MIP OES. Expresados en % m/m, con excepción de Sr expresado en $\mu\text{g g}^{-1}$ (promedio \pm 2 desv est).
- Tabla 17.** Resultados de elementos mayoritarios obtenidos por XRF en la Universidad de Gotinga, expresados como óxidos en % y resultado de estroncio y bario obtenidos por ICP-MS en la Universidad de Gotinga expresados como $\mu\text{g g}^{-1}$.
- Tabla 18.** Isótopos medidos y cifras de mérito para determinación de elementos traza por ICP-MS.
- Tabla 19.** Veracidad evaluada en términos de % R de materiales de referencia respecto al valor certificado, para $n=9$.

- Tabla 20.** Resultados de determinación de elementos traza obtenidos por ICP-MS.
- Tabla 21.** Resultados de determinación de elementos traza obtenidos por ICP-MS en Universidad de Gotinga.
- Tabla 22.** Clasificación según diagrama R1-R2 a partir de datos obtenidos por MIP OES y por XRF (De la Roche et al., 1980).
- Tabla 23.** Comparación de clasificación de las muestras según diagramas TAS (Le Bas et.al. 1986), R1 R2 (De la Roche et al. 1980) y Zr/Ti vs Nb/Y modified by Pearce (1996).
- Tabla 24.** Relaciones de elementos tierras raras obtenida mediante software GCDkit.
- Tabla 25.** Concentración de Sm y Nd en $\mu\text{g g}^{-1}$ obtenida por ICP-MS y relaciones isotópicas $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ y $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$.
- Tabla 26.** Resultados de ε (Nd) y edades modelo obtenidas con software GCDkit para las muestras estudiadas.
- Tabla 27.** Descripción petrográfica de láminas delgadas.
- Tabla 28.** Comparación entre clasificación con diagrama TAS y petrografía.
- Tabla 29.** Minerales identificados por espectrometría de difracción de rayos X.
- Tabla 30.** Comparación entre análisis por XRD y descripción petrográfica de lámina delgada.

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de trituradora de mandíbulas. Adaptado de Gupta & Jan 2016.

Figura 2. Opciones más usadas para división de muestras, (a) divisor de muestras rifle comercial; (b) esquema de división de muestras por método manual de cono y cuarteo.

Figura 3. Esquema de espectrómetro de absorción atómica simple. Extraído de Skoog 2008.

Figura 4. Esquema básico de un ICP-MS. Adaptado de Thomas 2004.

Figura 5. Proceso de excitación de núcleo y emisión de radiación gamma en XRF. Extraído de "Principios de Análisis instrumental-Skoog 2008"

Figura 6. Esquema de difracción de rayos X. Modificado de Perkins.

Figura 7. Esquema básico de un Difractómetro de rayos X. Modificado de Perkins 2014.

Figura 8. Ejemplo de diagrama de isócrona para sistema Rb-Sr. Modificado de Rollinson 1993.

Figura 9. Trompeta de Horwitz. Adaptada de Horwitz 2006

Figura 10. Localización del área de estudio y representación de muestras seleccionadas.

Figura 11. Estudio magnético de macizo de Valle Chico. Imagen del Relevamiento Geofísico Aeroportado, DINAMIGE 2015, Campo Magnético Anómalo Reducido al Polo.

Figura 12. Toma de muestra.

Figura 13. Muestras de diques de Valle Chico.

Figura 14. Trituradora de mandíbulas secundaria con mandíbulas de tungsteno, Fritsch Pulverisette 1.

Figura 15. Divisor de muestras Humboldt Wedag.

Figura 16. Cuarteo manual de muestra triturada, antes de pulverizado.

Figura 17. Pulverizadora de aros de ágata, Jurgens Siebtechnik TS 100A.

Figura 18. Conglomerados de partículas en tamiz 125 μm , tamizado seco.

Figura 19. Tamiz 180 μm , tamizado húmedo.

Figura 20. Determinación de LOI, crisoles con muestra.

- Figura 21.** Digestor asistido por radiación microondas con rotor HF100, Multiwave 3000, Anton Paar.
- Figura 22.** Registro de presión, temperatura de sensor, temperatura infrarroja de vaso 1 y potencia de irradiación de programa de digestión asistida con radiación de microondas.
- Figura 23.** Registro de presión, temperatura de sensor, temperatura infrarroja de vaso 1 y potencia de irradiación de programa de compejación asistida con radiación de microondas.
- Figura 24.** Espectrómetro de emisión atómica con plasma inducido por microondas (MIP OES).
- Figura 25.** Gráficos de ajustes de variables. Gráficos a, b y c, ajuste de gas nebulizador. Gráficos d, e, f y g, ajuste de posición de antorcha.
- Figura 26.** Espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo NexION 300D.
- Figura 27.** Cortes petrográficos de algunas de las muestras seleccionadas.
- Figura 28.** Máquina de fusión Autoflux durante preparación de discos fundidos.
- Figura 29.** Discos fundidos de muestras de roca (izquierda) y blanco de cuarzo (derecha).
- Figura 30.** Viales de digestión dentro de bombas de teflón.
- Figura 31.** Sistema de presión para bombas de teflón sobre placa.
- Figura 32.** Rot Up fraccionamiento por tamaño de partícula.
- Figura 33.** Fracciones de muestra separada por tamices 125 y 250 μm .
- Figura 34.** Mesa Wiffley durante separación de muestra.
- Figura 35.** Separador Magnético Frantz.
- Figura 36.** Muestra luego de separación en separador Frantz. Con 0,5 mA.
- Figura 37.** Separación por líquidos densos.
- Figura 38.** Vista a través de estereomicroscopio para selección de circones.
- Figura 39.** Digestos de muestras. Tubo izquierda 0,25 g de muestra (digestión parcial), derecha 0,20 g de muestra (digestión total).
- Figura 40.** Digesto de muestras con 0,20 g de muestra (digestión total).
- Figura 41.** Comparación de resultados de elementos mayoritarios obtenidos por MIP OES respecto a resultados obtenidos mediante XRF para cada uno de los elementos estudiados.

- Figura 42.** Comparación de resultados de elementos en niveles traza obtenidos por ICP-MS en DINAMIGE respecto a resultados obtenidos por ICP-MS en universidad de Gotinga.
- Figura 43.** Representación de las muestras estudiadas en el diagrama de clasificación de rocas Total Alkali Silica (TAS) propuesto por Le Bas et al. en 1986.
- Figura 44.** Representación de las muestras estudiadas en el diagrama de clasificación R1-R2 propuesto por De la Roche et al. en 1980.
- Figura 45.** Diagrama de clasificación Zr/Ti vs Nb/Y, modificado por Pearce en 1996.
- Figura 46.** Diagrama de discriminación tectónica propuesto por Pearce et al. en 1984.
- Figura 47.** Diagrama de clasificación de rocas volcánicas Schandl y Gorton (2002).
- Figura 48.** Diagrama araña de Tierras raras normalizado con valores de condrita de Boynton 1984.
- Figura 49.** Difractograma de rayos X de muestra VCH 149.

Lista de abreviaturas

BD – Digestión en bloque digestor

CHUR – Reserva Uniforme Condritica

DF – Disco fundido

DM – Manto empobrecido

H₃BO₃ – Ácido Bórico

HCl – Ácido Clorhídrico

HF – Ácido Fluorhídrico

H₃PO₄ – Ácido Fosfórico

HNO₃ – Ácido Nítrico

HClO₄ – Ácido Perclórico

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

ICP-MS – Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo

ICP OES – Espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo

MIP OES – Espectrometría de emisión óptica por plasma inducido por microondas

MW – Digestión asistida por radiación de microondas

NAA – Análisis por activación neutrónica

pXRF – Fluorescencia de rayos X portable

REE – Elementos tierras raras

UP – Ultrapura

XRD – Difracción de rayos X

XRF – Fluorescencia de rayos X

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades

1.1.1. Rocas ígneas

En distintas profundidades de la litosfera, por procesos de fusión parcial de rocas que componen el manto y la corteza terrestre, se origina lo que se conoce como magma. A partir del enfriamiento y la solidificación del magma se forman las rocas ígneas. Este tipo de roca es el principal componente de la corteza terrestre.

A través de la caracterización química de las rocas ígneas, y mediante la utilización de diagramas específicos es posible clasificarlas, modelar los procesos de formación y evolución de los magmas que llevaron a su formación y determinar el ambiente tectónico generador. Este tipo de información es de suma importancia para el mapeo geológico básico, estudios petrológicos y la búsqueda de recursos minerales. (Tarbuck et al., 2005)

1.1.2. Caracterización de rocas (elementos traza y mayoritarios)

Desde inicios del siglo XX se utiliza la composición química de rocas para caracterizar y clasificar los diferentes tipos de rocas existentes e identificar sus orígenes (Cross et al., 1902).

Los elementos mayoritarios, así como otros presentes en concentraciones trazas son seleccionados de acuerdo a sus características de movilidad y representatividad del tipo de roca. De esta forma, varios elementos han sido estudiados por diferentes autores para la construcción de diagramas de discriminación adecuados para la clasificación de rocas (Rollinson, 1993).

Los elementos mayoritarios encontrados en las rocas más abundantes de la corteza terrestre son: Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K y P. Las concentraciones de estos elementos se expresan como porcentaje (% m/m) de sus óxidos. La

determinación de los elementos mayoritarios normalmente se realiza únicamente para los cationes y se asume que existe la suficiente cantidad de oxígeno para formar los óxidos correspondientes. De esta forma, la suma de los óxidos de estos elementos alcanza aproximadamente el 100 % (Rollinson, 1993).

Entre los diagramas más utilizados para la clasificación de rocas utilizando elementos mayoritarios se encuentran el diagrama de álcalis versus sílice (Total alkali-silica TAS), en el cual la suma del contenido de Na₂O y K₂O es graficado en función del contenido de SiO₂. La versión actual de este diagrama fue construida por Le Maitre (1984) utilizando una serie de 24.000 datos de rocas volcánicas no alteradas y los nombres usados en la clasificación original. El diagrama TAS divide las rocas entre ultrabásicas, básicas, intermedias y ácidas en función del contenido de sílice (Le Maitre, 1984).

Otro diagrama muy utilizado para clasificación de rocas ígneas es el diagrama R1-R2 (De la Roche et al., 1980) basado en la proporción de cationes, expresados como milicationes. Este diagrama es principalmente utilizado para rocas ígneas y los parámetros R1 (1) y R2 (2) se calculan con las ecuaciones siguientes,

$$R1 = [4Si - 11(Na + K) - 2 (Fe + Ti)], \text{ graficado en abscisas} \quad (1)$$

$$R2 = (Al + 2 Mg + 6Ca), \text{ graficado en ordenadas} \quad (2)$$

Uno de los problemas reportados acerca del uso de elementos mayoritarios para la construcción de diagramas de clasificación es la movilidad de estos. Esta característica dificulta su uso a la hora de clasificar rocas que han sido afectadas por los procesos que ocurren luego de la cristalización del magma, como el metamorfismo o la alteración meteórica. Buscando la construcción de diagramas que dependan de elementos poco afectados por alteraciones metamórficas o hidrotermales, varios autores han utilizado elementos traza o menores como: Ti, Zr, Y, Nb, Ta y Elementos Tierras Raras (REE) (Floyd & Winchester, 1978; Pearce, 1982).

Sumado a esto, los elementos en niveles traza se han utilizado para la construcción de diagramas de discriminación tectónica, para distinguir diferentes ambientes tectónicos de formación de magmas. Estos diagramas, inicialmente ideados por Pearce y Cann (Pearce & Cann, 1971, 1973), se basan en la utilización de elementos poco móviles, medibles con una precisión adecuada, y eficientes para la discriminación de ambientes tectónicos. Muchos de los diagramas utilizan los llamados Elementos de Alta Intensidad de Campo (HFSE-*High Field Strength Elements*) como Ti, Zr, Y, Nb y P, los cuales son relativamente inmóviles en fluidos (Rollinson, 1993).

Incluso con la utilización de elementos traza, muy poco móviles en condiciones normales, algunos autores reportan que los diagramas de clasificación más comúnmente utilizados no se adecúan a la discriminación de basaltos de diferentes orígenes, y los consideran diagramas “de indiscriminación”. Este hecho queda en evidencia a raíz del desarrollo de técnicas analíticas como la espectrometría de masa con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) que posibilita la ampliación del número de elementos traza evaluados y el aumento significativo del número total de análisis de rocas disponibles en bases de datos. La recomendación de Li y colaboradores (Li et al., 2015) es utilizar una mayor cantidad de elementos traza y complementar la información geoquímica con información geológica.

Por otro lado, la incertidumbre analítica de las determinaciones puede generar dificultades en la clasificación cuando los análisis se realizan sobre muestras cuya composición se encuentra en zonas cercanas a los límites de discriminación de los diagramas. En esos casos, la incertidumbre de las medidas puede causar una definición no precisa de los límites y por tanto se hace necesaria la determinación de una mayor cantidad de muestras para definirlos (Dudas, 1989).

1.2. Toma de muestras

Un muestreo representativo es una etapa crucial en el proceso de interpretación geológica basada en datos analíticos. Una muestra no representativa, puede dar lugar a un resultado analítico no representativo.

En la etapa de muestreo existe un gran margen de sesgo. Algunas fases de la roca pueden verse preferencialmente expuestas por sucesos de meteorización y por tanto ser preferencialmente muestreadas frente a otras. De la misma forma, la facilidad de rotura de la roca en planos de fractura puede causar sesgo en el muestreo. Incluso teniendo en cuenta estos factores, cuando la heterogeneidad es grande, es un gran desafío poder tomar una muestra suficientemente grande como para que sea representativa (Govett, 1983).

La precisión y la confianza de un análisis estará influenciado por varios factores de la muestra. Como regla general, cuanto más grande el tamaño de grano, mayor debe ser el volumen de muestra colectada. De la misma forma, la muestra debe ser mayor cuanto menor es la concentración del analito de interés y cuanto más esporádica sea su distribución (Govett, 1983).

Si bien no existen reglas claras acerca del tamaño de muestra versus tamaño de partícula, existen diferentes guías. En la Tabla 1 se presenta una guía para determinación de elementos mayoritarios en rocas silicatadas (Vander-Voet & Riddle, 1993).

Tabla 1- Peso de muestra a tomar para diferentes tamaños de grano.

Tamaño de grano	Dimensiones	Peso de muestra
Fino	<1 mm	1 kg
Medio	1-5 mm	2 kg
Grueso	5-10 mm	4 kg
Porfirítico	1-5 cm	4-8 kg

Para el caso de análisis de elementos traza, se deben tener precauciones especiales para no contaminar las muestras. Por ejemplo, las bolsas para tomar las muestras deben ser nuevas (Vander-Voet & Riddle, 1993).

1.3. Pretratamiento de muestras de rocas

Para asegurar una correcta representatividad, las muestras deben ser sometidas a una serie de etapas de operaciones preliminares o pretratamiento. Estas operaciones permiten también que el tamaño de partícula final sea adecuado para el posterior análisis, cuidando minimizar la contaminación.

Los siguientes son algunos de los procedimientos de pretratamiento más utilizados para muestras de roca (Potts & Robinson, 2003).

1.3.1. Secado

La primera operación que debe realizarse al recibir las muestras provenientes del campo, es el secado de las mismas. Este secado inicial generalmente se realiza en estufas a 40°C.

Durante las etapas posteriores de reducción de tamaño de partícula, es de esperar que las muestras vuelvan a absorber humedad, por lo que deben ser secadas nuevamente previo a su análisis. Esta segunda etapa de secado, necesaria para informar los resultados elementales en masa seca, se realiza en estufas a 105 °C hasta masa constante ya que a esta temperatura se elimina el agua físicamente adsorbida en las muestras. Teniendo en cuenta los riesgos de contaminación de las muestras durante el secado, así como las posibles pérdidas de algunos elementos volátiles a estas temperaturas, se recomienda que de ser posible los análisis químicos sean realizados en muestra húmeda y el resultado sea luego corregido por humedad determinada en otra alícuota (Mester & Sturgeon, 2003).

1.3.2. Reducción de tamaño

Las operaciones de reducción de tamaño son aquellas por las cuales el tamaño medio del material es reducido por acciones de impacto, compresión, corte o abrasión. Los propósitos principales son: obtener partículas de determinado tamaño según requerimiento, aumentar la relación superficie volumen facilitando reacciones químicas, facilitar determinadas operaciones físicas y mejorar la homogeneidad de la muestra.

Este proceso suele dividirse en varias etapas dependiendo del tamaño inicial de la roca y del tamaño de partícula al que se quiere llegar.

Existen varios tipos de equipamientos que difieren en: material de piezas de contacto, tamaño de partícula de entrada y salida, y en el tipo de acción que realizan. De forma general los equipamientos pueden dividirse en dos tipos: trituradoras o pulverizadoras. La principal diferencia es el tipo de acción que se utiliza para la reducción del tamaño de partícula. En el caso de trituradoras, las operaciones predominantes son de compresión e impacto mientras que en las pulverizadoras las fuerzas de abrasión son mayoritarias (Gupta & Yan, 2015).

Es muy importante la correcta selección de los equipos y el material de las piezas que estarán en contacto con la muestra para minimizar riesgos de contaminación. Para esto, se debe considerar el tipo de muestra y su dureza, los analitos de interés y el tamaño al que se quiere llegar. Los materiales más utilizados son acero, ágata, óxido de zircón y carburo de tungsteno.

1.3.2.1. Trituración

La primera etapa de reducción de tamaño de partícula de muestras duras consiste en la trituración. Esta etapa es realizada mediante equipos mecánicos como la trituradora de mandíbulas, trituradora giratoria o de rodillos.

El mecanismo de trituración puede realizarse aplicando fuerza de impacto, de presión o una combinación de ambas.

La trituradora de mandíbulas es la más utilizada y actúa principalmente por compresión. En la misma, como puede verse en la Figura 1, la muestra se

introduce por la parte superior y es fragmentada al ser presionada entre una placa con movimiento oscilatorio y una placa fija. El material de ambas placas puede variar según la dureza de la muestra y pueden ser tanto lisas como corrugadas (Gupta & Jan, 2016).

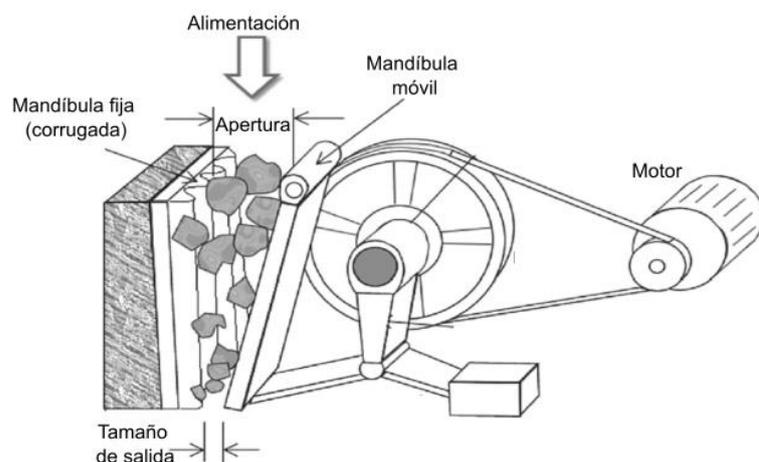


Figura 1. Esquema de trituradora de mandíbulas. Adaptado de Gupta & Jan 2016.

Por otro lado, las trituradoras giratorias o de rodillos aplican fuerza de impacto para reducir el tamaño de partícula de las muestras.

1.3.2.2. Pulverización

El pulverizado es la última etapa en la reducción de tamaño de partícula donde por procesos de impacto y abrasión, ya sea con el material seco o en suspensión con agua, las partículas son reducidas a un polvo fino. Los pulverizadores generalmente constan de un recipiente cilíndrico dentro del cual se colocan cuerpos que se mueven libremente y provocan la disminución del tamaño de partícula. Los cuerpos libres utilizados pueden ser bolas, rodillos o discos y su tamaño depende del tamaño inicial de la muestra y el tamaño que se desea obtener (Gandhi & Sarkar, 2016; Wills et al., 2006).

1.3.3. División de muestra

Una vez realizada la trituración de la muestra, la misma debe ser dividida de forma de obtener una cantidad adecuada para ser pulverizada. El proceso de

preparación de la muestra debe garantizar que el análisis de una pequeña cantidad de material final sea representativo de la muestra colectada durante el muestreo, por tanto, el procedimiento de división de muestra debe realizarse de manera tal, que no se pierda la representatividad.

La utilización de divisores de muestras (Figura 2a) es una elección de bajo costo y permite la obtención de sub-muestras representativas, sin embargo, deben tomarse en cuenta varios factores como el tamaño del equipo y el tipo de muestra para evitar sesgos en la división.

A su vez, es posible también utilizar el método de cono y cuarteo el cual consiste en colocar la muestra en una superficie plana y rígida formando un cono, achatar el cono y dividirlo en 4 partes iguales conservando dos cuartos opuestos y descartando los otros dos (Figura 2b) (Gandhi & Sarkar, 2016).

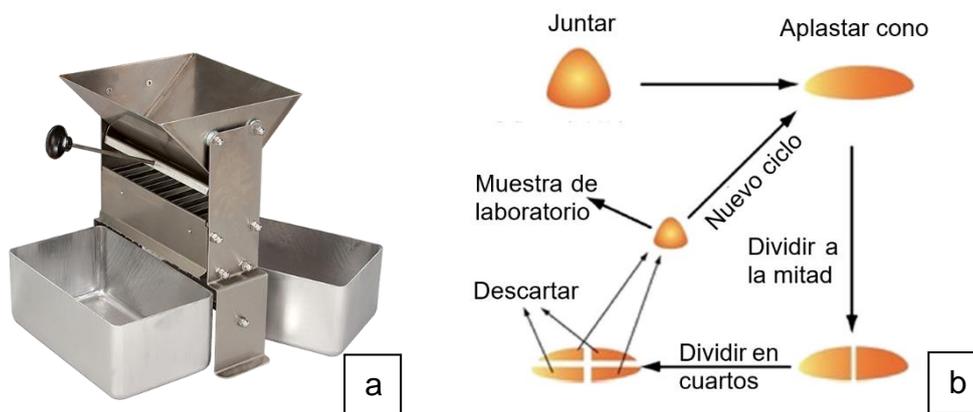


Figura 2. Opciones más usadas para división de muestras, (a) divisor de muestras rifle comercial; (b) esquema de división de muestras por método manual de cono y cuarteo.

1.3.4. Análisis de tamaño de partícula

El análisis del tamaño de partícula es un procedimiento de determinación de la distribución de las partículas de acuerdo con su tamaño. El mismo consiste en hacer pasar la muestra a través de una variedad de tamices de laboratorio. Estos tamices se colocan uno sobre otro de acuerdo al tamaño de apertura de la malla

colocando aquel con mayor apertura más arriba. Para facilitar el procedimiento los tamices pueden ser sometidos a vibración.

En el caso de mallas de apertura muy pequeña, se recomienda realizar el tamizado bajo corriente de agua para evitar aglomeración y atascamiento del material en la malla.

Este procedimiento puede ser utilizado para corroborar la eficiencia de trituración o pulverización de materiales geológicos, determinando el tamaño de partícula resultante. De esta forma es posible confirmar si luego del pretratamiento la muestra tiene el tamaño de partícula adecuado para la siguiente etapa (Drzymała & Swatek, 2007).

1.4. Métodos de preparación de muestras para análisis geoquímicos

Como fue descrito previamente, el análisis geoquímico de rocas requiere de etapas de pretratamiento largas y complicadas que incluyen la trituración, pulverización, fraccionamiento y secado de las muestras. Además de estas etapas, varias de las técnicas analíticas comúnmente utilizadas para análisis elemental de materiales geológicos requieren que la muestra reciba un tratamiento especial para su solubilización. Para esto, existen diferentes opciones de preparación de muestras como, por ejemplo: disoluciones ácidas en sistemas abiertos, cerrados o asistidos con radiación microondas; fusiones con sales alcalinas; preparación de discos fundidos; etc. (García Pinto et al., 2012).

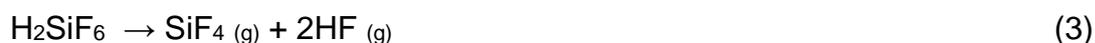
1.4.1. Disoluciones ácidas

La disolución de muestras utilizando ácidos es uno de los métodos más antiguos utilizados para la preparación de muestras orgánicas e inorgánicas. De manera general, la descomposición ácida destruye o remueve la matriz, reduciendo o eliminando algunos tipos de interferencias para la determinación (Mester & Sturgeon, 2003).

Normalmente, la descomposición es realizada usando una mezcla de ácidos oxidantes concentrados (HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4) y no oxidantes (HCl , HF , H_3PO_4), con calentamiento (Mester & Sturgeon, 2003). Para asegurar la completa

disolución de la matriz de silicatos comúnmente encontrada en muestras geológicas, es indispensable el uso de ácido fluorhídrico (HF) (Garcia Pinto et al., 2012). Este ácido requiere que el material de los frascos de digestión sea de teflón y que se tengan medidas de protección personal especiales a causa de la toxicidad única del ion fluoruro (F⁻) disociado que puede causar heridas significativas. Dado que es un ácido débil, el contacto con este puede pasar desapercibido ocurriendo con el tiempo una penetración profunda del ion F⁻ disociado. Este ion forma complejos con varios cationes bivalentes, como calcio y magnesio, interfiriendo así con el metabolismo de los mismos y generando dolor severo y destrucción celular. En casos de quemadura severa puede ocurrir toxicidad sistémica con hipocalcemia e hipomagnesemia (Bertolini, 1992).

La disolución de silicatos usando HF produce ácido hexafluorosilícico (H₂SiF₆) el cual puede ser descompuesto y removido por calentamiento y en un medio ácido con el exceso de HF, según ecuación 3.



El exceso de HF debe ser removido para evitar daños en las piezas de vidrio y cuarzo de los equipamientos. Puede ser eliminado por evaporación o por complejación con ácido bórico (H₃BO₃). La reacción de complejación sucede en dos etapas que se presentan con las ecuaciones 4 y 5.



Esta opción de complejación presenta la ventaja de evitar pérdidas de elementos volátiles y no se corren riesgos de contaminación por dejar los frascos de digestión abiertos. Sin embargo, se aumenta la cantidad de sólidos disueltos en las muestras y la complejidad de la matriz (Costa et al., 2008; Garcia Pinto et al., 2012).

La descomposición puede ser en sistemas abiertos o cerrados, con calentamiento convencional o con radiación microondas. Las digestiones ácidas

en sistemas abiertos han caído en desuso ya que existen grandes riesgos de pérdidas por volatilización y contaminación de las muestras. Los procedimientos modernos utilizan sistemas cerrados, ya que además tienen una mejor eficiencia en la disolución de algunos minerales, debido al aumento del punto de ebullición de los ácidos inorgánicos usados bajo presión, lo que disminuye los tiempos de tratamiento (Costa et al., 2008; Mester & Sturgeon, 2003).

Existen varios sistemas disponibles comercialmente que utilizan la descomposición en sistemas cerrados con calentamiento convencional, como la bomba Parr (Parr Instruments Company, USA), el sistema Berghof con frascos de digestión de PTFE (Berghof GmbH, Alemania) y el sistema de descomposición en altas presiones y temperaturas (High Pressure Asher, HPA, Anton Paar, Austria).

Actualmente, el método de descomposición con ácidos en sistema cerrado, que usa radiación de microondas es el más ampliamente utilizado debido a la rápida transferencia de calor, que hace posible realizar descomposiciones en tiempos más cortos. Además de eso, los sistemas modernos han sido desarrollados con diversos sistemas de seguridad monitoreando de forma continua variaciones de temperatura y presión (Balaram & Subramanyam, 2022; Dinali et al., 2019; Garcia Pinto et al., 2012).

1.4.2. Fusión alcalina

La preparación de muestras por fusión alcalina ha sido ampliamente utilizada por décadas para la solubilización de muestras geológicas. La principal ventaja de este procedimiento radica en su capacidad de solubilizar muestras conteniendo silicatos y óxidos refractarios presentes comúnmente en muestras geológicas y que difícilmente son disueltos por disolución ácida. El procedimiento consiste en la reacción con un fundente que puede ser una sal de borato, carbonato o Na_2O_2 y como resultado se obtiene un producto que puede ser fácilmente disuelto en ácidos minerales como HCl o HNO_3 (Bayon et al., 2009; Garcia Pinto et al., 2012; Panteeva et al., 2003).

Sin embargo, este procedimiento presenta algunas desventajas principalmente para el posterior análisis de elementos trazas por Espectrometría de masa con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) como por ejemplo:

- Alto contenido de sólidos disueltos totales en la solución final
- Riesgo de contaminación debido a la adición de grandes cantidades de reactivos y la utilización de crisoles metálicos
- Riesgo de pérdida de analitos por volatilización durante el calentamiento por realizarse en sistema abierto

1.4.3. Discos fundidos para análisis por XRF

Para el análisis de elementos mayoritarios en muestras geoquímicas, donde la técnica analítica de preferencia es espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF), la forma de preparación de muestras más utilizada es la elaboración de discos fundidos. En este procedimiento, una porción de muestra es colocada en un crisol de 95% platino /5% oro, junto a una mezcla adecuada de fundente, generalmente metaborato de litio o tetraborato de litio. La proporción de muestra: fundente y las mezclas de fundentes son optimizados según el tipo de muestra, siendo la relación más común 1:9. El crisol es típicamente calentado a una temperatura de 1050 °C por 6 min y luego otros 6 min con agitación de modo de homogenizar el fundido para luego volcar el contenido a un molde previamente calentado (Beckhoff et al., 2006).

1.5. Técnicas analíticas para determinación de composición elemental de rocas

En geoquímica, los elementos son divididos en dos categorías principales, dependiendo de la concentración en que se encuentran en las rocas. En primer lugar, los elementos mayoritarios son aquellos que están presentes en concentraciones de más de 1 % m/m y son llamados elementos formadores de rocas. Estos elementos son reportados como óxidos y típicamente incluyen: Si, Na, K, Ca, Mg, Fe y Al. Algunos elementos cuya concentración varía entre 0.1 - 1 % m/m, dependiendo del tipo de rocas, muchas veces también son agrupados con los elementos mayoritarios. Estos elementos son: Ti, Mn, P, C y S.

Por otro lado, el grupo de elementos traza que incluye todos los demás elementos con concentración menor a 0,1 % m/m y su concentración es expresada en partes por millón (ppm) o $\mu\text{g g}^{-1}$ (Toselli, 2009).

1.5.1. Elementos mayoritarios en rocas

La determinación de elementos mayoritarios en rocas es una determinación que se ha realizado por décadas. Varias técnicas analíticas han sido utilizadas para este propósito. Entre estas, se pueden citar los métodos clásicos y los instrumentales, como espectrometría de absorción atómica (AA), espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP OES), fluorescencia de rayos X (XRF)(Ogasawara et al., 2018a) y más recientemente espectrometría de emisión atómica con plasma de microondas (MIP OES) (Balaram, 2020; Geisenblösen et al., 2022; Santos et al., 2020; Silva et al., 2005).

Espectrometría de absorción atómica (AA)

La espectrometría de absorción atómica es una de las técnicas analíticas atómicas más utilizadas debido a su simplicidad, eficiencia y bajo costo. El primer espectrómetro de absorción atómica comercial fue introducido en 1959 y desde entonces se han registrado diversas aplicaciones de forma exponencial. Como puede verse en la Figura 3, el esquema de un AA simple es muy sencillo (Skoog et al., 2014). La muestra se introduce en un atomizador, donde a alta temperatura los elementos presentes se volatilizan y atomizan. Una fuente de radiación a una determinada longitud de onda atraviesa estos átomos en estado gaseoso y se produce absorción en frecuencias definidas según los átomos presentes. La intensidad de absorción es proporcional a la cantidad de analito presente. Existen muchos trabajos que reportan el uso de esta técnica para la determinación de elementos mayoritarios en muestras geológicas (Angino & Billings, 1967; Horowitz, 1984; Stafilov, 2000; Viets & O'leary, 1992). La principal desventaja de esta técnica analítica es que los elementos deben ser analizados uno por uno lo que hace que se necesite de mucho tiempo cuando se trata de gran cantidad de muestras para varios elementos. Por este motivo, en los últimos años ha sido reemplazada por otras técnicas secuenciales o simultáneas que permiten reducir considerablemente los tiempos de análisis.

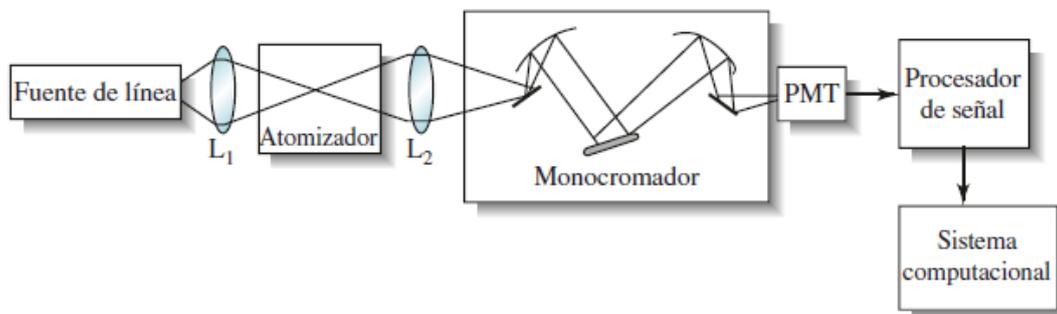


Figura 3: Esquema de espectrómetro de absorción atómica simple. Extraído de Skoog 2008

Espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP OES).

La técnica ICP OES es una técnica espectroscópica de emisión que se basa en el hecho de que los electrones excitados emiten energía a cierta longitud de onda cuando vuelven al estado basal. Lo particular de este proceso es que cada elemento emite energía a longitudes de onda particulares. En ICP OES se selecciona una o pocas longitudes de onda para cada elemento y la intensidad de emisión es proporcional a la cantidad del elemento que hay en la muestra estudiada. De esta forma es posible cuantificar los elementos presentes en las muestras analizadas determinando a qué longitudes de onda se está emitiendo energía y la intensidad de la misma y relacionándolo con la intensidad de emisión de un estándar.

Los equipos de ICP OES están conformados por varios componentes. Las partes principales consisten en: sistema de introducción de muestras, antorcha y espectrofotómetro.

El sistema de introducción de muestra consiste en una bomba peristáltica, tubos de diferentes materiales, un nebulizador y una cámara. La técnica requiere que la muestra sea un fluido o sea previamente solubilizada. La bomba peristáltica introduce la muestra junto con gas argón a través del nebulizador donde se genera un spray que entra en la cámara. En la cámara se separan las gotas

grandes del aerosol y solo las partículas más finas siguen hacia la antorcha. La nube de aerosol conteniendo la muestra y gas argón entra en la antorcha donde se encuentra el plasma generado y mantenido por una bobina de radiofrecuencia y gas argón. Las altas temperaturas del plasma (hasta 10.000 K), destruyen la mayor parte de la muestra lo que hace que el resultado analítico sea más independiente de la composición química de la muestra que en otras técnicas analíticas. Este plasma excita los átomos de las muestras que luego dan lugar a la emisión de radiación.

Muchos autores han utilizado esta técnica analítica para la determinación de elementos mayoritarios y menores en muestras geológicas puesto que las principales ventajas son la rápida determinación de múltiples analitos, amplio rango dinámico y bajos límites de detección (P. Briggs & Meier, 2002; Murray et al., 2000).

Espectrometría de emisión atómica con plasma de microondas (MIP OES)

La técnica MIP OES, al igual que en ICP OES, se basa en la emisión de energía a cierta longitud de onda cuando los electrones de un átomo excitado vuelven al estado basal. Los sistemas de introducción de muestras son semejantes donde la muestra es transportada con una bomba peristáltica, nebulizada y pasa por una cámara de nebulización antes de entrar en la antorcha.

A diferencia del ICP OES, el plasma donde los átomos de la muestra son excitados es inducido por radiación de microondas y el gas utilizado es nitrógeno.

Debido a las temperaturas claramente inferiores alcanzadas con el plasma de nitrógeno (5000 K), en comparación con aquel alcanzado en ICP OES con argón (6000-10000 K), las sensibilidades son menores por lo que muchas veces no es adecuado para el análisis de elementos traza (Williams et al., 2019).

A pesar de esto, la técnica MIP OES es cada vez más utilizada para la determinación de elementos mayoritarios en muestras geológicas (Balaram, 2020; Geisenblösen et al., 2022; Santos et al., 2020; Silva et al., 2005), debido a que presenta la ventaja de analizar múltiples elementos en tiempos cortos, el

costo de inversión es significativamente menor y, sobre todo, los costos de operación son mucho menores por trabajar con un plasma de nitrógeno en lugar de ser un plasma de argón.

Fluorescencia de rayos X (XRF)

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética, descubierta por Wilhelm Röntgen en 1895. Las técnicas analíticas basadas en la espectrometría y en la difracción de rayos X son al día de hoy muy utilizadas, principalmente en el control de producción de diversas industrias, así como en estudios de investigación pura y aplicada.

Los fotones de rayos X se producen luego de la eyección de un electrón desde un orbital interior de un átomo cuando este es irradiado y la subsecuente transición de un electrón desde un orbital de mayor energía a ocupar el orbital interior que quedó libre (menor energía). La energía del fotón emitido es proporcional a la diferencia de energía de los dos orbitales.

La espectrometría de fluorescencia de rayos X permite la identificación de un elemento, mediante la medida de la longitud de onda o de la energía de la radiación de emisión característica. Este método, permite realizar la cuantificación de un elemento, midiendo la intensidad emitida en una línea característica y luego relacionándola con la intensidad de una concentración conocida (Jenkins, 1999).

Hoy en día, la técnica XRF es la más utilizada para la determinación de elementos mayoritarios en muestras geológicas por presentar importantes ventajas como rapidez de medida, relativa facilidad en la preparación de la muestra y buena exactitud (Ogasawara et al., 2018; Taggart & Siems, 2002; Verma et al., 2019).

1.5.2. Elementos traza en rocas

Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

La espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo es una técnica analítica cuya aplicación ha crecido exponencialmente desde su desarrollo en 1983. La principal razón para la amplia aplicación de esta técnica es sin duda, la habilidad de realizar determinaciones multielemento en niveles de ultratrazas.

Es una técnica que se caracteriza por su rápida velocidad de análisis, bajísimos límites de detección y capacidad de determinación isotópica. Además de esto, su amplio rango dinámico le permite realizar análisis no solo en niveles de partes por trillón (ppt) sino que también en concentraciones elevadas de partes por millón (ppm). Las principales áreas de aplicación son: estudios ambientales, geológicos, semiconductores, biomedicina y aplicaciones nucleares.

Todos los ICP-MS que comercializan las diferentes marcas poseen básicamente la misma estructura. En la Figura 4 se presenta un esquema básico de los componentes de un ICP-MS. El sistema de introducción de muestra y la antorcha donde se genera el plasma tienen las mismas características que las de un equipo de ICP OES. La diferencia entre estas técnicas radica en que en ICP-MS el plasma se utiliza para generar iones de carga positiva en vez de fotones. Se trabaja para lograr que los iones generados lleguen al detector mientras se evita que los fotones lo hagan ya que estos aumentan el ruido de la señal.

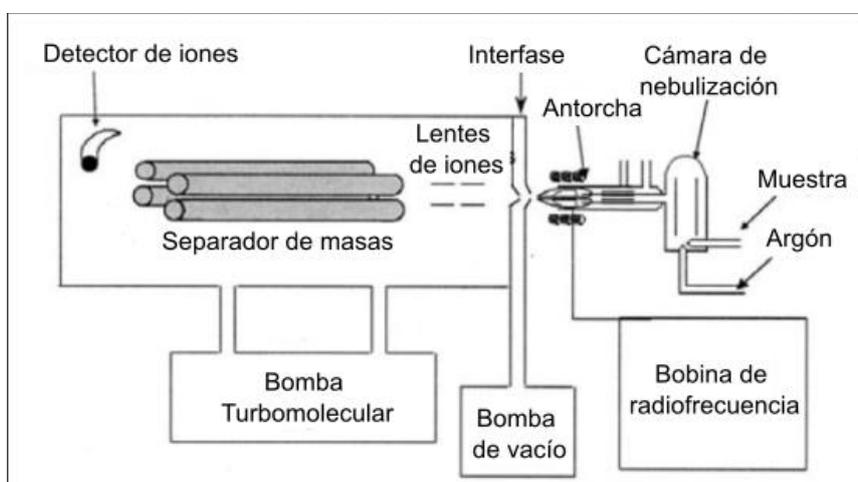


Figura 4. Esquema básico de un ICP-MS. Adaptado de Thomas 2004.

Los iones generados en el plasma, son direccionados al espectrómetro de masas a través de una interfase mantenida a vacío de 1 a 2 Torr. La interfase consiste en dos conos metálicos con pequeños orificios concéntricos y el separador de masas es mantenido a un vacío de 10^{-3} Torr.

Existen varios tipos de separadores de masas, siendo el más simple y comúnmente utilizado el cuadrupolo. En este sistema, los iones son seleccionados según su relación masa/carga para llegar hasta el detector, evitando que el resto de los iones (interferencias e iones de matriz) sean detectados. Posteriormente, los iones son convertidos en una señal eléctrica proporcional permitiendo su cuantificación.

Los ICP-MS de cuadrupolo actuales utilizan diferentes modos de medida para corrección de interferencias. En primer lugar, el modo estándar (STD) utiliza ecuaciones matemáticas de corrección, determinadas empíricamente mediante el análisis de disoluciones monoelementales y la determinación de la señal del elemento en la solución en relación a la señal de las especies interferidas. Por otro lado, existen dos métodos que utilizan gases para corrección de interferencias. El modo celda de colisión (KED) introduce gas Helio el cual al colisionar en mayor probabilidad con moléculas grandes tiene el efecto de reducir la cantidad de moléculas poliatómicas que llegan al detector y por tanto reducir su interferencia. Si bien el modo KED es más eficiente para remoción de interferencias, ya que el Helio colisiona con todas las moléculas poliatómicas, también tiene el efecto indeseable de disminuir la sensibilidad ya que colisiona también, aunque en menor medida, con los átomos a determinar. El tercer modo disponible es el de celda de reacción (DRC). Este modo utiliza gases reactivos como ser NH_3 los cuales reaccionan de forma diferencial según las moléculas convirtiéndolas en otras moléculas que no interfieren o en moléculas neutras, eliminando algunos tipos de interferencias (Tanner et al., 2002; Thomas, 2004).

Análisis por Activación neutrónica (NAA)

Los métodos de activación neutrónica se basan en la medición de la radioactividad o la radiación que se produce en las muestras cuando las mismas son irradiadas con neutrones o partículas cargadas. En la Figura 5 se presenta

el proceso más comúnmente utilizado en los análisis por activación neutrónica. En este proceso, un núcleo diana captura un neutrón dando lugar a un compuesto excitado el cual vuelve al estado basal casi instantáneamente mediante emisión de uno o más rayos gamma característicos. En muchos casos, luego de esta emisión se forma un nuevo núcleo radioactivo que pasando por una desintegración β^- puede dar un núcleo excitado y emitir otro rayo gamma característico, llamado rayo gamma retrasado. Este segundo rayo gamma es el que más frecuentemente se utiliza en NAA para identificar y cuantificar elementos presentes en una muestra (Skoog et al., 2008).

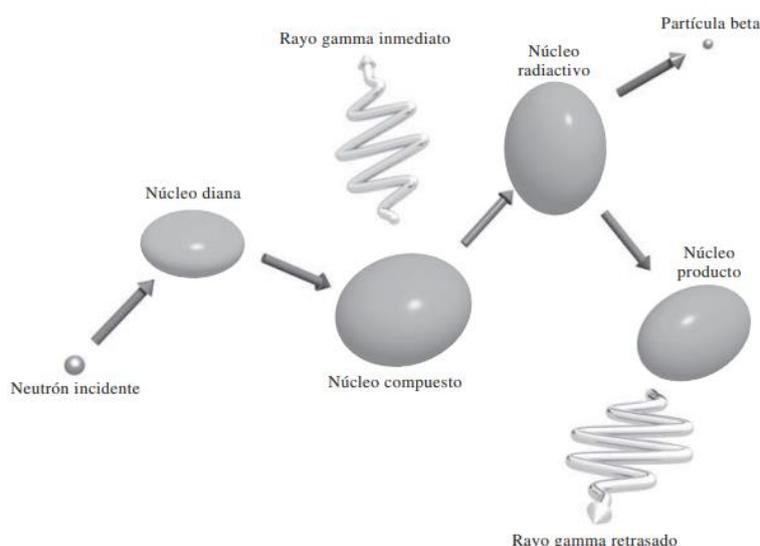


Figura 5- Proceso de excitación de núcleo y emisión de radiación gamma en NAA. Tomada de “Principios de Análisis instrumental-Skoog 2008”

Las principales ventajas de NAA radican en la alta sensibilidad, la preparación mínima de la muestra y la fácil calibración. Además, las reacciones nucleares y los procesos de decaimiento son virtualmente independientes de la estructura química y física, haciendo que las determinaciones sean poco afectadas por la matriz. A su vez, generalmente se trata de métodos no destructivos por lo que pueden ser usados en muestras únicas como objetos de arte, muestras forenses y objetos arqueológicos (Skoog et al., 2008). Esto hace con que sea una técnica muy buena para la determinación de elementos traza en muestras geológicas por lo que hay muchos trabajos con esta técnica (Balaram, 2019; Potts & Robinson, 2003).

Sin embargo, su aplicación no es tan extendida por ser una técnica que necesita de grandes equipamientos, instalaciones muy caras que genera desechos radioactivos. Además, para el caso de radionúclidos de vida larga, los tiempos de medida son muy extensos (Skoog et al., 2008).

1.6. Otros parámetros determinados en muestras geológicas

1.6.1. Pérdida por calcinación (*Lost on ignition-LOI*)

La pérdida por calcinación es un procedimiento muy utilizado en química analítica inorgánica, en particular en el análisis de minerales y suelos. Comprende la medición de la pérdida de peso de una muestra luego que la misma es calcinada por un cierto tiempo y temperatura, hasta peso constante. En el análisis de roca, es ampliamente utilizado como medida de los componentes volátiles totales (ej. H₂O, CO₂, F, Cl, S, etc.).

La suma del valor de LOI y el contenido de los óxidos mayoritarios, determinados en el análisis de roca total, se utiliza para evaluar la exactitud analítica. Se espera que determinaciones con resultados confiables arrojen una suma total cercana al 100 % m/m, como norma general se acepta 100 ± 1 % m/m. Además, la determinación del LOI es utilizada como un indicador de la alteración de rocas volcánicas como resultado de la hidratación o calcinación de minerales (Lechler & Desilets, 1987).

1.6.2. Análisis petrográficos

La petrografía se encarga de la descripción y clasificación de las rocas a distintas escalas, macro-, meso y microscópica. Una de las herramientas más importantes para el análisis petrográfico es el microscopio de polarización, que permite obtener una imagen aumentada y utilizar las propiedades ópticas de los minerales que componen una roca para reconocerlos. De este modo es posible determinar la composición mineral y la textura, los dos aspectos clave para la clasificación, aún en rocas de tamaño de grano muy fino (Philpotts, 1989).

La observación microscópica se realiza en secciones o láminas delgadas de un espesor de 30 micras, dado que a esos espesores la mayoría de los minerales formadores de roca son transparentes a la luz.

Para la identificación de minerales muy pequeños o para estudios específicos, muchas veces se utilizan otros equipamientos como difractómetro de rayos X o microscopio electrónico.

Por otra parte, la petrografía en su concepción más amplia, incluye la determinación de la composición química de las rocas, ya que esta información es de altísima relevancia para la descripción y clasificación de las rocas.

Difracción de rayos X

Gracias al descubrimiento de los rayos X en 1895 por Röntgen, a la contribución de Von Laue con el descubrimiento de la difracción de rayos X en 1912 y a la teoría planteada por los Bragg (padre e hijo), fue posible una mejor comprensión de la estructura cristalina de la materia.

Desde entonces, la difracción de rayos X (XRD) en polvo ha sido una técnica analítica muy utilizada para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases minerales en múltiples tipos de muestras.

Esta técnica se basa en la interferencia constructiva de un haz de rayos X monocromático y los planos de la estructura cristalina de la muestra. Cuando un haz de rayos X incide en una estructura cristalina, ocurre dispersión. Aunque la mayoría de la dispersión interfiere con ella misma y es eliminada (interferencia destructiva), cuando la dispersión en cierta dirección se encuentra en fase con los rayos dispersados en otros planos y se combina aumentando la amplitud de las ondas, la difracción ocurre (interferencia constructiva) (ver Figura 6). Siendo que cada material cristalino tiene una estructura atómica característica, difractará los rayos X en un patrón único y característico (Poppe et al., 2001).

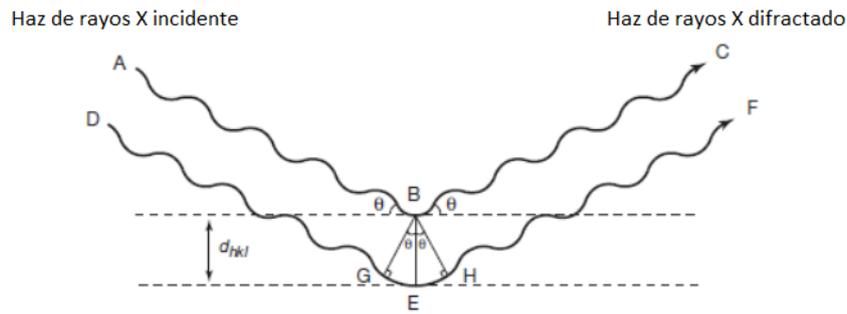


Figura 6. Esquema de difracción de rayos X. Modificado de Perkins 2014.

Los rayos dispersados se encontrarán en fase o no dependiendo del ángulo incidente, la distancia entre los planos de átomos y la longitud de onda incidente. La ecuación de Bragg describe esta relación ($n\lambda = 2d \sin \theta$) (Perkins, 2014).

El esquema básico de un difractómetro de rayos X, presentado en la Figura 7, consta de una fuente monocromática de radiación y un detector de rayos X situados en la circunferencia de un círculo graduado donde en el centro se encuentra la muestra a analizar. Mecánicamente, se van girando el detector y la muestra para ir variando el ángulo (θ) de incidencia del haz de radiación para que dependiendo de la distancia entre átomos suceda la difracción. Una vez que el rayo X es difractado viaja en un ángulo de 2θ respecto al haz incidente. La difracción ocurrirá en tantos ángulos 2θ diferentes como distancias entre planos de átomos haya en el cristal.

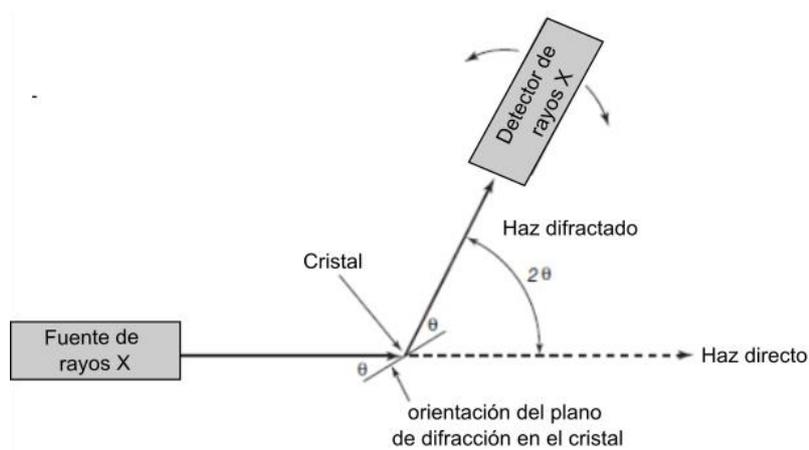


Figura 7 Esquema básico de un Difractómetro de rayos X. Modificado de Perkins 2014.

Adicionalmente, los instrumentos poseen rendijas divergentes, ubicadas entre la fuente de rayos X y la muestra, y entre la muestra y el detector, para limitar la radiación dispersa (no difractada), reducir el ruido de fondo y colimar la radiación. La identificación cualitativa mineral a partir del espectro obtenido es realizada por comparación de la posición de los picos y sus intensidades relativas con datos de difracción de minerales puros, generalmente usando bases de datos.

XRD es una técnica especialmente útil para la identificación de minerales en rocas sedimentarias y volcánicas de grano fino donde el análisis petrográfico no es adecuado. Es una técnica sencilla de realizar, ya que solo se necesita colocar la muestra de polvo fino sobre un soporte, y no es destructiva (Perkins, 2014).

1.7. Isótopos Radiogénicos

Los isótopos radiogénicos son utilizados en geoquímica con dos propósitos principales. En primer lugar, en geocronología, para determinar la edad de rocas y minerales; y recientemente, para estudios petrogenéticos donde se identifican la fuente de los magmas y los procesos evolutivos posteriores. Esta rama de conocimiento se denomina geología isotópica o geoquímica isotópica.

1.7.1. Geocronología

Gracias al trabajo sobre radioactividad natural de Rutherford y Soddy en 1903, fue posible conocer que el proceso de decaimiento radioactivo es exponencial e independiente de las condiciones químicas y físicas. Es por esto que, las frecuencias de decaimiento radioactivo pueden ser utilizadas para medidas de tiempo geológico. A continuación, se presentan las técnicas más utilizadas en geocronología: diagramas de isócronas y edad modelo.

Datación

Uno de los sistemas más utilizados para determinación de edades radiométricas es el de U-Pb. Este sistema es muy robusto ya que utiliza los procesos de decaimiento independientes de tres pares isotópicos, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$; $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$;

$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$. A su vez, se cuenta con la existencia de ^{204}Pb el cual es usado como isótopo de referencia por no formar parte de los procesos de desintegración de los pares de isótopos.

Este sistema puede ser utilizado para datación de eventos geológicos en diferentes minerales. El circón es uno de los mineral más utilizado, debido a su resistencia a diversos eventos geológicos de alta presión y temperatura y también por poseer una gran afinidad química por el U y un comportamiento incompatible con el Pb.

Cálculo de isócronas

Un diagrama de isócrona es un gráfico de dos variables de medidas de relación de un par de isótopos padre-hijo de un grupo de muestras co-genéticas. La línea recta formada por el grupo de muestras es llamada de isócrona y la pendiente es proporcional a la edad del grupo de muestras.

Este método requiere de un grupo de muestras co-genéticas, formadas del mismo magma primario, y se asume que no ha habido intercambio de los isótopos padre e hijo más allá del correspondiente al decaimiento radioactivo.

A continuación, se presenta la Tabla 2 con los sistemas más utilizados en geocronología.

Tabla 2- Sistemas de decaimiento más utilizados en geocronología.

Sistema	Esquema de decaimiento	Constante de decaimiento c (años⁻¹)
Rb-Sr	$^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr} + \beta$	$1,42 \times 10^{-11}$
Sm-Nd	$^{147}\text{Sm} \rightarrow ^{143}\text{Nd} + \text{He}$	$6,54 \times 10^{-12}$
K-Ar	$^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar} - \beta$	$0,581 \times 10^{-10}$

Tomando como ejemplo el sistema Rb-Sr, los átomos de ^{87}Sr en una roca que ha permanecido en un sistema cerrado ($^{87}\text{Sr}_m$) por un tiempo t está dada por la ecuación $^{87}\text{Sr}_m = ^{87}\text{Sr}_0 + ^{87}\text{Rb}_m(e^{\lambda t} - 1)$. Donde $^{87}\text{Sr}_0$ es el número de átomos presentes cuando la muestra se formó, $^{87}\text{Rb}_m$ es el número de átomos presentes

hoy y λ es la constante de decaimiento. Debido a la dificultad en la medida de la concentración absoluta de un isótopo, normalmente se miden cocientes de isótopos utilizando un isótopo que no forme parte del esquema de decaimiento. En este sistema se utiliza el ^{86}Sr y se presenta la ecuación reescrita (6)

$$^{87}\text{Sr} \left[\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right] m = \left[\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right]_0 + \left[\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}} \right] m (e^{\lambda t} - 1) \quad (6)$$

En la Figura 8 se muestra un ejemplo de diagrama de isócrona y la edad es calculada a partir de la pendiente con la siguiente ecuación $t = 1/\lambda \ln(\text{pendiente} + 1)$

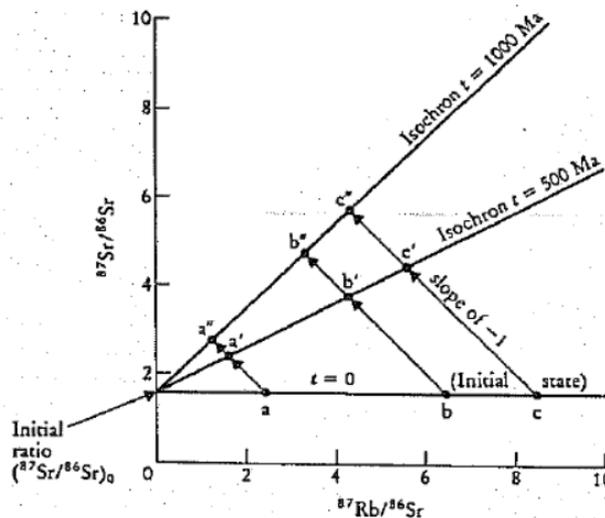


Figura 8. Ejemplo de diagrama de isócrona para sistema Rb-Sr. Modificado de Rollinson (1993).

Edades modelo

La edad modelo es una medida del tiempo que ha pasado desde que una muestra ha sido separada del manto del cual derivó. El sistema compuesto por isótopos de Samario (Sm) y Neodimio (Nd) es el más utilizado para cálculo de edades modelo y la principal ventaja es que puede ser calculado a partir de una sola muestra.

El modelo se basa en suponer una determinada composición isotópica del manto de origen. En el caso de isótopos de neodimio, generalmente se utilizan dos modelos de manto, CHUR (composición primordial de la tierra) y DM (manto empobrecido).

El modelo CHUR asume que el manto primitivo de la Tierra tenía la misma composición isotópica que la media de meteorito condrítico al momento de formación de la Tierra. De esta forma, la edad modelo calculada relativa a CHUR, es el tiempo en el pasado en que la muestra fue separada del manto adquiriendo una composición diferente de relación Sm/Nd.

Las edades modelo respecto al DM se basan en que varios estudios sugieren que el manto que alimenta la corteza continental ha evolucionado con una relación Sm/Nd mayor a la de CHUR. Por esta razón, las edades modelo para la corteza continental son más frecuentemente calculadas con respecto al manto empobrecido (DM) que al CHUR (Rollinson, 1993).

Es importante tener en cuenta que el cálculo de edades modelo se basa en varias suposiciones. En primer lugar, la composición isotópica del manto de partida, ya sea CHUR o DM. En segundo lugar, se asume que la relación Sm/Nd no se ha modificado por fraccionamiento una vez que se separan las muestras del manto. Por último, se supone que todo el material proviene del manto en un solo evento.

Los elementos Sm y Nd poseen características químicas muy semejantes y ambos son químicamente muy estables, tienen baja movilidad y, por tanto, alta resistencia a la abertura del sistema. Por este motivo, la técnica Sm-Nd es muy utilizada para los métodos en roca total en los cuales se pueden determinar las edades de formación de corteza. El radio iónico del Nd^{+3} es levemente mayor, lo que hace que el Sm^{+3} sea levemente más compatible con las fases menos diferenciadas y por tanto los cocientes $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ aumenten y $^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$ disminuya cuando aumenta el aporte de fuentes de la corteza en la formación de las rocas.

1.7.2. Geología Isotópica

Los cocientes isotópicos en un magma son característicos de la fuente de la cual provienen y permanecen inalterados durante posteriores eventos de fraccionamiento. Esto se debe a que la diferencia de masa entre los pares de

isótopos radiogénicos usados en geoquímica es tan pequeña que el par isotópico no puede ser fraccionado por procesos de equilibrio cristal-líquido.

Es por esto que distintas regiones pueden ser reconocidas por sus características isotópicas únicas. Incluso, es posible reconocer mezclas de diferentes fuentes. Para esto, en geología isotópica es necesario caracterizar diferentes reservorios isotópicos en la corteza y el manto para los diferentes sistemas isotópicos.

1.8. Validación de métodos analíticos

La validación de un método analítico es un proceso indispensable ya que confirma que el método posee las capacidades requeridas para la aplicación. Es importante no solo la evaluación de la performance del método sino también evaluar que sea adecuado para el objetivo (Magnusson & Örnemark, 2014).

Varios organismos internacionales han establecido guías para validación de métodos analíticos. Una de las guías más utilizada para validación de métodos de análisis inorgánicos es la Guía de la Eurachem (Magnusson & Örnemark, 2014). Esta guía establece una serie de características que deben ser estudiadas para evaluar la performance de un método. A continuación, se detallan las principales características de este listado:

- Selectividad – capacidad de un método para determinar un analito en particular, dentro de una mezcla o matriz, sin interferencia de otros componentes de comportamiento similar.
- Límites de detección y cuantificación – Mínima concentración a la cual el analito puede ser detectado y cuantificado, respectivamente.
- Rango de trabajo – rango en el cual el método arroja resultados con una incertidumbre aceptable.

- Sensibilidad analítica - cambio en la respuesta del instrumento que corresponde a un cambio en la concentración del analito.

- Veracidad – evaluación de qué tan cercano es el resultado arrojado por el método al respecto del valor de referencia. Es generalmente evaluado mediante el cálculo del % de recuperación

$$\% R = (\text{Valor promedio obtenido} / \text{valor de referencia}) * 100$$

El valor de referencia puede ser el correspondiente a un material de referencia certificado o el obtenido por un método de referencia. De no contar con las opciones anteriores es posible preparar una muestra artificial y realizar el método de adiciones estándar o fortificaciones sobre la muestra.

Varios organismos internacionales recomiendan que bajo ciertas condiciones se utilice el % de recuperación del método analítico para realizar corrección de los resultados obtenidos por el método y así compensar por posibles errores (Thompson et al., 1996).

- Precisión – es una medida de qué tan cercanos son los resultados obtenidos por el método. Se evalúa con la repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad, mediante el cálculo de la desviación estándar relativa porcentual (% RSD). Como criterio de aceptación, generalmente se toma en cuenta que la desviación estándar (σ) es función de la concentración medida y por tanto el valor de % RSD considerado aceptable está relacionado con la concentración de cada analito en particular. Para estimar este valor aceptable, una opción es utilizar la ecuación de Horwitz (7) la cual es una ecuación empírica llamada trompeta de Horwitz por su forma (Figura 9). Esta ecuación es aceptada por los principales organismos internacionales y permite estimar el valor de % RSD para una dada concentración (Horwitz & Albert, 2006; Miller & Miller, 2010).

- Incertidumbre - intervalo, asociado con el resultado de medida que expresa el rango de valores que puede ser atribuidos a la cantidad medida.

- Robustez - medida de la capacidad de no verse afectado por pequeñas variaciones de los parámetros del método.

$$RSD = \pm 2^{1-0.5 \log c} \quad (7)$$

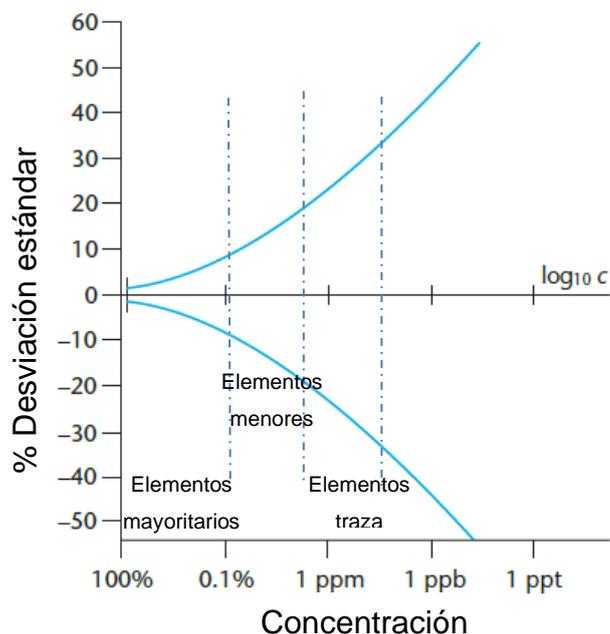


Figura 9. Trompeta de Horwitz. Adaptada de Horwitz 2006.

En la guía, se presentan pautas y recomendaciones para realizar la evaluación de los diferentes parámetros y lograr la validación completa de un método. Sin embargo, también se pone énfasis en que, si se trata de métodos ya validados, es importante tomar en cuenta qué tan confiable es la información que se brinda sobre la validación. Generalmente, si se trata de métodos normalizados o presentados por organismos internacionales o donde la validación se realizó en estudios colaborativos, se puede tener cierta seguridad de los resultados.

Además, debe ser corroborado que la información obtenida en la validación es adecuada para el propósito que se le pretende dar, así como verificar la performance del método en el laboratorio (Magnusson & Örnemark, 2014).

CAPITULO 2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

2.1. Justificación

Componen la corteza terrestre diversos tipos de rocas, de estas las ígneas son las más abundantes. Con el objetivo de modelar los procesos de génesis y evolución de los magmas que llevaron a la formación de este tipo de roca, y de determinar su ambiente tectónico generador, se han utilizado, desde el siglo pasado, diferentes diagramas químicos de clasificación y caracterización.

Estos diagramas utilizan análisis químicos de elementos mayoritarios y trazas. Uno de los principales desafíos que presenta la determinación de elementos en muestras de roca es el pre-tratamiento de las mismas ya que la mayoría de las técnicas analíticas utilizadas requieren que la muestra se presente en estado líquido. Esta etapa es conocida como el “cuello de botella” del proceso analítico porque normalmente tiende a ser la más lenta y laboriosa. La selección y optimización del método de pre-tratamiento de muestra debe ser adecuada para el análisis debido a que la calidad de los resultados dependerá fuertemente de ello.

Algunos de los elementos seleccionados como caracterizadores de las rocas deben ser determinados utilizando técnicas analíticas avanzadas y complejas, capaces de detectar concentraciones en niveles traza. Una de estas técnicas es ICP-MS que presenta las siguientes ventajas: muy bajos límites de detección, amplio rango dinámico, gran velocidad de análisis por ser multielemental y capacidad de determinar la mayoría de los elementos de la tabla periódica y sus isótopos.

Este tipo de determinaciones no se encontraba disponible en Uruguay al inicio de la investigación que generó esta tesis y existen varios grupos de investigación que las requieren. La posibilidad de realizar determinaciones geoquímicas en nuestro país sería beneficioso para las investigaciones que se llevan a cabo, no

solo desde el punto de vista de la celeridad en los procesos, sino también en cuanto a los costos que implica el envío de muestras al exterior para su análisis. En esta necesidad radica la importancia del desarrollo de métodos analíticos de determinaciones de geoquímica de rocas, en especial de rocas ígneas, adecuados para la clasificación y caracterización de las mismas.

2.2. Objetivo general

Desarrollo de métodos de preparación de muestras de roca y análisis de elementos mayoritarios y traza y su aplicación para la clasificación y caracterización de rocas ígneas.

2.3. Objetivos específicos

Optimización y validación de métodos de pretratamiento y preparación de muestras de roca para posterior análisis de elementos traza y mayoritarios, simples y rápidos, buscando alternativas al uso de métodos clásicos.

Selección de elementos traza y mayoritarios utilizados para la clasificación y caracterización de rocas ígneas.

Desarrollo y validación de una metodología analítica de determinación de elementos traza mediante ICP-MS. Estudio de interferencias y métodos de remoción de las mismas.

Determinación de elementos traza y mayoritarios que permitan la clasificación y caracterización de rocas ígneas de interés para mapeo geológico y potencial explotación de recursos naturales de nuestro país.

Aplicación de las técnicas desarrolladas para la caracterización y clasificación de rocas ígneas en una zona de interés de Uruguay de forma de contribuir en el conocimiento de esa zona.

CAPITULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se detallan los reactivos, materiales e instrumentos utilizados para alcanzar los objetivos de la tesis. Además, se describe en detalle la selección y toma de muestras, así como los procedimientos analíticos utilizados para pretratamiento y tratamiento de muestras y validación de los métodos de determinación de los diferentes parámetros y analitos de interés.

3.1. Reactivos y materiales

- Agua destilada preparada con destilador de agua, Monodest 3000 (Brand, Alemania).
- Agua ultrapura de resistividad 18,2 MΩcm (ASTM Tipo I), preparada a partir de Productor de agua ultrapura, Easy Pure II (Thermo Scientific, Estados Unidos) .
- Ácido fluorhídrico ultrapuro, preparado a partir de Ácido Fluorhídrico (HF) 40% v/v p.a. (Merck, Alemania) por destilación con Sistema de purificación de ácidos por sub-ebullición para destilación de HF, subCLEAN PTFE sub-boiling distillation system (MILESTONE, Italia).
- Ácido clorhídrico ultrapuro, preparado a partir de ácido clorhídrico 37% v/v p.a. (Merck, Alemania) por destilación con sistema de purificación de ácidos por sub-ebullición, para destilación de HCl y HNO₃, DuoPur Subboiling distillation system (MILESTONE, Italia).
- Ácido nítrico ultrapuro, preparado a partir de ácido nítrico 65% v/v p.a. (Merck, Alemania) por destilación con sistema de purificación de ácidos por sub-ebullición, para destilación de HCl y HNO₃, DuoPur Subboiling distillation system (MILESTONE, Italia).
- Ácido bórico p.a. (Merck, Alemania).
- Muestras de mano de cuarzo natural procesado utilizando los mismos pasos y equipos que las muestras de estudio.
- Tubos de centrífuga graduados de 50 y 15 mL, con tapa de rosca (Corning, Estados Unidos).
- Disoluciones estándar para medidas por MIP OES:

- ICP Multi element standard solution IV (Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn), (Merk, Alemania), n° 11355.
- Disolución estándar monoelemental de Titanio (Perkin Elmer, Estados Unidos) n° N9300162.
- Disoluciones estándar para medidas por ICP-MS:
 - ICP Multi element standard solution XXI (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn), (Merk, Alemania), n° HCSS190098.
 - Multielement calibration STD 5 (B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr), (Perkin Elmer, Estados Unidos) n° N9300235.
 - Disolución estándar monoelemental de Torio (Perkin Elmer, Estados Unidos) n° N93003842.
 - Rare earth element mix for ICP n° 67349 (Sigma Aldrich, Estados Unidos).
 - Disolución estándar monoelemental de rodio, Rhodium ICP-MS Standard ready-to-use, 10 mg kg⁻¹ n° 04026-100ML-F (Sigma Aldrich, Estados Unidos).
- Gas argón de alta pureza, > 99,998 (Air Liquide, Uruguay).
- Gas helio de alta pureza, > 99,999 (Air Liquide, Uruguay).
- Solución comercial para verificación de ICP-MS Perkin Elmer, Setup 1 µgL⁻¹ (Be, Ce, Fe, In, Li, Mg, Pb, U) (Perkin Elmer, USA).
- OREAS 506 – Porphyry Copper-Gold-Molybdenum Ore (OREAS, Australia).
- OREAS 507 – Porphyry Copper-Gold-Molybdenum Ore (OREAS, Australia).
- OREAS 602 - High Sulphidation Epithermal Ag-Cu-Au Ore (OREAS, Australia).
- OREAS 604 - High Sulphidation Epithermal Ag-Cu-Au Ore (OREAS, Australia).
- RGM-2, Rhyolite Glass Mountain (USGS, Estados Unidos).
- BHVO-2, Basalt Hawaiian Volcanic Observatory, (USGS, Estados Unidos).
- BCR-2, Columbia River, (USGS, Estados Unidos).

3.2. Instrumentos

- Sistema de Posicionamiento Global-GPS, Etrex 20x (Garmin, USA).
- Piqueta de acero para toma de muestras de roca (Eastwing, USA).
- Trituradora de mandíbulas Denver N°2 (Denver, USA).
- Tituradora de mandíbula secundaria Fritsch Pulverisette 1 (Fritsch, Idar-Oberstein, Germany).
- Divisor de muestras (Humboldt Wedag, Cologne, Germany).
- Pulverizadora de aros de ágata Jurgens Siebtechnik TS 100A (Siebtechnik, Mülheim, Germany).
- Tamices de acero inoxidable DIN 4188 de 15 cm de diámetro de 2 mm, 250 μm y 180 μm (Retsch, Düsseldorf, Germany).
- Estufa de secado de 40 L S25 (Mettler, Alemania).
- Mufla Lindberg Blue M (Thermo Scientific, USA).
- Balanza analítica, CPA124S (Sartorius, Alemania).
- Balanza auxiliar, L610 (Sartorius, Alemania).
- Deshumificador para sala de balanzas, 2G06A (Panavox, China).
- Pipetas automáticas, Research Plus Pipette (Eppendorf, Alemania).
- Dispensadores de Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico, Dispensette (Brand, Alemania).
- Dispensador de Ácido Fluorhídrico, Dispensette TA trace analysis (Brand, Alemania).
- Sistema de Digestión por Radiación Microondas, Multiwave 3000, con sensor de presión y temperatura, equipado con rotor HF100 de 16 vasos de polipropileno. (Anton Paar, Austria).
- Espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), NEXION 300D, con autosampler S10 y cámara Scott para introducción de muestras compatible con HF, (PERKIN ELMER, Estados Unidos).
- Espectrómetro de Emisión Atómica con Plasma Inducido por Microondas (MIP OES), MP AES 4210, con autosampler SPS 4 (Agilent, USA).
- Crisoles de cerámica de 10 mL para LOI (Coors, Sigma-Aldrich).
- Sierra circular para corte de rocas.
- Estereomicroscopio Eclipse (Nikon, Japón).

3.3. Toma de muestras y selección

Con la finalidad de demostrar la aplicabilidad de los métodos a ser desarrollados para la caracterización y clasificación de rocas ígneas en una zona de interés de Uruguay, y a su vez contribuir en el conocimiento de un área de estudio del país, se seleccionó un área de trabajo dentro del Macizo Valle Chico.

El Macizo de Valle Chico es un complejo ígneo localizado en el SE de Uruguay (Figura 10). Este complejo cubre aproximadamente 250 km² con una forma elíptica con orientación aproximada NE–SW (Muzio et al., 2002).

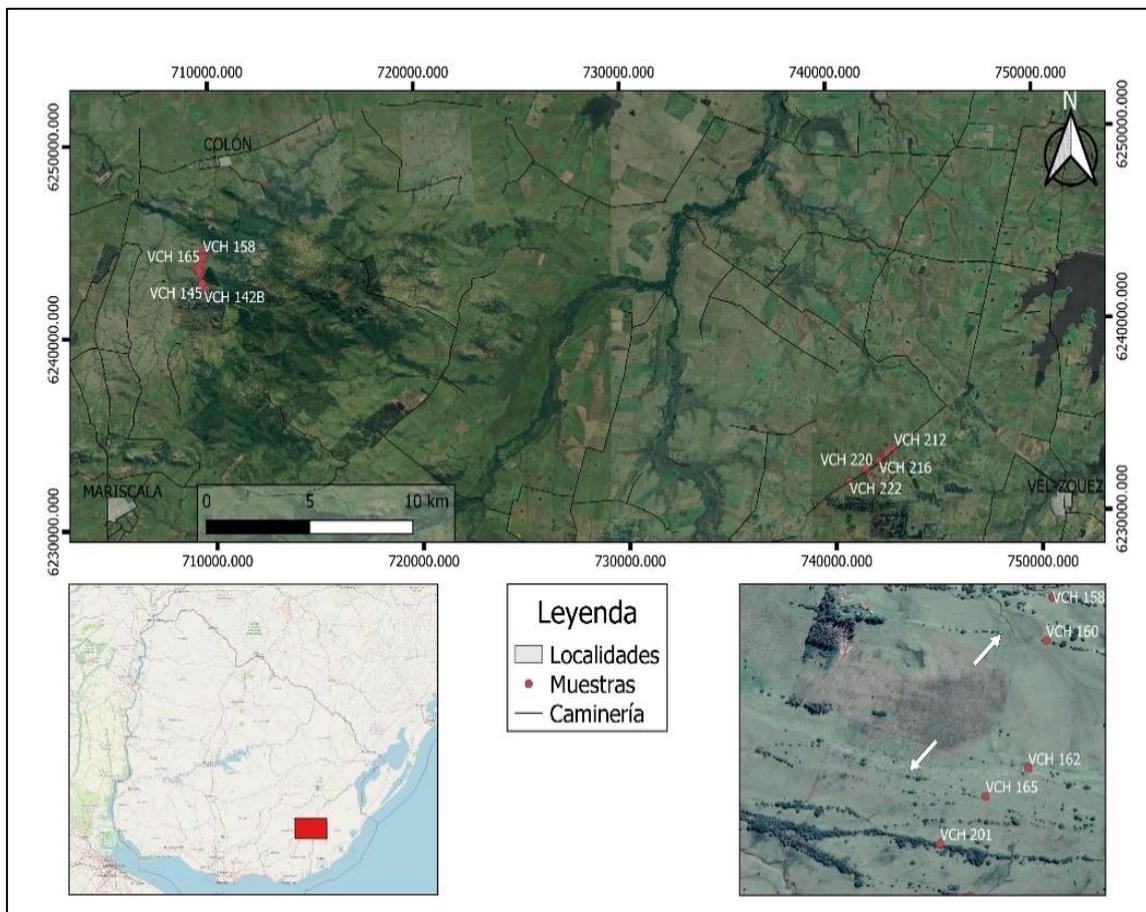


Figura 10. Localización del área de estudio y representación de muestras seleccionadas. Con flechas blancas, señalización de diques a modo de ejemplo. Imágenes tomadas de google satélite. Coordenadas UTM 21S GWS84.

Varios autores, incluyendo a Muzio y Lustrino (Lustrino et al., 2005; Muzio et al., 2002), han estudiado este macizo obteniendo datos geoquímicos del área. Sin embargo, debido a su gran extensión, aún existen algunas zonas que no han sido completamente caracterizadas.

En particular, dentro del complejo ígneo, se encuentra una asociación de diques porfíricos, descritos como traquitas y riolitas (Muzio et al., 2002) que en estudios previos ha sido considerada en conjunto con la asociación volcánica, pero de la cual no se tiene mucha información.

Con el objetivo de conocer más en profundidad la geoquímica de los diques, y motivados por la presencia de anomalías geofísicas de la zona en general (Figura 11), se llevó a cabo una salida de campo donde se tomaron más de 100 muestras de los enjambres de diques del Complejo Valle Chico (ver Figuras 12 y 13 de toma de muestras). Al momento de seleccionar los puntos de muestreo se procuró tomar muestras de todos los diques identificados en imágenes satelitales procurando seleccionar diques al este y al oeste del complejo. De esta forma se buscaba también realizar un estudio preliminar de comparación de los diques que se encuentran por zona y ver si tienen diferencias geoquímicas marcadas.

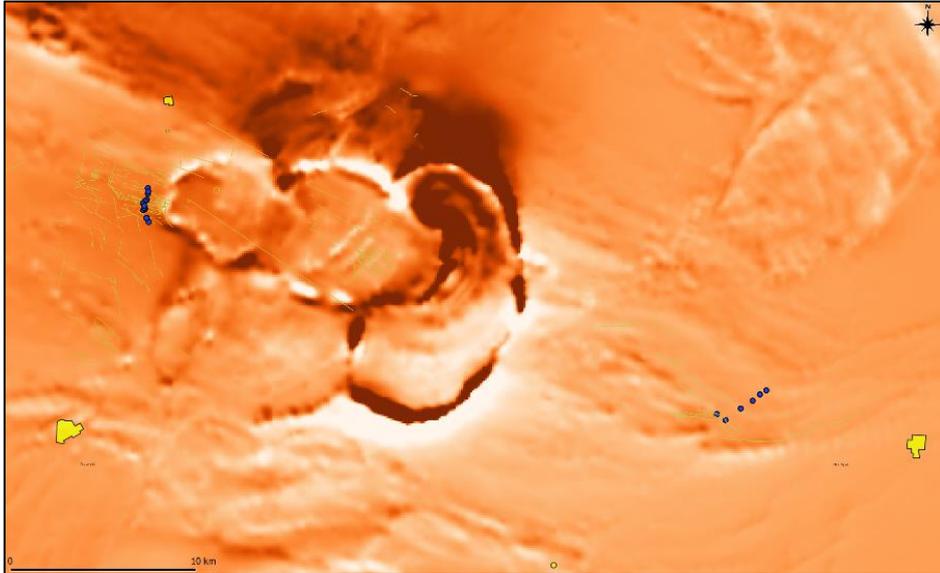


Figura 11. Estudio magnético del macizo de Valle Chico. Imagen del Relevamiento Geofísico Aeroportado, DINAMIGE 2015, Campo Magnético Anómalo Reducido al Polo. Los puntos azules corresponden a muestras seleccionadas para este trabajo. Las estructuras circulares corresponden a calderas volcánicas.



Figura 12. Toma de muestra.



Figura 13. Muestras de diques de Valle Chico.

De entre las muestras tomadas se seleccionaron 17 buscando abarcar la mayor cantidad de diques y cubrir el área de estudio, escogiendo aquellas muestras que se encontraban en menor estado de alteración. En la Tabla 3 están presentadas las coordenadas geográficas de las muestras seleccionadas y en la Figura 10 puede verse la ubicación de las muestras dentro de la zona de estudio.

Tabla 3. Coordenadas de muestras seleccionadas en formato UTM, zona 21S.

Muestras	x_coord	y_coord
VCH 140	709596	6244387
VCH 142B	709641	6242543
VCH 144	709519	6242756
VCH 145	709547	6242768
VCH 149	709451	6243246
VCH 151	709402	6243308
VCH 158	709618	6244203
VCH 160	709600	6244090
VCH 162	709549	6243759
VCH 165	709444	6243689
VCH 201	709331	6243568
VCH 202	709402	6243430
VCH 212	742904	6233362
VCH 215	742557	6233139
VCH 216	742167	6232793
VCH 220	741527	6232369
VCH 222	740706	6231745

3.4. Pretratamiento de las muestras

Las muestras fueron inicialmente secadas en estufa a 40 °C durante 24 h. Posteriormente fueron trituradas utilizando una trituradora primaria de mandíbulas de acero y luego una trituradora secundaria con mandíbulas de carburo de tungsteno (Figura 14). La muestra resultante, de tamaño < 1 mm, fue homogeneizada y fraccionada utilizando un divisor de muestras de forma de separar una porción de aproximadamente 100 g (Figura 15). En los casos en que la masa de muestra era muy pequeña para fraccionar utilizando el divisor se realizó la división por cuarteo manual (Figura 16). La porción separada fue pulverizada utilizando un pulverizador de aros de ágata. (Figura 17).



Figura 14. Trituradora de mandíbulas secundaria con mandíbulas de tungsteno, Fritsch Pulverisette 1.



Figura 15. Divisor de muestras Humboldt Wedag.



Figura 16. Cuarteo manual de muestra triturada, antes de pulverizado.



Figura 17. Pulverizadora de aros de ágata, Jurgens Siebtechnik TS 100A.

El tiempo utilizado para la etapa de pulverización, así como la cantidad de muestra a pulverizar, fueron definidos realizando pruebas con diferentes tiempos y cantidades de forma de obtener un tamaño de partícula final de $95\% < 125 \mu\text{m}$. Esta etapa es muy importante ya que este tamaño de partícula garantiza la correcta solubilización de la muestra en la siguiente etapa, así como la representatividad de la toma realizada. En ese sentido, se buscó determinar el menor tiempo necesario para alcanzar ese tamaño de partícula ya que un tiempo de pulverización excesivo aumenta el riesgo de contaminación por desgaste de las piezas del pulverizador y aumenta el desgaste propiamente dicho de los equipamientos. Se seleccionó la muestra VCH 151 para estas pruebas ya que la misma presentó mayor resistencia a la hora de realizar la trituración.

La determinación del tamaño de partícula final se realizó mediante tamizado de una fracción de la muestra que luego fue descartada. Inicialmente se realizó tamizado en seco utilizando tamices de 25 cm de diámetro y un equipamiento de

vibración RotUP, que agiliza el pasaje de las muestras por los tamices más pequeños. Sin embargo, debido a la conglomeración de las partículas más pequeñas durante este tipo de procedimiento, el mismo no fue adecuado ya que se sobreestimaba el tamaño de partícula (Figura 18).



Figura 18. Conglomerados de partículas en tamiz 125 μm , tamizado seco.



Figura 19. Tamiz 180 μm , tamizado húmedo.

Por este motivo, se decidió realizar la determinación del tamaño de partícula por tamizado húmedo (Figura 19) Para esto, se secaron los tamices de acero inoxidable, se registró su peso y se colocaron uno sobre otro ordenados de la siguiente manera de arriba a abajo: 250 μm , 180 μm , 125 μm y 63 μm . Posteriormente, aproximadamente 15 g de muestra se pesaron de forma exacta y se colocaron sobre la torre de tamices y con mucho cuidado se colocó la torre bajo una corriente de agua. Luego de unos minutos bajo la corriente de agua los tamices se secaron en estufa y se determinó la cantidad de muestra en cada fracción. De esta forma, se corroboró que un tiempo de pulverización de 15 min era suficiente para que la muestra VCH 151 tuviese un tamaño de partícula final de 95% pasante 125 μm .

3.5. Determinación de pérdida por calcinación (LOI)

Para la determinación del LOI se pesaron entre 0,8 y 1,0 gramos de muestra de forma exacta, en crisoles de cerámica previamente secos y pesados. Posteriormente, los crisoles fueron colocados en estufa a 105 °C hasta peso constante para determinación de humedad (Figura 20).

Una vez secas las muestras, los crisoles con muestra fueron colocados en mufla a 1000 °C hasta peso constante. El % LOI fue determinado según la siguiente ecuación.

$$\% \text{ LOI} = \frac{m_{1000^{\circ}\text{C}} - m_{105^{\circ}\text{C}}}{m_{105^{\circ}\text{C}}} \quad (8)$$

$m_{1000^{\circ}\text{C}}$ _ Masa de muestra luego de calcinación a 1000 °C

$m_{105^{\circ}\text{C}}$ _ Masa de muestra luego de secado a 105 °C



Figura 20. Determinación de LOI, crisoles con muestra.

Para esta determinación se realizó un estudio de reproducibilidad mediante la determinación de 10 réplicas de una muestra utilizando diferentes tamaños de crisoles para corroborar, que incluso con esa variación, la dispersión de las medidas fuese de un orden acorde al trabajo realizado.

3.6. Tratamiento de muestras por digestión asistida con radiación de microondas (MW)

Fue necesario solubilizar las muestras para obtener soluciones adecuadas a la determinación de elementos mayoritarios y aquellos a niveles trazas. Con el objetivo de simplificar los procedimientos se optimizó un tratamiento de muestra del cual se pudiese obtener un digesto adecuado para la determinación de elementos mayoritarios mediante MIP OES y trazas mediante ICP-MS. Esto significó un ahorro de tiempo y reactivos considerable, así como la simplificación del trabajo.

Todo el material utilizado fue descontaminado con HNO_3 10% v/v por 24 h y enjuagado con agua destilada y agua ultrapura. Las diluciones de muestras, blancos y estándares fueron realizadas utilizando agua ultrapura y ácido nítrico ultrapuro preparado por destilación para una concentración final de HNO_3 del 2% v/v.

El principal desafío en el tratamiento de muestras de rocas es la dificultad para solubilizar la matriz de silicatos. Este tipo de matriz requiere de condiciones muy extremas y del uso de reactivos que pueden ser peligrosos tanto para el operador como para las instalaciones. Los procedimientos más comúnmente utilizados emplean una mezcla de ácidos que incluye ácido perclórico el cual es un reactivo de alta peligrosidad ya que puede causar explosiones si no se dispone de instalaciones adecuadas. En la actualidad se busca sustituir este tipo de reactivos por prácticas menos riesgosas y que no requieran de instalaciones especiales para su uso.

Para poder sustituir el ácido perclórico muchos autores recomiendan el uso de sistemas cerrados a presión que permitan alcanzar altas temperaturas incluso en ausencia del mismo.

El uso de ácido fluorhídrico es indispensable para conocer la composición de roca total. Para el uso de este reactivo se tomaron precauciones especiales como uso de un segundo guante de nitrilo más largo y máscara protectora cada vez que se trabajaba con el mismo.

En este caso se optó por realizar una digestión en sistema cerrado asistida con radiación de microondas. Otra de las ventajas de este tipo de sistemas es la disminución del riesgo de contaminación y las pérdidas por volatilización. Se utilizó un microondas modelo Multiwave 3000 de la marca Anton Paar equipado con rotor HF100 de 16 tubos de politetrafluoroetileno modificado (PTFE-TFM) con camisa de cerámica (Figura 21). Este rotor es compatible con el uso de ácido fluorhídrico. El control del proceso de digestión fue realizado por medio de un sensor de presión y temperatura insertado dentro de unos de los tubos de

muestra que permite que se regule automáticamente la potencia de irradiación en caso de superar la temperatura o presión máxima que soportan los tubos o que fue definida.



Figura 21. Digestor asistido por radiación microondas con rotor HF100, Multiwave 3000, Anton Paar.

La masa de muestra utilizada para este tipo de digestiones es crítica ya que define los límites de detección del método y masas muy pequeñas pueden no ser representativas de la muestra dependiendo de la homogeneidad que esta tenga. Por esta razón, utilizando 6 mL de una mezcla de ácidos, que es el mínimo volumen de líquido recomendado por el fabricante del microondas para el uso de vasos de digestión de 100 mL, se probaron diferentes masas de muestra y se evaluó la eficiencia de digestión total, en principio en forma visual y luego por análisis en ICP-MS. En este sentido, 0,05; 0,10; 0,15, 0,20 y 0,25 g de muestra fueron digeridos en las mismas condiciones para determinar la masa ideal a utilizar.

El programa de temperatura, así como la mezcla de ácidos utilizada se basó en la recomendación del fabricante del equipo para muestras de rocas graníticas (Guía de métodos para Sistema de Digestión asistido por radiación de microondas Anton Paar 3000) así como en el método normalizado de la Agencia de protección ambiental de Estados Unidos (EPA 3052, 1996), tomando en cuenta el contenido de SiO_2 aproximado en las muestras, el cual es de aproximadamente 70 %. De esta forma, las muestras pulverizadas fueron pesadas de forma exacta en los tubos de digestión donde posteriormente se adicionaron mediante dispensadores: 3 mL de HNO_3 , 1 mL de HCl y 3 mL de HF concentrados ultrapuros purificados por destilación. Inmediatamente los tubos

fueron tapados e introducidos con el rotor dentro de la cavidad del digestor. El programa de irradiación utilizado para la digestión se describe en la Tabla 4.

Tabla 4. Programa de digestión asistida con radiación de microondas.

Etapa	Rampa (min)	Mantenimiento (min)	Potencia (W)	Ventilación
1	5	60	1400	1
2	-	15	0	2

Debido a que los diferentes vasos de digestión presentaban pequeñas variaciones de temperatura máxima durante la digestión, fue optimizado el método utilizando un mayor tiempo de mantenimiento de la irradiación que el recomendado.

El perfil de temperatura obtenido con el programa de digestión está representado en la Figura 22.

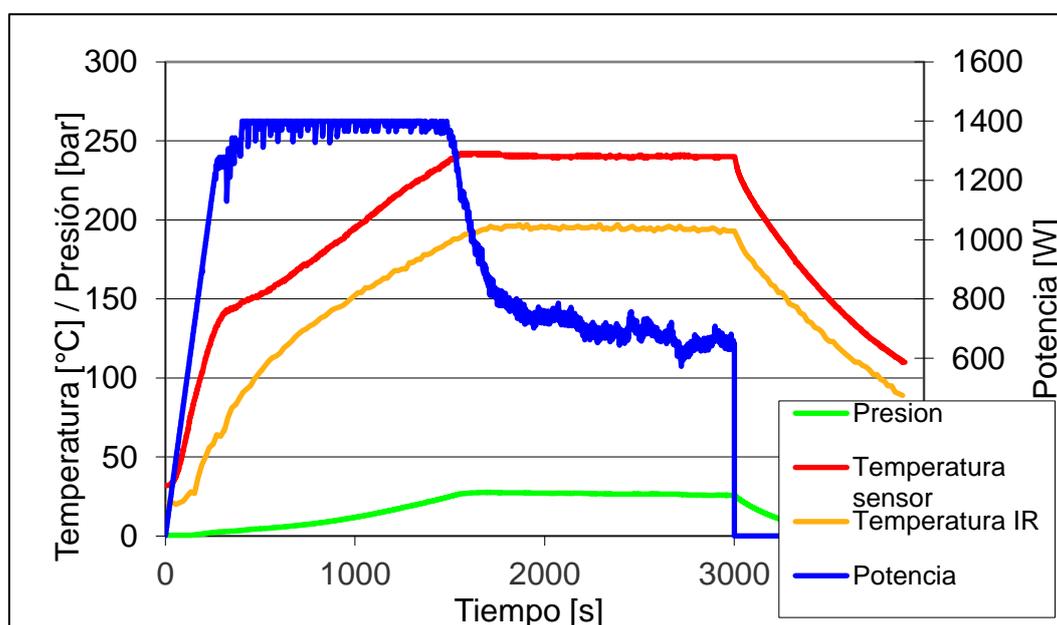
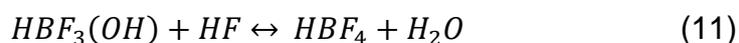


Figura 22. Registro de presión, temperatura de sensor, temperatura infrarroja de vaso 1 y potencia de irradiación de programa de digestión asistida con radiación de microondas.

Luego de que las muestras fueron digeridas, el excedente de ácido fluorhídrico fue eliminado mediante complejación con ácido bórico en las proporciones

recomendadas por el manual del microondas, según las siguientes ecuaciones químicas involucradas (10 y 11).



Para esto, se retiraron los tubos del microondas, se adicionó 18 mL de H_3BO_3 5% m/v a cada uno (6 mL por cada mL de HF usado) y se volvieron a tapar y colocar dentro del digestor. Se aplicó el programa de irradiación descrito en la Tabla 5, sugerido por Anton Paar (manual microondas). El perfil de temperatura obtenido con el programa de complejación está representado en la Figura 23.

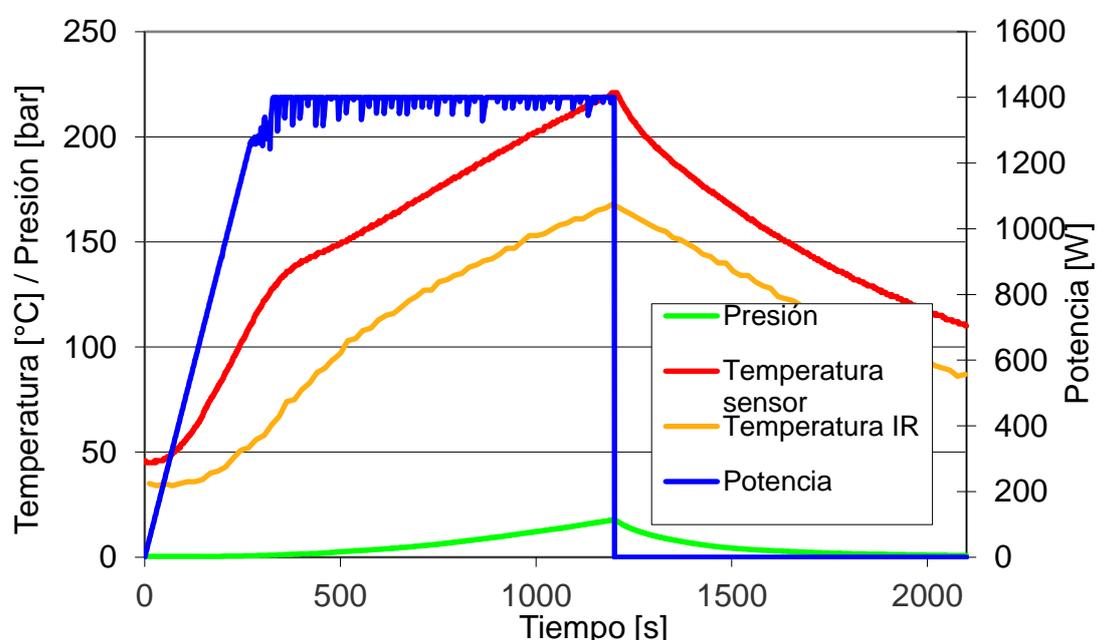


Figura 23. Registro de presión, temperatura de sensor, temperatura infrarroja de vaso 1 y potencia de irradiación de programa de complejación asistida con radiación de microondas.

Tabla 5. Programa utilizado para la etapa de complejación asistida con radiación de microondas.

Etapa	Rampa (min)	Mantenimiento (min)	Potencia (W)	Ventilación
1	5	15	1400	1
2			0	2

Las disoluciones obtenidas fueron trasvasadas cuantitativamente a tubos graduados de polipropileno con tapa de rosca y llevados aproximadamente a 50 mL con agua ultrapura. El volumen final fue determinado por pesada en balanza analítica. Esta etapa de complejación fue seleccionada frente a la opción de evaporación ya que conlleva menor riesgo de contaminación por el ambiente al realizarse en un sistema cerrado, así como minimizar posibles pérdidas de los analitos por volatilización.

Simultáneamente fue digerida una muestra de cuarzo natural triturado y molido en las mismas condiciones que las muestras. Este blanco de cuarzo fue considerado como el blanco de todo el proceso y de ambos métodos de análisis. Los blancos analíticos, tanto blancos de cuarzo como blancos de reactivos, y los materiales de referencia certificados, así como los blancos utilizados para la estimación de los límites de detección y cuantificación fueron digeridos utilizando el mismo procedimiento antes descrito. Todas las muestras y los CRM fueron digeridos por duplicado (excepto para las validaciones donde fueron realizadas más réplicas). Los digestos fueron diluidos por pesada con agua ultrapura y HNO₃ ultrapuro para una concentración final de HNO₃ 2% v/v, dependiendo de la técnica de determinación utilizada y los analitos a determinar.

3.7. Determinación de elementos mayoritarios mediante MIP OES

3.7.1. Procedimiento y optimización

Para la determinación de elementos mayoritarios fue utilizada la técnica MIP OES. Se utilizó un espectrómetro modelo 4210 de la marca Agilent Technologies (Figura 24), equipado con un automuestreador, un nebulizador OneNeb® (el cual es compatible con el uso de HF) y una cámara ciclónica y antorcha de cuarzo. Se consideró que el tratamiento de complejación con H₃BO₃ asistido con radiación de microondas realizado, basado en basta literatura, fue suficientemente efectivo en complejear el HF excedente evitando el daño de las piezas de cuarzo del equipamiento (EPA 3052, 1996; Garcia Pinto et al., 2012; Mester & Sturgeon, 2003) .



Figura 24. Espectrómetro de emisión atómica con plasma inducido por microondas (MIP OES).

Los elementos determinados fueron: Si, Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Ba, Sr y Ti. Estos elementos fueron seleccionados ya que son aquellos que se presentan en mayor concentración en este tipo de rocas.

Para mejorar la optimización, los elementos fueron divididos en grupos según la concentración esperable en las muestras. En ese sentido, Ca, Mg, Mn, Ba, Sr y Ti fueron determinados realizando una dilución de 2,5 veces, y Na, K, Al y Fe fueron determinados en una dilución de 40 veces a partir de las disoluciones obtenidas de la digestión. Para el caso del Si, debido a la alta concentración en este tipo de muestras, fue necesario realizar una dilución de 300 veces para poder determinarlo de forma adecuada. Se construyeron curvas de calibración entre 0,05 y 10 mg L⁻¹. Las condiciones operacionales utilizadas están descritas en la Tabla 6.

Table 6. Condiciones operacionales de MIP OES.

Parámetros instrumentales	Condiciones operacionales
Frecuencia de microondas (MHz)	2450
Potencia aplicada al plasma (kW)	1,0
Tiempo de estabilización (s)	15
Corrección de fondo	Auto
Tiempo de lectura (s)	3
Sistema de introducción de muestra	
Nebulizador	Concéntrico - OneNeb (Series 2)
Cámara de nebulización	Cámara ciclónica de paso sencillo
Antorcha	Cuarzo, (1,8 mm di)

Los parámetros de posición de antorcha y flujo de nebulizador fueron optimizados para cada elemento, al iniciar cada día de medida, utilizando una solución estándar de 2 mg L⁻¹ (Figura 25). De esta forma se garantiza obtener la mejor sensibilidad para cada elemento.

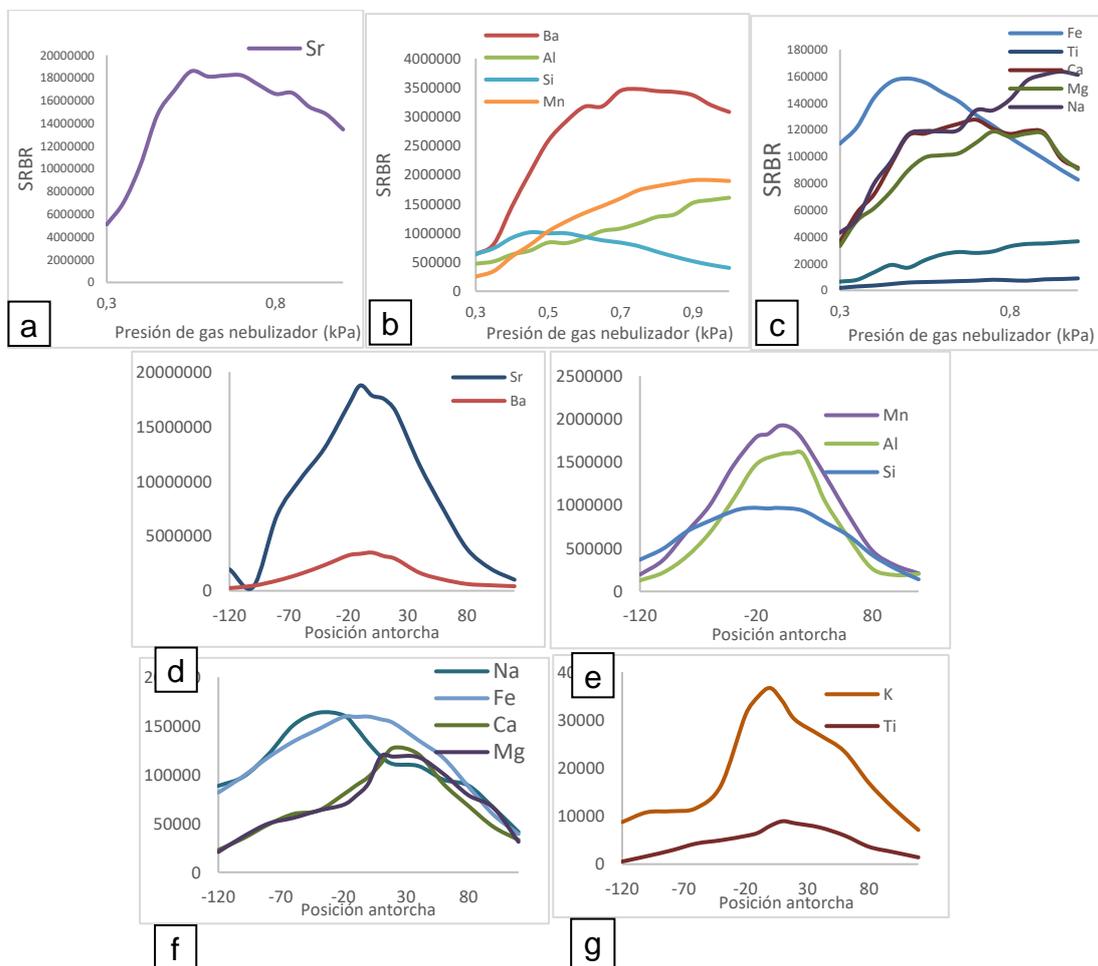


Figura 25. Gráficos de ajustes de variables. Gráficos a, b y c, ajuste de gas nebulizador. Gráficos d, e, f y g, ajuste de posición de antorcha.

SBRB = Relación señal-ruído

En el caso de la optimización de posición de la antorcha, en los gráficos se observa claramente cuál es la posición óptima para obtener el máximo de relación señal a ruido. Para el caso de la optimización de flujo de nebulizador, el software selecciona aquel valor de flujo a partir del cual no se obtiene mejoría en la señal analítica. Las condiciones seleccionadas para estas variables, así como las longitudes de onda de medida utilizadas, están indicadas en la Tabla 7.

Tabla 7. Condiciones de medida de MIP OES.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Posición de observación	Flujo de gas del nebulizador (L min⁻¹)
Si	251,611	0	0,45
Na	588,995	- 40	0,95
Mg	285,213	10	0,75
Al	396,152	0	0,95
K	766,491	0	1,0
Ca	393,366	20	0,70
Ti	323,452	10	0,60
Mn	403,076	10	1,0
Fe	371,993	20	0,80
Sr	407,771	20	0,75
Ba	455,403	10	0,90

Para las curvas de calibración se corroboró que la presencia de los reactivos de digestión y complejación no influía fuertemente en la determinación. Para esto se preparó una solución estándar de concentración conocida con los estándares usados en la curva de calibración y se sometió dicha solución al mismo tratamiento de digestión y complejación que las muestras. En la Tabla 8 se presentan los % de recuperación para cada analito en el estándar estudiado. Se optó por realizar las curvas de calibración en HNO₃ 2% sin el proceso de digestión por la simplicidad del procedimiento.

Tabla 8. Porcentaje de recuperación de solución estándar sometida a la misma digestión que las muestras.

Elemento	% R de estándar digerido
Ca	102
K	113
Mg	101
Na	100
Ti	107
Al	120
Ba	88
Sr	104
Fe	112
Mn	91

3.7.2. Validación

La validación de esta metodología fue realizada siguiendo las recomendaciones de la EURACHEM (Magnusson & Örnemark, 2014). Los parámetros de desempeño estudiados fueron: rango dinámico, límites de detección (LOD), límites de cuantificación (LOQ), precisión y veracidad.

El rango dinámico se evaluó mediante inspección visual, valor de R^2 y gráfico de residuos. El LOD y LOQ fueron estimados para cada elemento como $3 \sigma/b$ y $10 \sigma/b$ respectivamente, donde σ fue la desviación estándar de 10 réplicas ($n=10$) de los blancos de digestión fortificados con solución estándar a baja concentración (equivalente a $6,25 \mu\text{g g}^{-1}$ en muestra sólida) y b fue la pendiente de la curva de calibración. La adición de los analitos a los blancos fue necesaria para estas determinaciones ya que la señal del blanco sin adición era errática debido a la influencia del ácido bórico en la matriz. Para un análisis de rutina de este tipo de muestras, se recomienda la fortificación de los blancos para estimar los valores LOD y LOQ a un nivel de 5 a $10 \mu\text{g g}^{-1}$ para evitar errores o alta incertidumbre en la estimación de esta cifra de mérito. En general, para elementos mayoritarios, estos valores no son críticos, pero son importantes para resaltar las capacidades de la técnica MIP OES.

No se estimó el LOD y LOQ de silicio ya que este elemento normalmente está presente en concentraciones muy altas en este tipo de muestras.

La precisión y veracidad fueron evaluadas utilizando un material de referencia RGM-2, de roca riolita, del USGS, de composición similar a las muestras estudiadas.

La precisión fue expresada como la desviación estándar relativa porcentual (RSD %, desviación estándar de n réplicas/valor promedio *100 %) del análisis de 6 réplicas (n = 6) del material de referencia RGM-2. Para la evaluación de la veracidad, se realizó una prueba t de Student con un nivel de confianza del 95% donde se comparó el porcentaje de recuperación (% R, valor obtenido/valor de referencia * 100), con lo que sería un 100% de recuperación. Siguiendo las recomendaciones de los organismos internacionales, los resultados fueron corregidos por el porcentaje de recuperación del CRM.

3.8. Determinación de elementos traza mediante ICP-MS

La determinación de elementos traza en roca total fue realizada en los digestos obtenidos con radiación de microondas (MW), mediante análisis por ICP-MS, utilizando un Espectrómetro de masas de la marca Perkin Elmer, modelo NexION 300D emplazado en DINAMIGE (Figura 26).



Figura 26. Espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo NexION 300D.

3.8.1. Procedimiento y optimización

Para este tipo de muestras se empleó un sistema de introducción de muestras compatible con ácido fluorhídrico para evitar cualquier posible deterioro del equipamiento. Los parámetros instrumentales, así como el sistema de introducción de muestra, se describen en la Tabla 9.

Tabla 9. Condiciones operacionales de ICP-MS.

Parámetros instrumentales	Condiciones operacionales
Potencia de radiofrecuencia ICP (W)	1200
Flujo de gas nebulizador (L min ⁻¹)	0,96
Flujo de gas auxiliar (L min ⁻¹)	1,25
Flujo de gas de plasma (L min ⁻¹)	17
Tiempo <i>Dwell</i> (ms)	50
Barridos/lecturas	20
Número de réplicas	3
Modo detector	Dual
Resta de blanco	Luego de corrección por estándar interno
<i>Smoothing</i>	Factor 5
Sistema de introducción de muestra	
Nebulizador	<i>GemClean Cross-Flow II</i>
Cámara de nebulización	<i>Ryton Scott spray chamber</i>
Inyector	Alúmina (1,8 mm di)
Antorcha	Cuarzo
Conos <i>Skimmer y Sampler</i>	Platino

Este equipamiento tiene la posibilidad de realizar las determinaciones usando tres modos diferentes para remover interferencias: STD, KED o DRC. En este caso fueron evaluados los modos KED y STD para remoción de interferencias poliatómicas utilizando tres materiales de referencia certificados.

Para el modo STD (modo sin adición de gases externos) se calcularon las ecuaciones matemáticas de corrección mediante análisis de los elementos que

tienen mayor probabilidad de formar interferencias poliatómicas sobre los elementos a determinar, en las condiciones de medida, según la bibliografía (May & Wiedmeyer, 1998; Mysovskaya et al., 2013; Zhao et al., 2019). Se realizó el análisis de disoluciones monoelemento de Ce, Nd y Sm y se calcularon los factores de corrección para las determinaciones de Gd, Tb, Dy y Ho según la Tabla 10. Estos factores fueron luego incorporados en el método de análisis STD.

Tabla 10. Principales interferencias poliatómicas.

Elemento	Masa	Especie interferente	Factor corrección
Gd	157	$^{149}\text{Ce}^{16}\text{O}^1\text{H}$	0,0008
Tb	159	$^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}$	0,0181
Dy	163	$^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}$ $^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}$	0,0031 0,0006
Ho	165	$^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}$	0,0035

En el caso del modo de medida KED (que utiliza gas externo para remoción de interferencias por colisión), se utilizó gas helio y el flujo de gas utilizado fue optimizado cada día utilizando una solución con HCl y Co de forma de obtener una adecuada remoción de la interferencia sin excesiva pérdida de sensibilidad de la señal del analito.

Siempre que fue posible, varios isótopos fueron seleccionados por cada elemento a determinar para poder evaluar posibles interferencias o problemas en la determinación y seleccionar luego el más adecuado para la medida.

Como estándar interno para corrección de interferencias se probaron dos elementos típicamente utilizados para estas muestras, Rh y Ru.

Para la calibración del ICP-MS se evaluó realizar las curvas de calibración con materiales de referencia certificados con el mismo tratamiento de las muestras para reproducir la matriz de las mismas. Esto ofrece una gran ventaja a la hora de compensar el efecto matriz o posibles interferencias poliatómicas no corregidas, ya que los estándares tendrán una composición muy similar a las

muestras. Para esto, se tomaron cantidades variables del CRM RGM-2 (0,1; 0,15 y 0,2 g) y se construyeron curvas de calibración usando estas disoluciones como estándares, considerando las concentraciones de cada analito informadas en el certificado. El rango de masas usado se debe a que masas mayores pueden comprometer la eficiencia de digestión del procedimiento y masas menores tienen un mayor error en la toma y menos representatividad de la muestra. Sin embargo, las concentraciones de los analitos en las muestras presentaban gran variabilidad lo que dificultó poder construir una curva de calibración con CRM que abarcara dicho rango.

Por lo tanto, se optó por realizar curvas de calibración en HNO₃ 2% v/v y corregir los resultados en base a la recuperación de material de referencia certificado RGM-2 (Thompson et al., 1996). De esa forma, se realizaron curvas de calibración de 6 puntos entre 1 y 600 µg L⁻¹ en solución. Los digestos fueron diluidos por pesada en un factor de 20 veces antes de realizar las medidas, con HNO₃ diluido para tener una concentración final de HNO₃ 2% v/v.

La curva de calibración de Hafnio se realizó a partir de CRM ya que no se disponía de estándar para calibrar con solución y era interesante conocer la concentración de dicho analito. Esto fue posible ya que la variabilidad de su concentración en las muestras no era tan significativa.

3.8.2. Validación

Al igual que para la determinación de elementos mayoritarios, esta metodología fue validada siguiendo las recomendaciones de la EURACHEM (Magnusson & Örnemark, 2014). Las figuras de mérito estudiadas fueron: rango dinámico, límites de detección (LOD), límites de cuantificación (LOQ), precisión y veracidad.

El rango dinámico se evaluó por inspección visual, valor de R² y gráficos de residuos. El LOD y LOQ fueron estimados para cada elemento como $3 \sigma/b$ y $10 \sigma/b$ respectivamente, donde σ fue la desviación estándar de 10 réplicas (n=10) de los blancos de digestión y b fue la pendiente de la curva de calibración.

La precisión y veracidad fueron evaluadas usando el material de referencia de roca riolita (de composición similar a las muestras estudiadas), RGM-2. La precisión fue expresada como la desviación estándar relativa porcentual (RSD %, desviación estándar de x réplicas/valor promedio *100 %) del análisis de 9 réplicas ($n = 9$) del RGM-2.

Para la evaluación de la veracidad, se realizó evaluando el % de recuperación de los CRM con respecto de los valores certificados.

3.9. Análisis petrográfico

Fueron realizados cortes petrográficos de 13 de las 17 muestras estudiadas (Figura 27). Para las restantes cuatro muestras no fue posible obtener las láminas delgadas correspondientes debido a la débil cohesión que presentaban los fragmentos de roca (o las muestras de mano) reservados para tal fin.

Los cortes petrográficos fueron preparados según las siguientes etapas:

- Selección de muestra de mano.
- Corte de la muestra utilizando sierra de disco hasta obtener un prisma del tamaño del portaobjeto
- Pulido de una de las superficies del prisma
- Pegado de la cara pulida a un portaobjetos utilizando resina epoxi
- Corte del lado opuesto del prisma hasta alcanzar un espesor de aproximadamente 300 μm .
- Desbastado del remanente de roca hasta alcanzar un espesor de 30 μm .
- Colocación de cubreobjetos

Los cortes petrográficos fueron descritos por el Dr. Pedro Oyhançabal en instalaciones del Instituto de Ciencias Geológicas de la Facultad de Ciencias, usando un estereomicroscopio petrográfico marca Nikon modelo Eclipse.



Figura 27. Cortes petrográficos de algunas de las muestras seleccionadas.

3.10. Estudios en Universidad de Gotinga. Análisis de elementos mayoritarios y traza, determinación mineralógica y estudio de datación.

Nota: Durante el desarrollo de la tesis se realizó una pasantía en el Departamento de Geoquímica y Geología Isotópica de la Facultad de Geociencias y Geología de la Universidad de Gotinga en Alemania, el cual cuenta con vasta experiencia en análisis geoquímicos. La pasantía fue financiada con beca de la Agencia Alemana de Intercambios Académicos (DAAD) y se llevó a cabo entre el 12 de octubre y el 6 de noviembre de 2020. En ese período se realizaron diversas actividades de capacitación en relación al análisis geoquímico de rocas ígneas, así como diversas determinaciones analíticas de las muestras de la tesis, que sirvieron como método de referencia para los métodos desarrollados en Uruguay. En esta sección se describen las actividades que fueron desarrolladas en la Universidad de Gotinga y los reactivos, materiales e instrumentos utilizados.

3.10.1. Reactivos, materiales y equipamientos

- Agua ultrapura.
- Agua destilada.
- Ácidos ultrapuros preparados a partir de Ácido Clorhídrico 37% v/v p.a. (Merck, Alemania), Ácido Fluorhídrico (HF) 40% v/v p.a. (Merck, Alemania) y Ácido nítrico p.a. (Merck, Alemania) por destilación con Sistema de purificación de ácidos por sub-ebullición Savillex Purillex (Savillex, USA).
- Fundente A12 (66% dilutiotetraborato + 34% litiometaborato) (Spectromelt A12, Merck, Alemania).
- Material de referencia certificado JR-1 (Riolita, Geological Survey of Japan).
- Crisoles de cerámica de 100 mL.
- Balanza analítica, BP61 (Sartorius, Germany).
- Desecadores de vidrio con silica gel.
- Varilla de vidrio.
- Crisoles de platino (95% platino + 5% oro).
- Moldes de platino (95% platino + 5% oro).
- Máquina de fusión, Autofluxer (Breitlander GMBH, Germany).
- Vasos de Bohemia de 1 L.
- Espectrómetro de Fluorescencia de rayos X, WDXRF Axios Advanced (Panalytical, Malvern, United Kingdom).
- Viales de 10 mL de PFA (savillex, USA).
- Removedor de estática.
- Viales de PFA con tapa de rosca de 3 mL (Savillex Purillex, Minesota, USA).
- Bombas de teflón, Sistema de presión ajustado con tornillos y Plancha calefactora (PicoTrace, Gottingen, Alemania).
- Bloque digestor (Picotrace, Alemania).
- ICP-MS iCAP-Q (ThermoFisher Scientific, USA).
- Nebulizador de muestras Apex (Elemental Scientific, Nebraska, USA).

3.10.2. Determinación de elementos mayoritarios mediante XRF en discos fundidos

Para la determinación de elementos mayoritarios por XRF fueron preparados discos fundidos utilizando una máquina de fusión AutoFlux a gas y crisoles y moldes de platino (95% platino + 5% oro), según el siguiente procedimiento optimizado por el laboratorio del Departamento de Geoquímica y Geología Isotópica.

En un crisol de cerámica se pesó de forma exacta 0,42 g de muestra y 4,2 g de fundente A12 (66% dilitiotetraborato + 34% litiometaborato). Con ayuda de una varilla de vidrio se homogeneizó la muestra y el fundente durante medio minuto. A continuación, se transfirió toda la mezcla a un crisol de platino de la máquina de fusión Autofluxer (Figura 28), se colocaron el crisol y un molde en la máquina y se inició el programa de fundición. En este programa, el crisol con la mezcla se calentó con agitación hasta fundición. Luego, por volcado del crisol la mezcla se traspasó a los moldes de platino los cuales estaban previamente calentados. De esta forma se obtuvieron discos fundidos homogéneos y sin presencia de burbujas (Figura 29).



Figura 28. Máquina de fusión Autoflux durante preparación de discos fundidos.

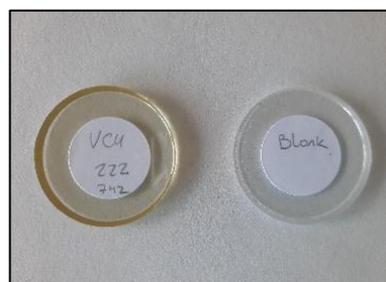


Figura 29. Discos fundidos de muestras de roca (izquierda) y blanco de cuarzo (derecha).

Los crisoles fueron luego enjuagados con HCl 6 M en caliente para retirar el fundido que hubiera quedado adherido y finalmente enjuagados con agua destilada. Junto con las muestras se realizó el fundido de un blanco de cuarzo y un material de referencia certificado (JR-1, riolita del Servicio Geológico de Japón) y todos los discos fundidos obtenidos fueron identificados con etiquetas adhesivas.

Los discos fundidos fueron analizados por XRF utilizando un espectrómetro dispersivo en longitud de onda Axios Advanced de Panalytical.

3.10.3. Determinación de elementos traza mediante disolución ácida de muestras en bloque digestor y análisis por ICP-MS

En un vial de teflón de 5 mL con tapa de rosca se pesó de forma exacta aproximadamente 50 mg de muestra. Posteriormente, se adicionó 1 mL de HF y 0,25 mL de HNO₃ ultrapuros. El mismo procedimiento fue realizado para blancos de cuarzo y CRM (JR-1, RGM-1).

Cada vial con muestra se colocó dentro de una bomba de teflón y estas en un bloque digestor con sistema de presión ajustado con tornillos como se muestra en las Figuras 30 y 31. El sistema cerrado se colocó sobre plancha calefactora a 220 °C por 48 horas. Una vez transcurrido el tiempo se retiraron los viales de las bombas de teflón.

A continuación, los viales se llevaron a sala limpia y dentro de campana de flujo laminar se colocaron destapados sobre plancha calefactora a 110°C por 2 horas para llevar a sequedad. Las muestras se retomaron en 1 mL de HCl UP 6 M y se dejaron toda la noche. Una vez que todas las muestras fueron disueltas completamente se llevaron nuevamente a sequedad y se retomaron con 5 mL de HNO₃ 0,4 M y HF 0,05 M.



Figura 30. Viales de digestión dentro de bombas de teflón.



Figura 31. Sistema de presión para bombas de teflón sobre placa calefactora.

Los digestos obtenidos por tratamiento en Bloque digestor (BD) fueron diluidos por pesada con HNO₃ 0,4 M y HF 0,05 M y se adicionó una mezcla de Be, In, y Re como estándar interno. El factor final de dilución fue de 10.000.

Las determinaciones se realizaron utilizando un ICP-MS ThermoFisher Scientific iCAP-Q. Para la introducción de muestra se utilizó un nebulizador de muestras Apex el cual posee un desolvatador de muestras para mejorar los límites de detección y el tiempo de análisis.

Con el propósito de determinar un factor de corrección para compensar la interferencia de compuestos poliatómicos en estas condiciones de medida, se realizó el cálculo de factores de corrección mediante la determinación de a relación de la señal entre los isótopos interferentes y los interferidos.

3.10.4. Análisis mineralógico por difracción de rayos X

Las muestras fueron analizadas cualitativamente por la técnica difracción de rayos X con el propósito de obtener información acerca de la composición mineralógica de las mismas y poder cotejar el análisis petrográfico. Con esta técnica se busca corroborar la mineralogía descrita para las muestras de matriz fina ya que esto dificulta el análisis petrográfico.

Las muestras pulverizadas fueron colocadas en soportes adecuados y medidas con un difractómetro de rayos X. Para la identificación se utilizó el software HighScore Plus de la firma Malvern Panalytical, con la base de datos de minerales PDF-4+ del International Centre for Diffraction Data (ICDD). Los parámetros analíticos utilizados se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11. Parámetros experimentales definidos para medidas por XRD.

Parámetro	Valor definido
Start Position [°2Th.]	3,0000
End Position [°2Th.]	70,0000
Step Size [°2Th.]	0,0200
Scan Step Time [s]	4,0000
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1,54060
K-Alpha2 [Å]	1,54443
K-Beta [Å]	1,39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0,50000
Generator Settings	30 mA, 45 kV
Diffractometer Type	PW1800

3.10.5. Estudios con isótopos radiogénicos

Además de los estudios geoquímicos, se consideró de extrema importancia poder realizar estudios de geocronológicos de los diques. Muzio et. al (Muzio et al., 1999) realizaron estudios geocronológicos en rocas plutónicas de este complejo obteniendo una edad de 128 ± 2 Ma por diagrama de concordia Pb-U. En la misma muestra obtuvieron edad modelo de 1746 ± 16 Ma con $\epsilon_{Nd(0)} = -15 \pm 1$ (negativo) y $\epsilon_{Nd_{128}}$ también negativo (entre 13 y 14).

3.10.5.1. Procedimiento de separación de circones para datación U-Pb

En primer lugar, se seleccionaron dos muestras de las cuales se tenía suficiente cantidad y que presentaban mínimos indicios de alteración. En ese sentido se seleccionaron las muestras VCH 145 y VCH 149.

Aproximadamente 2 kg de muestra previamente triturada en las instalaciones de DINAMIGE (ver sección 3.4) fue nuevamente triturada utilizando una trituradora de mandíbulas Sturtevant London obteniéndose aproximadamente la siguiente distribución de tamaño de partícula: un tercio mayor a $250 \mu\text{m}$ ($> 250 \mu\text{m}$); un

tercio entre 250 μm y 125 μm (125-250 μm) y un tercio menor a 125 μm (< 125 μm). A continuación, la muestra obtenida se tamizó con los siguientes tamices 250 μm y 125 μm utilizando un vibrador ROTUP Retsch (Figura 32), obteniéndose 3 fracciones (Figura 33). La fracción mayor a 250 μm fue descartada. Las fracciones entre 125 y 250 μm y menor a 125 μm se pasaron por la mesa Wilfley (Figura 34) donde utilizando un mecanismo de separación gravimétrica cada submuestra fue fraccionada en dos, una más densa y otra más liviana.



Figura 32. Rot Up fraccionamiento por tamaño de partícula.



Figura 33. Fracciones de muestra separada por tamices 125 y 250 μm .



Figura 34. Mesa Wilfley durante separación de muestra.

La fracción más liviana (125-250 I y < 125 I) se guardó en estufa a 60°C a modo de reserva y se continuó trabajando con la fracción densa (125-250 II y < 125 II).

La fracción pesada separada en la mesa se cubrió con ácido acético al 5 % v/v y se dejó en campana por dos días para eliminación de materia orgánica. Transcurrido ese tiempo se le volvió a agregar ácido acético para corroborar que ya no liberaba burbujas y por tanto no había más materia orgánica. Posteriormente se enjuagó con agua destilada y se colocó en estufa a 60 °C durante un día.

En la siguiente etapa se realizó un proceso de separación magnética donde la muestra seca se esparció en una hoja de papel y con cuidado se pasó sobre esta un imán de forma de retirar las partículas más magnéticas que podrían quedar adheridas al separador magnético. Posteriormente, se encendió el separador magnético Frantz (Figura 35) a una potencia de 0,5 mA y se hizo pasar la muestra de un extremo al otro del separador recogiendo la fracción positiva (125-250 II +, < 125 II +) y reservando la negativa (125-250 II -, < 125 II -) (Figura 36).

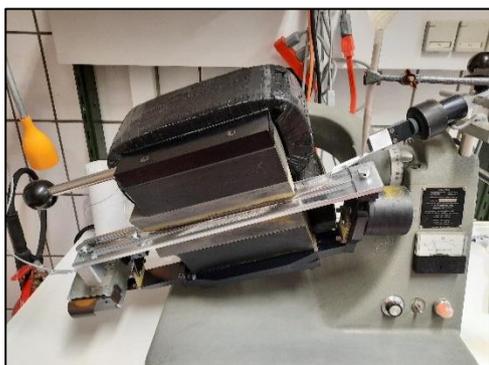


Figura 35. Separador Magnético Frantz.



Figura 36. Muestra luego de separación en separador Frantz. Con 0,5 mA.

Se repitió lo mismo con la fracción + pero con la potencia en 1 mA y se recogieron ambas fracciones + y - (125-250 II 1mA +; 125-250 II 1mA -; < 125 II 1mA +; < 125 II 1mA -).

A continuación, se pasó a la etapa de separación por líquidos densos donde las 4 fracciones obtenidas en el último paso son nuevamente fraccionadas por densidad. Para esto, se prepararon 4 bolas de decantación de 500 mL en soportes verticales conteniendo en su interior aproximadamente $\frac{3}{4}$ de su volumen de líquido denso (Figura 37). La muestra se colocó por la abertura superior (de a $\frac{1}{3}$ aproximadamente) y se agitó de forma vertical suavemente dejando separar unos minutos hasta que los minerales livianos hubiesen subido a la superficie y los pesados hubiesen bajado al fondo de la bola. Una vez el líquido clarificó, se continuó agregando muestra hasta ponerla toda. Al observarse la separación de las fases minerales se recogió la fracción inferior abriendo la llave de la bola y pasando por filtro Macherey-Nagel MN 1670 $\frac{1}{4}$ de 150 mm de diámetro (ref 570015). La fracción superior de minerales livianos

también se recogió separada pasando por filtro MN 617 ¼ de 185 mm de diámetro (Ref 534018). Con la ayuda de una piseta con agua caliente se transvasaron los minerales filtrados desde los filtros hacia vidrios de reloj rotulados. El material recogido fue enjuagado con acetona y colocado bajo lámpara IR para agilizar el secado.



Figura 37. Separación por líquidos densos.

Con la ayuda de un estereomicroscopio y una aguja se seleccionó entre el material recogido aquellos granos que por su apariencia podrían ser circones, como el indicado con una flecha blanca en la Figura 38.

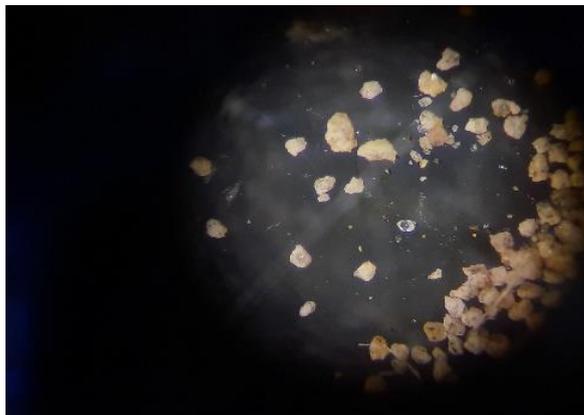


Figura 38. Vista a través de estereomicroscopio para selección de circones.

3.10.5.2. Determinación de isótopos de Sm y Nd, cálculo de ϵ Neodimio y edades modelo

Personal del laboratorio del *Departamento de Geoquímica y Geología Isotópica* realizó la separación y cuantificación de los isótopos de Sm y Nd de todas las muestras para obtener los valores de ϵ Neodimio y las edades modelo.

3.11. Diagramas de clasificación

Cumpliendo con los objetivos de este trabajo, se utilizaron los datos geoquímicos para la clasificación de las rocas estudiadas. Para esto se seleccionaron los diagramas de clasificación y diagramas de discriminación tectónica más utilizados en geoquímica de rocas ígneas volcánicas, presentados en la Tabla 12.

Los resultados del análisis geoquímico fueron incorporados en los diferentes diagramas mediante la utilización del software GeoChemical Data toolkit (GCDkit) de Janoušek, et al. (Janoušek, V., Farrow, C. M. & Erban, 2006) para el entorno R. Este software permite la construcción de los diagramas facilitando el procesamiento de los datos.

Tabla 12. Principales diagramas de clasificación utilizados.

Diagramas de Clasificación	Representación gráfica
TAS (Le Bas et al, 1986)	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ vs SiO_2
R1-R2 plot (De la Roche et al, 1980)	$6\text{Ca} - 2\text{Mg} + \text{Al}$ vs $4\text{Si} - 11(\text{Na}+\text{K}) - 2(\text{Fe}+\text{Ti})$
Winchester y Floyd (1977)	Zr/TiO_2 vs Nb/Y
$\text{Nb}/\text{Y} - \text{Zr}/\text{Ti}$ (Modified by Pearce, 1996)	Zr/Ti vs Nb/Y
Diagramas de discriminación tectónica	Representación gráfica
Discriminación tectónica de granitos (Pearce, 1984)	Rb vs $\text{Y}+\text{Nb}$; Nb vs Y ; Rb vs $\text{Ta}+\text{Yb}$ Ta vs Yb
Clasificación geotectónica de rocas volcánicas (Schandl y Gorton, 2002)	Th/Yb vs Ta/Yb Th vs Ta Th/Hf vs Ta/Hf Th/Ta vs Yb

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Pérdida por calcinación (LOI)

El estudio de repetibilidad de la determinación del LOI en diversos crisoles y con masas variables de la misma muestra arrojó un valor de RSD de 3 %, lo que se consideró aceptable para el objetivo buscado. Por este motivo se procedió a la determinación del LOI en las muestras usando dichos crisoles.

Tabla 13. Determinación de LOI a 1000 °C, expresado como promedio de duplicado \pm desviación estándar (n=2) en % m/m.

Muestra	LOI 1000 °C (%)
VCH 140	1,15 \pm 0,03
VCH 142B	2,00 \pm 0,01
VCH 144	1,62 \pm 0,01
VCH 145	1,38 \pm 0,01
VCH 149	1,15 \pm 0,01
VCH 151	0,70 \pm 0,02
VCH 158	0,92 \pm 0,02
VCH 160	1,40 \pm 0,01
VCH 162	1,22 \pm 0,01
VCH 165	1,16 \pm 0,01
VCH 201	1,37 \pm 0,02
VCH 202	1,39 \pm 0,01
VCH 212	1,87 \pm 0,03
VCH 215	2,34 \pm 0,01
VCH 216	1,84 \pm 0,02
VCH 220	1,90 \pm 0,01
VCH 222	1,75 \pm 0,01

La determinación de la pérdida por calcinación fue realizada satisfactoriamente.

Si consideramos que las muestras estudiadas son leucócratas (compuestas principalmente de minerales de colores claros, roca típica: granitos, riolitas, dacitas), podemos decir que su contenido de los principales minerales primarios hidratados (anfíbol o biotita) es menor al 10%. Para este tipo de rocas el % esperable de LOI para muestras frescas (no afectadas por meteorización, hidrotermalismo o metamorfismo) es menor a 2%.

Como puede verse en la Tabla 13, los valores obtenidos en las muestras de estudio se encontraron entre 0,7 y 2,3 %. Por lo expresado anteriormente, se concluye que las muestras pueden considerarse frescas, en tanto que la muestra VCH 215 presenta alteración incipiente. Esta condición es deseable para poder clasificar las muestras utilizando elementos mayoritarios.

4.2. Método de preparación de muestras asistido por radiación de microondas

Para las masas de muestra estudiadas en la digestión por radiación de microondas (0,05; 0,10; 0,15; 0,20 y 0,25 g), se obtuvieron disoluciones límpidas, con excepción de la masa de 0,25 g donde se observó un remanente de muestra sin digerir en la disolución final, por lo que se consideró que la digestión total fue eficiente hasta masas de 0,20 g (Figuras 39 y 40). Por este motivo fue seleccionada la masa de 0,20 g como la toma para las muestras, siendo esta también una masa razonable para la pesada de materiales de referencia certificados de este tipo de muestras (Wilson, 2009).

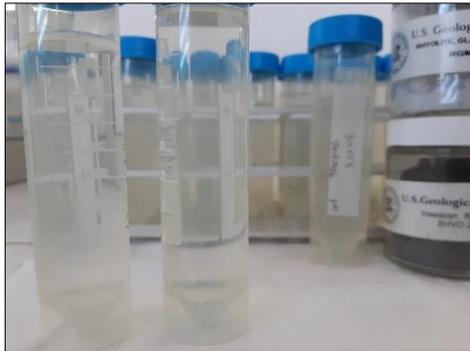


Figura 39. Digestos de muestras. Tubo izquierda 0,25 g de muestra (digestión parcial), derecha 0,20 g de muestra (digestión total).

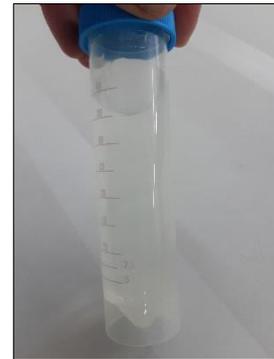


Figura 40. Digesto de muestras con 0,20 g de muestra (digestión total).

De esta forma fue posible realizar una digestión total de estas muestras de roca ígneas, con alto contenido de silicatos, sin la necesidad de utilizar ácido perclórico, el cual es un reactivo muy peligroso que se intenta evitar. Otra de las grandes ventajas de este método es la rapidez, ya que en pocas horas es posible contar con los digestos listos para su análisis. Además, el uso de sistemas de digestión cerrados, como el sistema asistido por radiación de microondas utilizado, hace posible la prevención de contaminación de las muestras con el ambiente y, por tanto, no depender necesariamente de salas limpias con controles de contaminación de aire estrictos.

4.3. Determinación de elementos mayoritarios

La optimización, validación y análisis de elementos mayoritarios en las muestras de estudio por MIP OES fueron publicados en la revista científica arbitrada MethodsX con el título: "Determination of major elements in igneous rocks using microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES)", presentado en el Anexo IV.

4.3.1. Validación de la determinación de mayoritarios por MIP OES

En la Tabla 14, se presentan las figuras de mérito obtenidas durante la validación de la determinación de elementos mayoritarios mediante MIP OES.

Tabla 14. Figuras de mérito de determinación de elementos mayoritarios mediante MIP OES.

Elemento	LOD 3 σ , n=10 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LOQ 10 σ , n=10 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Rango dinámico (mg L ⁻¹)	Coefficiente de determinación R ²	Precisión (RSD %, n=6)
Si	-	-	0,05-10	0,9994	3,3
Na	110	320	0,05-10	0,9998	1,1
Mg	1,0	2,0	0,5-5,0	1,0000	4,2
Al	100	300	0,05-10	0,9999	6,6
K	140	400	0,05-5,0	0,9998	1,3
Ca	4,0	13	0,5-10	0,9999	2,5
Ti	6,0	19	0,5-10	0,9999	1,9
Mn	1,0	4,0	0,5-10	0,9999	5,0
Fe	70	210	0,05-10	0,9999	3,8
Sr	0,3	0,8	0,05-1,0	0,9995	10
Ba	1,0	4,0	0,05-10	1,0000	8,4

Se observó buena linealidad en los rangos dinámicos estudiados, los cuales fueron seleccionados según el elemento, con coeficientes de determinación (R²) superiores a 0,999. Asimismo, se estudiaron los residuos individuales y se verificó su distribución aleatoria. Los gráficos de residuos se presentan en el Anexo I y las curvas de calibración para cada elemento se presentan en el Anexo II.

La precisión fue expresada en RSD% y fue menor o igual al 10% para todos los analitos estudiados. Este valor se consideró adecuado según la ecuación de Horwitz para las concentraciones estudiadas ya que las mismas se encuentran en el orden de % y $\mu\text{g g}^{-1}$. (Horwitz & Albert, 2006)

Los LOD y LOQ obtenidos fueron adecuados para los objetivos de este estudio ya que estos elementos normalmente se encuentran en altas concentraciones en este tipo de muestras. Además, estos límites son muy buenos en comparación con los reportados para XRF e ICP OES en trabajos previos (P. H. Briggs, 2001; Murray et al., 2000; Ogasawara et al., 2018).

En el estudio estadístico de prueba t, realizado para estudiar la veracidad, los valores t experimentales estuvieron por debajo del t teórico (Tabla 15), lo que indicó que, al nivel de confianza del 95 %, los porcentajes de recuperación no diferían significativamente del 100 %. De esta forma y según este estudio el método resultó ser exacto para estos analitos en esta matriz.

Tabla 15. Evaluación de veracidad de determinación de elementos mayoritarios por MIP OES.

	Si	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Sr	Ba
R (%) *	102,0	100,2	99,0	93,3	98,6	95,8	100,8	99,2	97,2	108,4	102,8
t- exp.	1,35	- 0,09	- 0,50	- 2,53	-0,43	-2,54	0,16	- 1,63	- 0,92	0,96	0,83

*Recuperación media (%) [Valor obtenido/valor certificado] x100; *t- teórico* = 2,78; n=5 (Miller & Miller, 2010)

4.3.2. Resultados de elementos mayoritarios en muestras

En la Tabla 16 puede observarse los resultados obtenidos para las muestras de estudio mediante MIP OES. Los elementos mayoritarios, por convención, son expresados como sus óxidos en la proporción típicamente encontrada en este tipo de muestras.

El contenido de SiO₂ se encuentra en el rango 61-76 %, mientras que el de Al₂O₃ está en un rango entre 9,4 y 15,9 %. En el caso de Fe₂O₃, el mismo fue determinado en un rango entre 2,2 y 10,3 % mientras que Na₂O y K₂O se encontraron entre 1,1–6,1 y 4,2-5,6 %, respectivamente. En cuanto a los óxidos de calcio y magnesio, los mismos están por debajo del 1 %.

Tabla 16. Resultados de elementos mayoritarios obtenidos por MIP OES. Expresados en % m/m, con excepción de Ba y Sr expresados en $\mu\text{g g}^{-1}$, como promedio (n=2) \pm desviación estándar.

Muestra	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	Na ₂ O %	K ₂ O %	CaO %	MgO %	MnO %	TiO ₂ %	Ba $\mu\text{g g}^{-1}$	Sr $\mu\text{g g}^{-1}$
VHC140	76 \pm 2	11,2 \pm 0,7	6,2 \pm 0,2	4,17 \pm 0,05	4,27 \pm 0,06	0,31 \pm 0,01	0,10 \pm 0,01	0,14 \pm 0,01	0,36 \pm 0,01	125 \pm 10	8 \pm 1
VHC142B	67 \pm 2	15,9 \pm 1,0	7,3 \pm 0,3	3,41 \pm 0,04	5,06 \pm 0,07	0,18 \pm 0,01	0,27 \pm 0,01	0,06 \pm 0,01	0,66 \pm 0,01	2657 \pm 223	113 \pm 11
VHC144	71 \pm 2	12,6 \pm 0,8	10,3 \pm 0,4	3,86 \pm 0,04	4,21 \pm 0,05	0,28 \pm 0,01	0,08 \pm 0,01	0,21 \pm 0,01	0,53 \pm 0,01	72 \pm 6	ND
VHC145	76 \pm 3	11,2 \pm 0,7	4,0 \pm 0,2	4,20 \pm 0,05	2,48 \pm 0,03	0,07 \pm 0,01	0,10 \pm 0,01	0,03 \pm 0,01	0,19 \pm 0,01	77 \pm 6	13 \pm 1
VCH149	61 \pm 2	15,3 \pm 1,0	6,2 \pm 0,2	5,60 \pm 0,06	5,05 \pm 0,07	0,66 \pm 0,02	0,16 \pm 0,01	0,17 \pm 0,01	0,51 \pm 0,01	120 \pm 10	21 \pm 2
VCH151	68 \pm 2	11,1 \pm 0,7	5,7 \pm 0,2	4,39 \pm 0,05	4,24 \pm 0,05	0,52 \pm 0,01	0,07 \pm 0,01	0,13 \pm 0,01	0,29 \pm 0,01	107 \pm 9	25 \pm 3
VCH158	74 \pm 2	9,7 \pm 0,6	6,1 \pm 0,2	4,21 \pm 0,05	4,50 \pm 0,06	0,25 \pm 0,01	0,06 \pm 0,01	0,12 \pm 0,01	0,32 \pm 0,01	49 \pm 4	4,5 \pm 0,5
VCH160	64 \pm 2	15,6 \pm 1,0	6,0 \pm 0,2	6,09 \pm 0,07	4,80 \pm 0,06	0,61 \pm 0,02	0,23 \pm 0,01	0,14 \pm 0,01	0,43 \pm 0,01	429 \pm 36	61 \pm 6
VCH162	71 \pm 2	9,4 \pm 0,6	7,8 \pm 0,3	3,95 \pm 0,04	4,40 \pm 0,06	0,18 \pm 0,01	0,04 \pm 0,01	0,16 \pm 0,01	0,34 \pm 0,01	103 \pm 9	5,6 \pm 0,6
VCH165	73 \pm 2	14,4 \pm 1,0	6,7 \pm 0,3	4,69 \pm 0,05	5,22 \pm 0,07	0,23 \pm 0,01	0,12 \pm 0,01	0,13 \pm 0,01	0,55 \pm 0,01	324 \pm 27	19 \pm 2
VCH201	70 \pm 2	13,1 \pm 0,9	4,7 \pm 0,2	3,53 \pm 0,04	4,59 \pm 0,06	0,26 \pm 0,01	0,10 \pm 0,01	0,08 \pm 0,01	0,29 \pm 0,01	149 \pm 13	15 \pm 2
VCH202	65 \pm 2	15,0 \pm 1,0	5,9 \pm 0,2	4,94 \pm 0,05	4,62 \pm 0,06	0,38 \pm 0,01	0,22 \pm 0,01	0,15 \pm 0,01	0,46 \pm 0,01	187 \pm 16	22 \pm 2
VCH212	74 \pm 2	11,4 \pm 0,8	2,2 \pm 0,1	1,68 \pm 0,02	4,96 \pm 0,07	0,14 \pm 0,01	0,10 \pm 0,01	0,03 \pm 0,01	0,21 \pm 0,01	1068 \pm 90	52 \pm 5
VCH215	72 \pm 2	12,4 \pm 0,8	2,7 \pm 0,1	1,09 \pm 0,01	5,48 \pm 0,07	0,11 \pm 0,01	0,17 \pm 0,01	0,02 \pm 0,01	0,23 \pm 0,01	653 \pm 55	30 \pm 3
VCH216	73 \pm 2	12,3 \pm 0,8	2,4 \pm 0,1	1,95 \pm 0,02	5,61 \pm 0,07	0,13 \pm 0,01	0,19 \pm 0,01	0,02 \pm 0,01	0,21 \pm 0,01	556 \pm 47	26 \pm 2
VCH220	69 \pm 2	12,7 \pm 0,8	4,0 \pm 0,1	1,34 \pm 0,01	4,88 \pm 0,06	0,13 \pm 0,01	0,18 \pm 0,01	0,03 \pm 0,01	0,33 \pm 0,01	473 \pm 40	21 \pm 2
VCH222	65 \pm 2	13,8 \pm 0,9	4,7 \pm 0,2	2,70 \pm 0,03	5,57 \pm 0,07	0,36 \pm 0,01	0,16 \pm 0,01	0,07 \pm 0,01	0,33 \pm 0,01	756 \pm 64	68 \pm 7

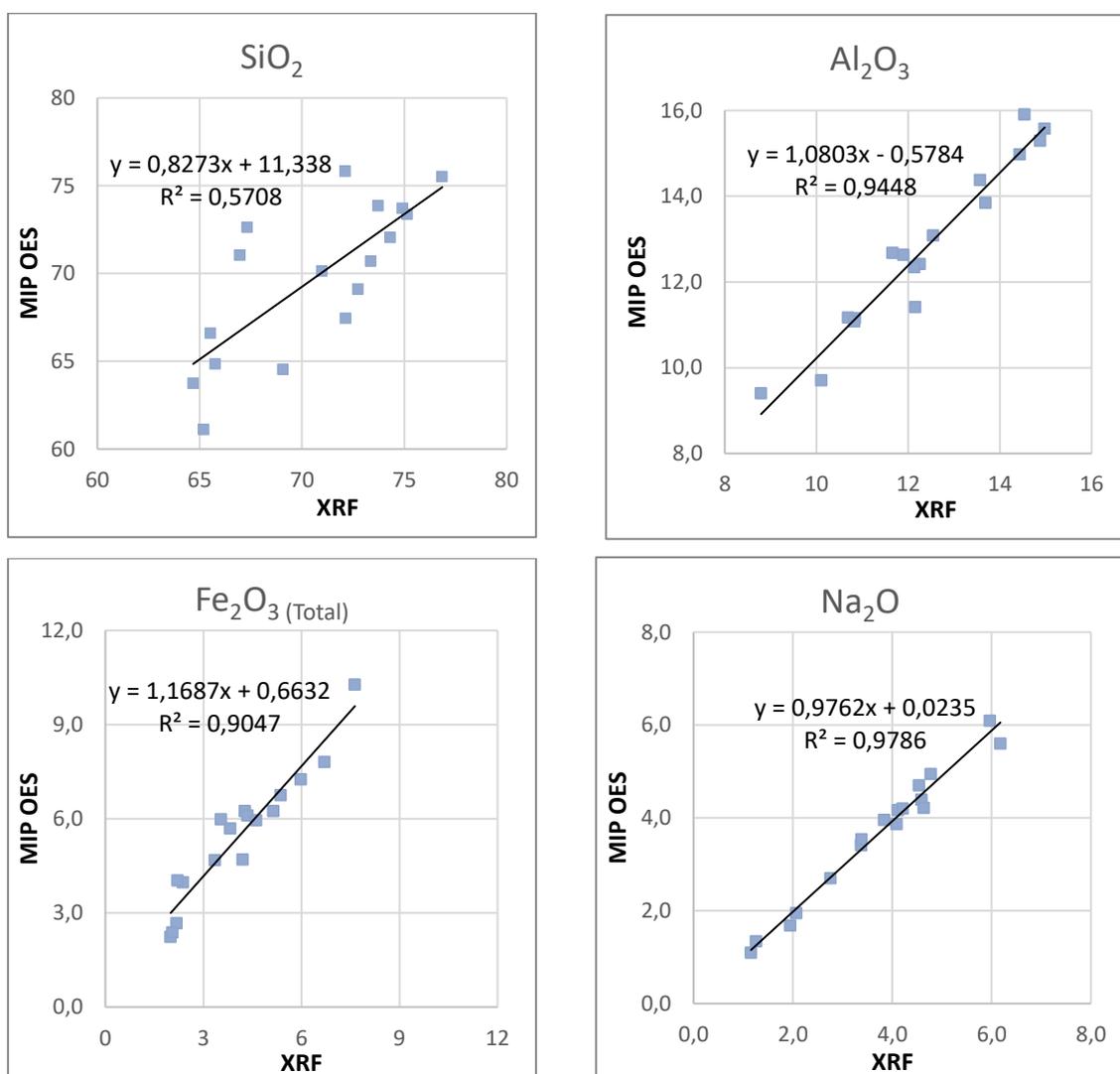
De la misma forma, en la Tabla 17 se presentan los resultados del análisis de las muestras por XRF en discos fundidos, obtenidos en la Universidad de Gotinga. Estos resultados fueron tomados como referencia respecto a los procedimientos desarrollados en la tesis por tratarse de un laboratorio de referencia en estudios geoquímicos con larga trayectoria en este tipo de determinaciones donde se trabajó con una técnica analítica y método de preparación de muestra que son de referencia para estos elementos en rocas ígneas.

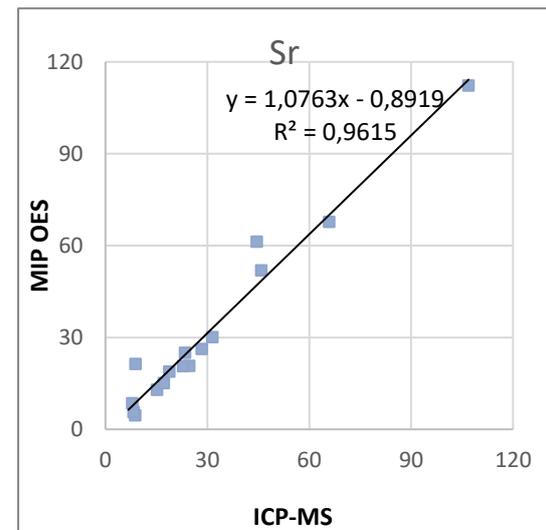
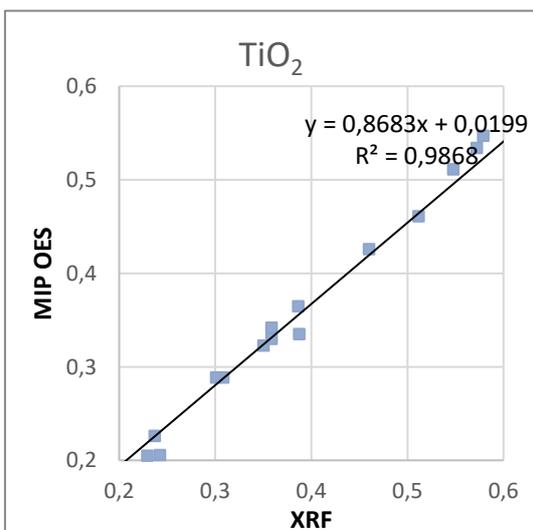
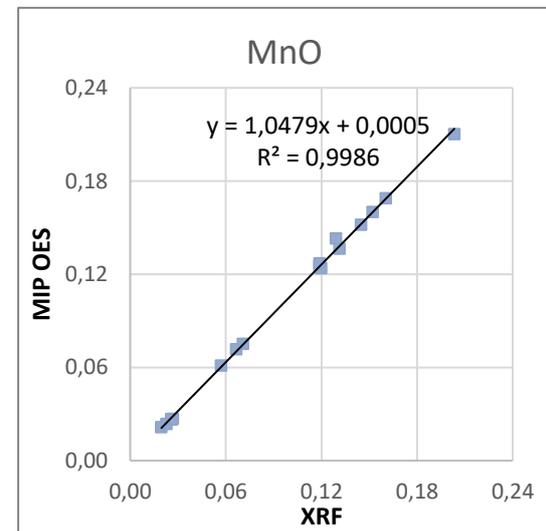
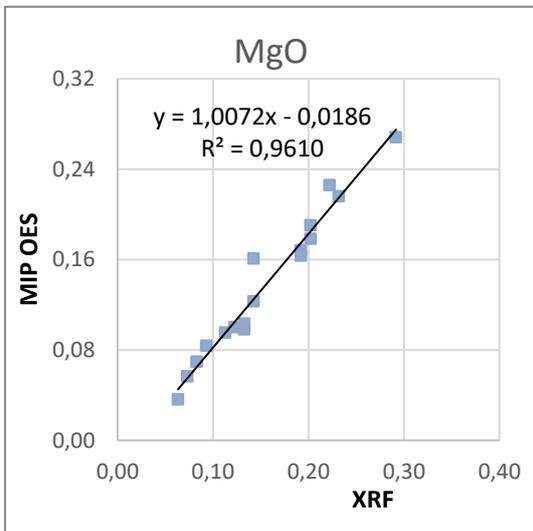
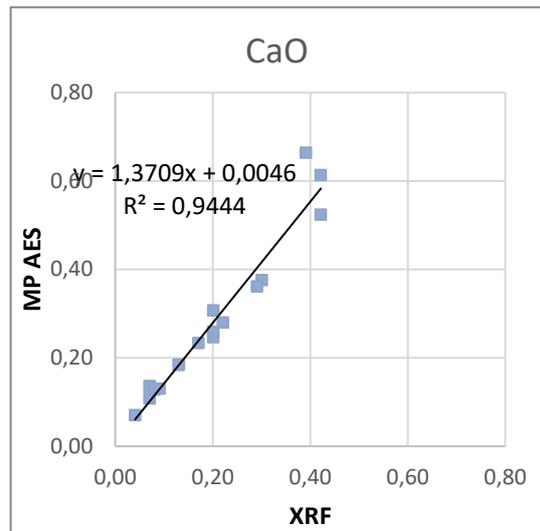
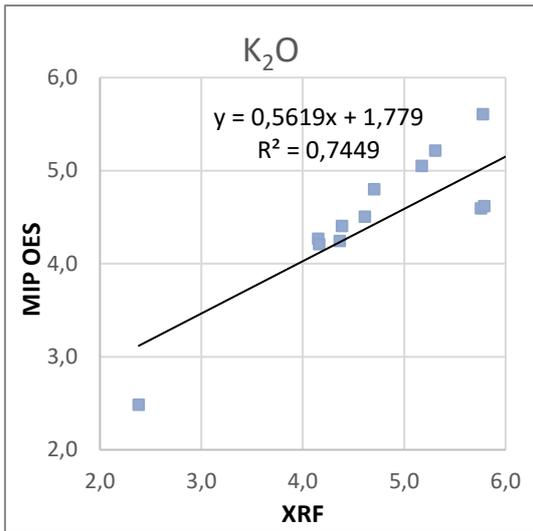
Tabla 17. Resultados de elementos mayoritarios obtenidos por XRF en la Universidad de Gotinga, expresados como óxidos en % y resultado de estroncio y bario obtenidos por ICP-MS en la Universidad de Gotinga expresados como $\mu\text{g g}^{-1}$. En todos los casos se expresa como resultado \pm desviación estándar.

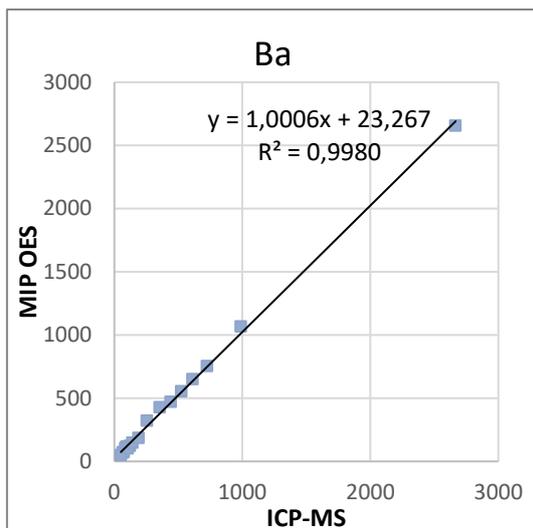
	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ (tot)%	Na ₂ O %	K ₂ O %	CaO %	MgO %	MnO %	TiO ₂ %	Ba $\mu\text{g g}^{-1}$	Sr $\mu\text{g g}^{-1}$
VCH-140	72,11 \pm 0,02	10,84 \pm 0,01	4,27 \pm 0,04	4,11 \pm 0,07	4,15 \pm 0,01	0,20 \pm 0,01	0,11 \pm 0,01	0,13 \pm 0,01	0,39 \pm 0,02	121,2 \pm 3,4	7,9 \pm 0,5
VCH-142B	65,53 \pm 0,02	14,54 \pm 0,01	5,98 \pm 0,05	3,37 \pm 0,06	6,20 \pm 0,01	0,13 \pm 0,01	0,29 \pm 0,04	0,06 \pm 0,01	0,78 \pm 0,03	2666 \pm 74	107 \pm 7
VCH-144	66,97 \pm 0,02	11,89 \pm 0,01	7,64 \pm 0,07	4,09 \pm 0,07	4,16 \pm 0,01	0,22 \pm 0,01	0,09 \pm 0,01	0,20 \pm 0,01	0,57 \pm 0,02	67,9 \pm 1,9	6,8 \pm 0,5
VCH-145	76,85 \pm 0,02	10,69 \pm 0,01	2,37 \pm 0,02	4,21 \pm 0,07	2,38 \pm 0,01	0,04 \pm 0,01	0,12 \pm 0,01	0,03 \pm 0,01	0,19 \pm 0,01	75,3 \pm 2,1	15,3 \pm 1,0
VCH-149	65,20 \pm 0,02	14,88 \pm 0,01	5,14 \pm 0,05	6,18 \pm 0,11	5,18 \pm 0,01	0,39 \pm 0,01	0,14 \pm 0,02	0,16 \pm 0,01	0,55 \pm 0,02	95,8 \pm 2,7	8,9 \pm 0,6
VCH-151	72,13 \pm 0,02	10,83 \pm 0,01	3,82 \pm 0,03	4,59 \pm 0,08	4,37 \pm 0,01	0,42 \pm 0,01	0,08 \pm 0,01	0,12 \pm 0,01	0,31 \pm 0,01	86,6 \pm 2,7	23,5 \pm 1,8
VCH-158	73,73 \pm 0,02	10,11 \pm 0,01	4,35 \pm 0,04	4,64 \pm 0,08	4,61 \pm 0,01	0,20 \pm 0,01	0,07 \pm 0,01	0,12 \pm 0,01	0,35 \pm 0,01	51,1 \pm 1,2	8,8 \pm 0,5
VCH-160	64,68 \pm 0,02	14,98 \pm 0,01	3,54 \pm 0,03	5,96 \pm 0,10	4,71 \pm 0,01	0,42 \pm 0,01	0,22 \pm 0,03	0,13 \pm 0,01	0,46 \pm 0,02	355 \pm 11	44,6 \pm 3,3
VCH-162	73,36 \pm 0,02	8,79 \pm 0,01	6,70 \pm 0,06	3,84 \pm 0,07	4,39 \pm 0,01	0,13 \pm 0,01	0,06 \pm 0,01	0,15 \pm 0,01	0,36 \pm 0,01	105,5 \pm 2,6	8,3 \pm 0,5
VCH-165	67,32 \pm 0,02	13,57 \pm 0,01	5,37 \pm 0,05	4,54 \pm 0,08	5,31 \pm 0,01	0,17 \pm 0,01	0,14 \pm 0,02	0,12 \pm 0,01	0,58 \pm 0,02	255,8 \pm 8,1	18,8 \pm 1,5
VCH-201	70,98 \pm 0,02	12,54 \pm 0,01	3,36 \pm 0,03	3,38 \pm 0,06	5,76 \pm 0,01	0,20 \pm 0,01	0,13 \pm 0,02	0,07 \pm 0,01	0,30 \pm 0,01	141,8 \pm 4,0	17,2 \pm 1,2
VCH-202	65,77 \pm 0,02	14,43 \pm 0,01	4,62 \pm 0,04	4,78 \pm 0,08	5,79 \pm 0,01	0,30 \pm 0,01	0,23 \pm 0,03	0,14 \pm 0,01	0,51 \pm 0,02	191,0 \pm 5,0	24,7 \pm 1,6
VCH-212	74,91 \pm 0,02	12,15 \pm 0,01	2,00 \pm 0,02	1,95 \pm 0,03	6,31 \pm 0,01	0,07 \pm 0,01	0,13 \pm 0,02	0,03 \pm 0,01	0,24 \pm 0,01	989 \pm 30	46,0 \pm 3,5
VCH-215	74,31 \pm 0,02	12,25 \pm 0,01	2,18 \pm 0,02	1,16 \pm 0,02	6,30 \pm 0,01	0,07 \pm 0,01	0,19 \pm 0,02	0,02 \pm 0,01	0,24 \pm 0,01	612 \pm 17	31,5 \pm 2,1
VCH-216	75,15 \pm 0,02	12,13 \pm 0,01	2,06 \pm 0,02	2,07 \pm 0,04	5,78 \pm 0,01	0,08 \pm 0,01	0,20 \pm 0,03	0,02 \pm 0,01	0,23 \pm 0,01	525 \pm 15	28,4 \pm 1,9
VCH-220	72,73 \pm 0,02	11,66 \pm 0,01	2,21 \pm 0,02	1,26 \pm 0,02	6,52 \pm 0,01	0,09 \pm 0,01	0,20 \pm 0,03	0,03 \pm 0,01	0,39 \pm 0,02	441 \pm 12	22,9 \pm 1,6
VCH-222	69,07 \pm 0,02	13,68 \pm 0,01	4,21 \pm 0,04	2,76 \pm 0,05	6,56 \pm 0,01	0,29 \pm 0,01	0,19 \pm 0,02	0,07 \pm 0,01	0,36 \pm 0,01	724 \pm 20	65,9 \pm 4,5

En la Figura 41 se presentan los gráficos de comparación de los métodos usados para la determinación de elementos mayoritarios en Gotinga (ICP-MS para Sr y Ba, los restantes XRF) y MIP OES. La mayoría de los elementos presentan buena concordancia evidenciado por la pendiente cercana a 1 y la ordenada en el origen cercana a 0.

Figura 41. Comparación de resultados de elementos mayoritarios obtenidos por MIP OES respecto a resultados obtenidos mediante XRF para cada uno de los elementos estudiados. Resultados expresados como % para los óxidos de los elementos mayoritarios y $\mu\text{g g}^{-1}$ para Ba y Sr.







La adecuación de esta metodología para la determinación de elementos mayoritarios con el fin de clasificar rocas ígneas, será finalmente evaluada mediante los diagramas de clasificación. En la sección 4.5. Diagramas de Clasificación, será comparada la clasificación obtenida usando esta metodología frente aquella obtenida con los resultados del laboratorio de referencia, obtenida por XRF.

4.4. Determinación de elementos traza

4.4.1. Validación de determinación de elementos traza por ICP-MS

Para el método de determinación de elementos traza mediante ICP-MS se utilizó el modo KED con gas helio por presentar mejor eliminación de interferencias poliatómicas. Para esto, se realiza la optimización del flujo de gas helio el cual, si bien disminuye la sensibilidad, disminuye aún más las interferencias poliatómicas ya que la colisión es preferencial con iones de mayor tamaño. Con este modo, se realiza la remoción de interferencias sin necesidad de requerir la actualización de todas las ecuaciones de corrección en cada día de medida, lo cual sería necesario para el modo estándar.

De esta forma se realizó la validación para todos los isótopos estudiados mediante calibración con curva en HNO₃ 2 % v/v, con excepción del Hf para el

cual se utilizó curva de calibración con CRM debido a que no se disponía de estándar de este elemento en solución y su concentración en las muestras no presentaba grandes variaciones. Esta es una práctica comúnmente utilizada y muy aceptada ya que se realiza la calibración con estándar en la misma matriz que las muestras (Balaram & Gnaneshwar Rao, 2003).

Las cifras de mérito obtenidas en la validación se presentan en al Tabla 18, así como los isótopos estudiados. Además, se identifican aquellos isótopos que se seleccionaron para realizar las cuantificaciones por presentar mejores valores de precisión y veracidad durante la validación. Las curvas de calibración para cada elemento se presentan en el Anexo III.

Tabla 18. Isótopos medidos y cifras de mérito para determinación de elementos traza por ICP-MS.

	Isótopo	Rango dinámico ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Coefficiente de determinación R^2	LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Precisión (RSD %, n=9)	Selección de masa
Li	7	5,0-3000	0,9991	0,08	0,26	5	*
Be	9	5,0-3000	0,9995	0,04	0,12	15	*
Sc	45	1,25-2500	0,9989	0,03	0,11	8	
Ti	47	5,0-3000	0,9984	0,4	1,3	3	*
V	51	5,0-3000	0,9991	0,04	0,12	7	*
Cr	52	5,0-3000	0,9991	0,06	0,22	11	*
Cr	53	5,0-3000	0,9993	0,1	0,4	15	
Co	59	5,0-3000	0,9996	0,003	0,009	10	*
Ni	60	5,0-3000	0,9998	0,9	3,2	26	
Ga	69	5,0-3000	0,9996	0,2	0,6	17	
Ga	71	5,0-3000	0,9992	0,08	0,28	5	*
As	75	5,0-3000	0,9996	0,03	0,10	9	
Rb	85	5,0-3000	0,9993	0,03	0,09	9	*
Sr	88	5,0-3000	0,9994	3	11	33	*
Y	89	1,25-2500	0,9998	0,02	0,05	10	*
Zr	90	5,0-3000	0,9999	0,1	0,3	1	
Zr	91	5,0-3000	0,9998	0,1	0,4	1	*
Nb	93	5,0-3000	0,9999	0,2	0,8	2	*
Mo	98	5,0-3000	0,9998	0,01	0,03	7	*
In	115	5,0-3000	0,9999	0,002	0,006	57	
Sn	118	0,35--0,75	0,9977	0,02	0,05	5	
Sn	120	0,35--0,76	0,9956	0,01	0,03	4	
Sb	121	-	0,9616	0,003	0,009	14	
Sb	123	-	0,9885	0,003	0,010	8	
Cs	133	5,0-3000	0,9999	0,003	0,009	9	*
Ba	135	5,0-3000	0,9991	0,6	1,8	17	
Ba	137	5,0-3000	0,9990	0,6	1,9	17	*

	Isótopo	Rango dinámico ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Coefficiente de determinación R^2	LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Precisión (RSD %, n=9)	Selección de masa
La	139	1,25-2500	1,0000	0,04	0,14	21	*
Ce	140	1,25-2500	1,0000	0,06	0,21	15	*
Pr	141	1,25-2500	1,0000	0,1	0,3	17	*
Nd	143	1,25-2500	1,0000	0,4	1,3	16	
Nd	146	1,25-2500	0,9999	0,4	1,3	17	*
Sm	147	1,25-2500	1,0000	0,003	0,011	15	*
Sm	149	1,25-2500	1,0000	0,006	0,020	13	
Eu	151	1,25-2500	1,0000	0,001	0,004	14	
Eu	153	1,25-2500	1,0000	0,002	0,006	12	*
Gd	157	1,25-2500	0,9999	0,005	0,015	14	*
Gd	157	1,25-2500	0,9999	0,004	0,015	14	
Tb	159	1,25-2500	0,9999	0,001	0,005	12	*
Gd	160	1,25-2500	0,9999	0,001	0,004	13	
Dy	163	1,25-2500	1,0000	0,007	0,024	10	
Dy	164	1,25-2500	1,0000	0,008	0,028	11	*
Ho	165	1,25-2500	1,0000	0,001	0,004	12	*
Er	166	1,25-2500	1,0000	0,002	0,007	11	*
Tm	169	1,25-2500	0,9998	0,001	0,003	11	*
Yb	172	1,25-2500	0,9997	0,002	0,007	11	*
Lu	175	1,25-2500	0,9999	0,001	0,003	12	*
Hf	179	0,5 – 1,5	0,9966	0,002	0,008	4	
Hf	180	0,5 – 1,5	0,9975	0,002	0,007	4	*
Ta	181	5,0-3000	0,9999	0,08	0,27	8	*
Tl	205	5,0-3000	0,9997	0,002	0,006	7	*
Pb	208	5,0-3000	0,9996	0,06	0,20	9	*
Bi	209	5,0-3000	0,9997	0,007	0,024	8	*
Th	232	5,0-3000	1,0000	0,3	0,9	14	*
U	238	5,0-3000	1,0000	0,002	0,008	9	*

LOD- estimado según criterio 3s, 3 x desviación. estándar de la intensidad del blanco / pendiente

LOQ- estimado según criterio 10s, 10 x desviación. estándar de la intensidad del blanco / pendiente

Para algunos elementos estudiados no fue posible concluir la validación y por lo tanto no fue seleccionado ningún isótopo y no se cuantificaron en las muestras (Sc, As, In, Sn, Sb, Ni).

La determinación de Sc no fue posible en estas condiciones ya que en algunas determinaciones la recuperación de los materiales de referencia era muy buena, sin embargo, en otras no. El Sc es un elemento monoisotópico, por lo tanto, la única posibilidad es la determinación con el isótopo 45. Este isótopo presenta interferencia del óxido de Si ($^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$, $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$) el cual, debido a la forma de preparación utilizada, se encuentra presente en los digestos. En los procedimientos en los que se utiliza eliminación del remanente de HF por evaporación, gran parte del Si es evaporado y la interferencia en la determinación del Sc es menor. Por este motivo, se cree que el comportamiento errático en la determinación de Sc puede deberse a la inadecuada corrección de interferencia de óxido de silicio efectuada por el modo KED.

En el caso de Sn y Sb, la principal dificultad radicó en la falta de estándar para calibrar estos elementos. Se intentó realizar la validación mediante la construcción de curva con CRM, pero la baja concentración de estos analitos en los materiales de referencia estudiados, al respecto de la concentración presente en las muestras, hizo que no fuera posible.

En el caso de Ni, el problema se presentó en la dispersión de las medidas de los CRM. Esto se debe a que los materiales de referencia estudiados contenían cantidades inferiores a los límites de detección para este elemento por lo que no se obtuvieron valores adecuados de precisión ni veracidad.

Se decidió no continuar con la validación de As e In ya que estos elementos no estaban certificados en los materiales de referencia comúnmente utilizados, lo que dificultaba el estudio de la veracidad.

Cabe destacar que, si bien estos elementos fueron en principio estudiados para su cuantificación, ninguno de ellos es imprescindible para clasificar y caracterizar

las muestras por lo que dejar de cuantificarlos no afecta a los objetivos de este trabajo.

Para los elementos seleccionados para cuantificación, se observó buena linealidad en los rangos dinámicos elegidos, con coeficientes de determinación (R^2) superiores a 0,999. También se estudiaron los residuos individuales y se verificó su distribución aleatoria. Los gráficos de residuo se presentan en el Anexo I.

La precisión del método fue expresada en términos de RSD% y fue menor o igual al 20% para todos los analitos estudiados, esto se consideró adecuado para esta aplicación según la ecuación de Horwitz ya que los analitos se encuentran en niveles traza (Horwitz & Albert, 2006).

Los límites de detección y cuantificación estimados para los elementos estudiados fueron adecuados siendo al menos un orden de magnitud menores que las concentraciones esperables en las muestras.

Como forma de evaluar la veracidad del método propuesto para la determinación de elementos en niveles traza por ICP-MS, se estudió el % de recuperación de los CRM analizados en diferentes días, para un total de 9 determinaciones. Como puede verse en la Tabla 19 los % de recuperación de los CRM se encuentran, en la mayoría de los elementos, entre 85-115 %, a excepción el Sr.

En determinaciones de elementos en niveles traza, como fue visto en el estudio de precisión, estos porcentajes son adecuados según el criterio de la distribución de Horwitz. En especial, en este tipo de determinaciones donde la matriz es compleja.

Tabla 19. Veracidad evaluada en términos de % R de materiales de referencia respecto al valor certificado, para n=9.

Elemento	% R CRM
Li	106
Be	109
Ti	102
V	95
Cr	112
Co	92
Ga	105
Rb	91
Sr	127
Y	92
Zr	94
Nb	89
Mo	100
Cs	108
Ba	96
La	113
Ce	113
Pr	110

Elemento	% R CRM
Nd	108
Sm	107
Eu	106
Gd	110
Tb	101
Dy	107
Ho	110
Er	106
Tm	109
Yb	105
Lu	108
Hf	102
Ta	96
Tl	93
Pb	103
Bi	87
Th	103
U	106

En el caso del tratamiento de muestra realizado en el marco de la pasantía en la Universidad de Gotinga, luego de la digestión en bloque y la evaporación, al retomar en HCl se observó que para la mayoría de las muestras la digestión no era total, sino que presentaban residuos. Por este motivo tales muestras fueron colocadas por una hora en un baño de ultrasonido y posteriormente se volvió a evaporar hasta sequedad en plancha calefactora a 110 °C y a retomar en 1 mL de HCl 6 mol L⁻¹. Este procedimiento de sonicado y posterior evaporación fue repetido varias veces hasta que no se observó residuo en las muestras.

4.4.2. Resultados de elementos traza en muestras

La determinación de los elementos traza por ICP-MS en el laboratorio de DINAMIGE con el método validado se realizó sin inconvenientes, obteniéndose los resultados presentados en la Tabla 20 para las 17 muestras de estudio.

En esta tabla, se presentan los resultados $\mu\text{g g}^{-1}$ expresados como promedio \pm desviación estándar de duplicados.

El elemento titanio no fue determinado en las muestras ya que se decidió incorporarlo en la determinación por ICP-MS luego de comenzadas las medidas a algunas muestras. Esto no presentó un inconveniente ya que dicho elemento fue determinado en todas las muestras por MIP OES.

Como puede observarse en los resultados, fue posible cuantificar todos los analitos en todas las muestras lo que demuestra que, al menos para este tipo de muestras, los límites de detección son adecuados.

De la misma forma, en la Tabla 21 se presentan los resultados de elementos trazas obtenidos en el laboratorio de la universidad de Gotinga para las mismas muestras.

Tabla 20. Resultados de determinación de elementos traza obtenidos por ICP-MS. Valores expresados en $\mu\text{g g}^{-1}$ como promedio ($n=2$) \pm desviación estándar.

<i>Muestra</i>	<i>Li</i>	\pm	<i>Be</i>	\pm	<i>V</i>	\pm	<i>Co</i>	\pm	<i>Ni</i>	\pm	<i>Ga</i>	\pm	<i>Rb</i>	\pm	<i>Sr</i>	\pm
VCH 140	20,3	1,1	10,4	0,3	36,9	0,1	4,10	0,07	2,1	0,3	48,0	0,5	178	1	6,6	3,2
VCH 142B	7,2	0,2	3,4	0,3	13,5	0,2	2,01	0,07	1,4	0,1	31,0	0,6	151	1	62,0	0,7
VCH 144	40,7	0,5	11,9	1,3	25,1	0,9	6,01	0,17	19,7	0,2	56,7	0,6	125	1	4,2	0,3
VCH 145	9,6	0,2	6,8	0,5	20,0	0,04	2,05	0,06	8,1	0,1	42,5	0,9	97	1	8,5	1,5
VCH 149	7,1	0,4	6,3	0,8	1,0	0,1	1,46	0,02	0,8	0,03	39,9	0,7	134	1	22,4	8,7
VCH 151	31,8	1,1	10,3	0,1	36,8	0,6	4,44	0,01	1,0	0,02	64,6	0,8	208	2	26,9	0,9
VCH 158	33,0	0,3	11,0	1,2	15,7	0,01	5,50	0,41	1,8	0,1	42,9	1,2	214	4	4,5	0,1
VCH 160	25,3	0,1	10,5	0,6	12,7	0,1	2,06	0,03	0,8	0,01	52,9	0,5	154	3	35,5	11,1
VCH 162	33,3	1,0	13,1	0,2	18,5	0,1	7,06	0,01	1,7	0,1	45,8	0,7	266	9	47,9	1,6
VCH 165	8,6	0,3	4,6	0,2	8,9	0,05	2,14	0,06	1,7	0,05	36,3	0,1	145	1	55,2	2,3
VCH 201	13,1	0,7	6,2	0,2	13,3	0,5	2,03	0,01	1,9	0,3	39,4	1,9	222	7	51,5	1,3
VCH 202	9,0	0,4	6,1	0,2	31,2	0,5	2,52	0,07	2,9	0,1	42,4	1,8	162	2	57,9	1,0
VCH 212	13,2	0,3	2,8	0,4	1,4	0,1	3,25	0,18	1,2	0,1	20,6	0,2	242	7	52,3	2,6
VCH 215	27,9	0,1	3,2	0,6	1,7	0,1	2,68	0,11	1,1	0,004	23,8	0,6	234	3	30,4	1,5
VCH 216	17,8	0,1	2,7	0,1	2,8	0,1	2,39	0,01	1,6	0,3	26,6	0,8	201	1	26,6	0,5
VCH 220	24,3	1,0	3,2	0,6	5,8	0,1	2,24	0,11	3,1	0,3	55,2	0,8	235	3	21,3	1,0
VCH 222	44,3	1,4	5,6	0,6	4,6	0,1	3,00	0,19	1,2	0,0	36,2	0,5	309	14	65,2	3,8

<i>Muestra</i>	<i>Y</i>	<i>±</i>	<i>Zr</i>	<i>±</i>	<i>Nb</i>	<i>±</i>	<i>Mo</i>	<i>±</i>	<i>Cs</i>	<i>±</i>	<i>Ba</i>	<i>±</i>	<i>La</i>	<i>±</i>	<i>Ce</i>	<i>±</i>	<i>Pr</i>	<i>±</i>
<i>VCH 140</i>	130,5	3,1	1484,5	14,4	223,6	0,1	0,8	0,1	0,54	0,01	104,3	1,1	139,9	5,0	236	5	30,4	0,7
<i>VCH 142B</i>	70,1	1,7	702,9	6,2	118,5	0,8	5,4	0,1	0,42	0,03	2411	35	91,8	0,1	139	1	19,5	0,2
<i>VCH 144</i>	174,9	2,2	1541,4	3,6	285,7	0,1	0,4	0,1	0,31	0,01	61,2	0,3	141,4	1,1	332	3	33,3	0,4
<i>VCH 145</i>	168,7	2,6	1645,4	8,7	260,2	2,5	0,4	0,1	0,38	0,01	64,6	0,6	115,9	0,3	200	2	28,2	0,1
<i>VCH 149</i>	76,1	0,5	778,5	7,9	142,3	0,4	0,7	0,1	0,60	0,13	118,6	5,3	115,2	1,3	174	6	24,5	0,6
<i>VCH 151</i>	178,8	3,1	1788,3	8,4	290,0	1,4	0,05	0,03	0,44	0,01	108,7	4,1	164,2	2,3	389	5	39,2	0,3
<i>VCH 158</i>	135,6	0,8	1390,9	4,9	246,2	2,8	0,5	0,1	0,69	0,04	40,1	1,1	95,6	0,7	184	1	22,0	0,1
<i>VCH 160</i>	126,8	3,5	1540,3	2,9	310,7	2,0	1,2	0,1	0,66	0,11	371,3	4,0	145,9	7,8	248	9	31,3	0,5
<i>VCH 162</i>	185,3	1,0	1678,3	18,8	334,5	3,6	1,0	0,1	0,46	0,02	100,3	3,1	32,8	0,4	277	6	9,3	0,2
<i>VCH 165</i>	70,0	1,1	634,7	0,5	132,3	0,1	1,7	0,1	0,59	0,06	301,8	0,8	110,8	0,5	128	1	22,2	0,2
<i>VCH 201</i>	132,3	0,5	1548,3	19,0	276,7	4,2	1,9	0,1	0,87	0,03	143,0	0,7	81,4	1,7	181	3	19,7	0,3
<i>VCH 202</i>	83,7	1,9	856,3	3,1	161,9	1,2	0,9	0,1	0,86	0,07	187,5	4,5	103,5	1,4	194	1	23,1	0,4
<i>VCH 212</i>	40,9	1,8	268,7	0,2	55,9	0,3	1,9	1,7	2,80	0,03	1164	26	37,0	1,6	83	4	7,9	0,4
<i>VCH 215</i>	42,9	0,5	295,9	2,2	60,3	0,7	2,0	0,2	3,98	0,04	706,6	7,3	33,7	0,4	107	1	7,2	0,1
<i>VCH 216</i>	52,3	1,3	256,3	7,9	56,5	0,4	0,73	0,01	2,76	0,10	602,6	2,9	73,0	0,8	146	1	14,7	0,2
<i>VCH 220</i>	116,2	3,0	1782,9	19,0	189,3	3,0	8,9	0,1	4,22	0,10	489,1	4,0	172,7	5,0	343	6	33,0	0,5
<i>VCH 222</i>	70,5	0,8	533,4	21,5	96,7	1,9	1,9	0,4	2,29	0,03	832	17	99,8	1,5	181	4	22,3	0,2

<i>Muestra</i>	<i>Nd</i>	\pm	<i>Sm</i>	\pm	<i>Eu</i>	\pm	<i>Gd</i>	\pm	<i>Tb</i>	\pm	<i>Dy</i>	\pm	<i>Ho</i>	\pm	<i>Er</i>	\pm	<i>Tm</i>	\pm
<i>VCH 140</i>	109,8	2,8	21,1	0,6	1,70	0,06	19,2	0,2	3,40	0,08	21,2	0,3	4,51	0,04	13,6	0,5	2,14	0,05
<i>VCH 142B</i>	73,2	0,5	13,7	0,2	3,38	0,01	12,2	0,01	2,00	0,04	11,9	0,2	2,52	0,04	7,5	0,1	1,19	0,01
<i>VCH 144</i>	119,9	0,4	24,2	0,2	2,32	0,13	21,8	0,2	4,12	0,03	27,3	0,1	6,26	0,12	19,0	0,1	2,90	0,07
<i>VCH 145</i>	105,0	0,7	23,8	0,2	0,69	0,03	23,1	0,01	4,44	0,06	28,1	0,1	6,06	0,06	18,0	0,1	2,75	0,02
<i>VCH 149</i>	88,3	2,7	16,6	0,2	1,13	0,01	13,5	0,1	2,31	0,02	13,6	0,3	2,85	0,03	9,0	0,2	1,38	0,07
<i>VCH 151</i>	147,0	3,4	31,6	0,1	1,11	0,03	29,3	0,4	5,39	0,13	32,1	0,7	6,73	0,13	21,5	0,3	3,14	0,04
<i>VCH 158</i>	80,6	1,4	17,1	0,1	0,79	0,03	16,8	0,2	3,51	0,12	22,6	0,5	4,94	0,08	14,8	0,1	2,33	0,03
<i>VCH 160</i>	112,7	0,7	20,4	0,3	1,53	0,03	17,8	0,2	3,24	0,02	20,5	0,2	4,48	0,05	13,8	0,1	2,25	0,02
<i>VCH 162</i>	37,9	0,9	12,2	0,4	0,83	0,01	15,9	0,4	4,11	0,04	29,2	0,7	6,74	0,06	21,0	0,2	3,32	0,02
<i>VCH 165</i>	82,2	1,1	14,7	0,3	1,17	0,03	12,3	0,4	2,06	0,01	12,3	0,2	2,55	0,05	7,5	0,1	1,21	0,01
<i>VCH 201</i>	71,6	1,5	15,8	0,3	0,69	0,03	15,7	0,3	3,25	0,07	21,4	0,5	4,75	0,16	15,0	0,2	2,39	0,02
<i>VCH 202</i>	83,3	1,7	15,7	0,5	1,25	0,02	13,3	0,04	2,33	0,04	14,3	0,4	3,05	0,06	9,3	0,1	1,46	0,04
<i>VCH 212</i>	28,4	1,2	5,4	0,1	0,47	0,01	4,8	0,3	0,99	0,05	7,2	0,4	1,64	0,06	5,8	0,3	0,91	0,05
<i>VCH 215</i>	25,5	0,4	4,8	0,1	0,45	0,03	4,4	0,1	0,97	0,01	7,1	0,1	1,72	0,01	6,1	0,1	0,97	0,02
<i>VCH 216</i>	51,2	0,3	9,0	0,1	0,65	0,01	7,8	0,1	1,41	0,01	9,0	0,1	2,00	0,01	6,7	0,1	1,00	0,02
<i>VCH 220</i>	119,6	3,0	24,8	0,6	0,42	0,03	22,4	0,4	3,74	0,10	21,8	0,5	4,55	0,08	14,8	0,3	2,25	0,07
<i>VCH 222</i>	81,1	1,2	16,0	0,2	2,01	0,05	13,9	0,3	2,32	0,12	13,2	0,3	2,83	0,04	9,0	0,1	1,32	0,01

<i>Muestra</i>	<i>Yb</i>	\pm	<i>Lu</i>	\pm	<i>Hf</i>	\pm	<i>Ta</i>	\pm	<i>Tl</i>	\pm	<i>Pb</i>	\pm	<i>Bi</i>	\pm	<i>Th</i>	\pm	<i>U</i>	\pm
<i>CH 140</i>	13,8	0,2	1,99	0,06	32,5	0,5	12,9	0,1	0,47	0,01	56,6	0,5	0,108	0,003	32,1	0,1	5,55	0,14
<i>VCH 142B</i>	7,9	0,1	1,18	0,01	15,2	0,0	6,4	0,1	0,72	0,01	20,1	0,1	0,014	0,004	11,5	0,1	2,92	0,04
<i>VCH 144</i>	18,4	0,2	2,57	0,04	34,6	0,2	17,3	0,2	0,37	0,02	27,5	0,1	0,088	0,005	32,9	0,5	6,23	0,01
<i>VCH 145</i>	17,3	0,1	2,35	0,01	39,1	0,7	15,0	0,1	0,54	0,01	31,7	0,1	0,168	0,003	34,9	0,1	7,00	0,07
<i>VCH 149</i>	9,3	0,2	1,43	0,02	18,2	0,1	8,0	0,1	0,44	0,01	17,7	0,1	0,040	0,002	14,5	0,4	2,84	0,05
<i>VCH 151</i>	20,0	0,4	2,84	0,04	43,4	0,5	16,7	0,1	0,56	0,01	51,3	0,7	0,157	0,010	36,6	0,5	6,70	0,14
<i>VCH 158</i>	15,4	0,1	2,19	0,05	31,0	0,7	14,0	0,1	0,85	0,02	32,7	0,3	0,101	0,006	29,9	0,4	5,25	0,02
<i>VCH 160</i>	15,2	0,1	2,26	0,02	33,3	0,9	17,6	0,4	0,51	0,03	27,4	0,5	0,074	0,008	28,9	0,1	6,32	0,11
<i>VCH 162</i>	22,0	0,2	3,11	0,06	38,0	0,4	19,1	0,1	0,42	0,01	44,6	0,4	0,124	0,009	36,7	0,3	7,03	0,05
<i>VCH 165</i>	8,3	0,1	1,25	0,01	13,8	0,1	6,7	0,1	0,49	0,01	18,6	0,1	0,203	0,010	13,2	0,1	2,84	0,01
<i>VCH 201</i>	16,0	0,1	2,35	0,04	35,1	0,5	15,7	0,3	1,11	0,02	28,6	0,5	0,098	0,007	32,7	0,7	6,24	0,10
<i>VCH 202</i>	9,9	0,1	1,48	0,02	18,7	0,3	9,0	0,2	0,61	0,01	21,6	0,4	0,056	0,001	17,0	0,2	3,48	0,04
<i>VCH 212</i>	6,1	0,1	0,87	0,05	8,7	0,1	3,7	0,0	1,30	0,03	24,7	0,6	0,029	0,001	16,6	0,5	2,81	0,18
<i>VCH 215</i>	6,6	01	0,94	0,02	9,7	0,2	4,0	0,1	1,44	0,03	27,4	0,3	0,032	0,001	18,2	0,1	2,98	0,05
<i>VCH 216</i>	6,7	0,1	0,97	0,01	8,9	0,1	4,0	0,2	1,16	0,01	26,2	0,1	0,032	0,003	18,9	0,3	2,95	0,01
<i>VCH 220</i>	15,1	0,4	2,33	0,06	35,1	0,9	9,7	0,4	1,39	0,03	22,6	0,5	0,127	0,010	26,5	0,7	4,34	0,10
<i>VCH 222</i>	8,8	0,2	1,31	0,06	14,6	0,7	6,5	0,1	1,87	0,05	34,3	3,5	0,044	0,015	23,6	0,5	5,03	0,15

Tabla 21. Resultados de determinación de elementos traza obtenidos por ICP-MS en Universidad de Gotinga. Valores expresados en $\mu\text{g g}^{-1} \pm$ desviación estándar.

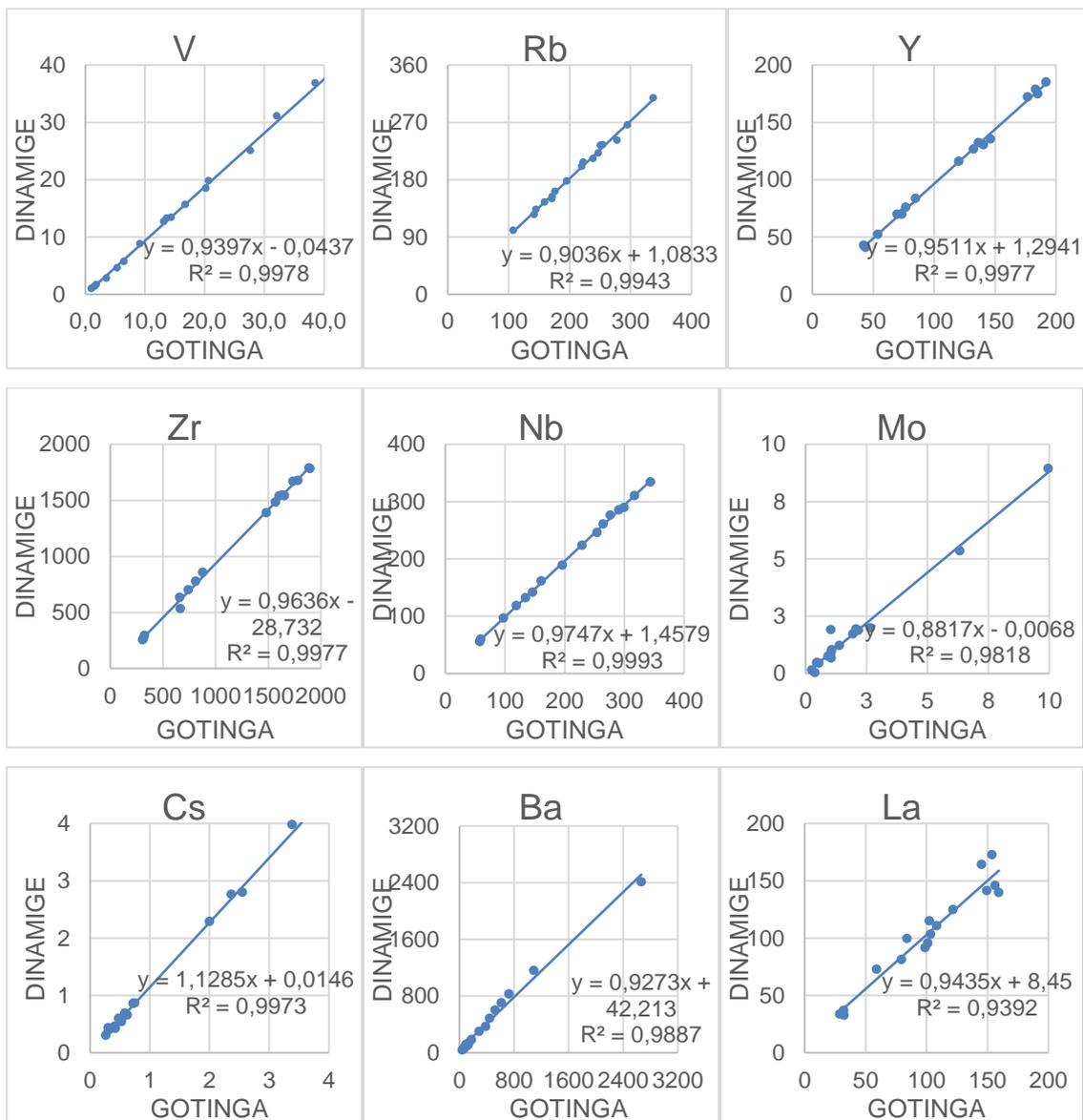
<i>Muestras</i>	<i>Sc</i>	\pm	<i>V</i>	\pm	<i>Rb</i>	\pm	<i>Sr</i>	\pm	<i>Y</i>	\pm	<i>Zr</i>	\pm	<i>Nb</i>	\pm
<i>VCH 140</i>	2,3	0,1	38,5	0,7	195,2	2,4	7,9	0,5	140,4	2,1	1570,8	4,8	228,8	0,5
<i>VCH 142B</i>	16,5	0,2	14,4	0,3	170,8	2,1	106,9	7,3	73,6	1,1	741,8	2,3	118,7	0,2
<i>VCH 144</i>	2,5	0,1	27,7	0,5	142	1,7	6,8	0,5	185,0	2,7	1654,6	5,0	290,6	0,6
<i>VCH 145</i>	1,1	0,1	20,7	0,4	107,3	1,3	15,3	1,0	176,8	2,6	1736,1	5,3	264,3	0,6
<i>VCH 149</i>	6,7	0,1	1,0	0,1	144,9	1,8	8,9	0,6	76,9	1,1	812,8	2,5	146,1	0,3
<i>VCH 151</i>	0,8	0,1	35,9	0,7	197,2	2,7	23,5	1,8	162,7	2,7	1674,3	5,7	265,4	0,6
<i>VCH 158</i>	1,3	0,1	19,3	0,3	275,2	2,9	8,8	0,5	168,8	2,1	1708,3	4,5	293,0	0,5
<i>VCH 160</i>	3,4	0,1	12,1	0,2	158,0	2,1	44,6	3,3	121,8	1,9	1477,0	4,9	291,6	0,7
<i>VCH 162</i>	1,1	0,1	23,3	0,4	340,2	3,6	8,3	0,5	221,2	2,8	2055,4	5,4	396,0	0,7
<i>VCH 165</i>	4,7	0,1	8,0	0,2	140,1	2,0	18,8	1,5	61,4	1,0	583,1	2,0	118,2	0,3
<i>VCH 201</i>	1,9	0,1	13,6	0,2	247,1	3,0	17,2	1,2	136,6	2,0	1635,1	5,0	276,6	0,6
<i>VCH 202</i>	5,1	0,1	34,2	0,6	187,7	2,2	24,7	1,6	90,5	1,2	938,6	2,7	170,9	0,3
<i>VCH 212</i>	2,7	0,1	1,4	0,1	251,5	3,4	46,0	3,5	39,7	0,6	287,1	1,0	52,4	0,1
<i>VCH 215</i>	3,4	0,1	1,9	0,1	250,6	3,1	31,5	2,1	42,3	0,6	324,9	1,0	59,3	0,1
<i>VCH 216</i>	3,3	0,1	3,5	0,1	219,9	2,7	28,4	1,9	53,8	0,8	309,1	0,9	57,5	0,1
<i>VCH 220</i>	1,2	0,1	6,5	0,1	254,1	3,1	22,9	1,6	120,5	1,8	1896,7	5,8	196,0	0,4
<i>VCH 222</i>	7,8	0,1	5,3	0,1	337,2	4,1	65,9	4,5	73,5	1,1	668,0	2,0	97,1	0,2

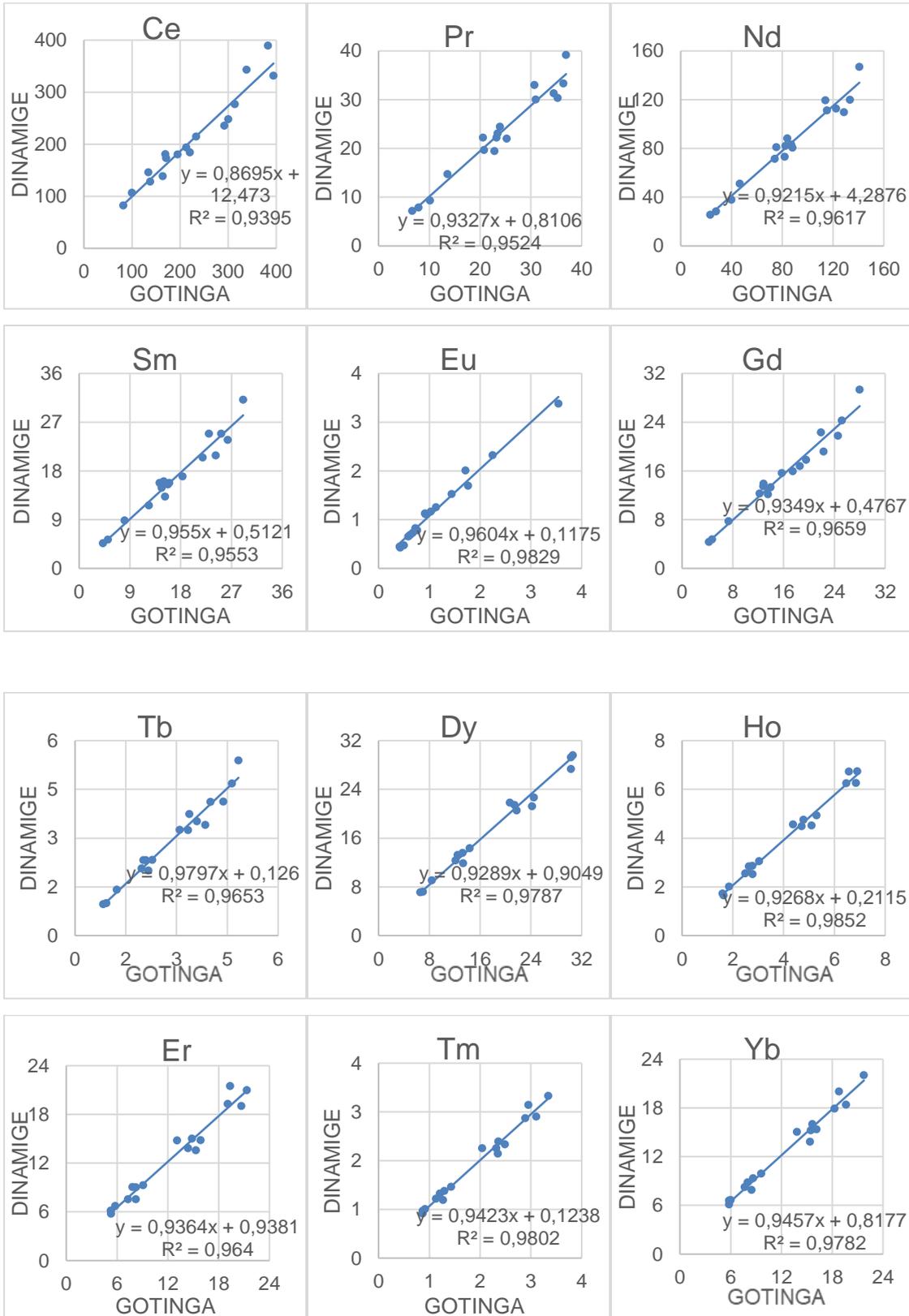
<i>Muestras</i>	<i>Mo</i>	\pm	<i>Cs</i>	\pm	<i>Ba</i>	\pm	<i>La</i>	\pm	<i>Ce</i>	\pm	<i>Pr</i>	\pm	<i>Nd</i>	\pm	<i>Sm</i>	\pm
<i>VCH 140</i>	0,93	0,01	0,53	0,01	121,2	3,4	159,4	0,6	292,5	2,0	35,3	0,2	128,6	1,5	24,2	1,5
<i>VCH 142B</i>	6,33	0,02	0,42	0,01	2666	74	98,9	0,4	164,3	1,1	22,8	0,2	82,0	0,9	15,3	0,9
<i>VCH 144</i>	0,56	0,01	0,27	0,01	67,9	1,9	149,7	0,6	394,2	2,7	36,4	0,2	133,4	1,5	26,4	1,5
<i>VCH 145</i>	0,26	0,01	0,31	0,01	75,3	2,1	121,8	0,5	233,6	1,6	30,9	0,2	115,3	1,3	25,2	1,3
<i>VCH 149</i>	1,05	0,01	0,48	0,01	95,8	2,7	102,5	0,4	171,4	1,2	23,9	0,2	84,0	0,9	15,1	0,9
<i>VCH 151</i>	0,35	0,01	0,27	0,01	86,6	2,7	128,8	0,6	339,5	2,6	32,7	0,3	124,8	1,6	25,8	1,6
<i>VCH 158</i>	0,53	0,01	0,67	0,01	51,1	1,2	116,8	0,4	254,3	1,5	29,1	0,2	101,6	1,0	21,2	1,0
<i>VCH 160</i>	1,29	0,01	0,57	0,01	355	11	144,0	0,6	276,6	2,1	31,7	0,2	112,7	1,4	20,2	1,4
<i>VCH 162</i>	1,25	0,01	0,48	0,01	105,5	2,6	37,4	0,1	362,0	2,2	11,7	0,1	46,2	0,5	14,3	0,5
<i>VCH 165</i>	1,72	0,01	0,47	0,01	255,8	8,1	95,5	0,4	121,8	1,0	20,5	0,2	72,7	0,9	12,9	0,9
<i>VCH 201</i>	2,08	0,01	0,75	0,01	141,8	4,0	79,6	0,3	195,5	1,4	20,8	0,1	74,3	0,8	16,0	0,8
<i>VCH 202</i>	1,13	0,01	0,77	0,01	191,0	5,0	110,3	0,4	227,3	1,5	25,0	0,2	92,8	1,0	16,8	1,0
<i>VCH 212</i>	0,95	0,01	2,31	0,01	989	30	29,2	0,1	74,6	0,6	7,1	0,1	25,2	0,3	4,6	0,3
<i>VCH 215</i>	2,67	0,01	3,39	0,01	612	17	28,9	0,1	100,3	0,7	6,7	0,1	23,5	0,3	4,2	0,3
<i>VCH 216</i>	1,03	0,01	2,37	0,01	525	15	59,1	0,2	134,5	0,9	13,6	0,1	46,6	0,5	8,1	0,5
<i>VCH 220</i>	9,96	0,04	3,83	0,01	441	12	153,8	0,6	338,5	2,3	30,7	0,2	114,0	1,3	23,1	1,3
<i>VCH 222</i>	2,18	0,01	2,00	0,01	724	20	84,0	0,3	169,7	1,2	20,6	0,1	75,4	0,9	14,3	0,9

<i>Muestras</i>	<i>Eu</i>	\pm	<i>Gd</i>	\pm	<i>Tb</i>	\pm	<i>Dy</i>	\pm	<i>Ho</i>	\pm	<i>Er</i>	\pm	<i>Tm</i>	\pm
<i>VCH 140</i>	1,76	0,01	22,3	0,3	3,85	0,04	24,2	0,3	5,1	0,1	15,3	0,2	2,35	0,02
<i>VCH 142B</i>	3,54	0,03	13,6	0,2	2,17	0,02	13,3	0,2	2,8	0,1	8,2	0,1	1,27	0,01
<i>VCH 144</i>	2,25	0,02	24,6	0,3	4,39	0,04	30,3	0,4	6,9	0,1	20,7	0,3	3,11	0,03
<i>VCH 145</i>	0,67	0,01	25,2	0,3	4,64	0,05	30,6	0,4	6,5	0,1	19,1	0,2	2,89	0,03
<i>VCH 149</i>	0,92	0,01	12,8	0,1	2,09	0,02	13,2	0,2	2,8	0,1	8,2	0,1	1,30	0,01
<i>VCH 151</i>	0,82	0,01	24,8	0,3	4,28	0,05	27,3	0,4	5,8	0,1	17,2	0,3	2,62	0,03
<i>VCH 158</i>	0,87	0,01	21,4	0,2	4,15	0,04	28,2	0,3	6,1	0,1	18,3	0,2	2,87	0,02
<i>VCH 160</i>	1,32	0,01	18,0	0,2	3,08	0,03	20,0	0,3	4,3	0,1	13,3	0,2	2,13	0,02
<i>VCH 162</i>	0,84	0,01	20,1	0,2	4,62	0,04	34,9	0,4	8,0	0,1	24,6	0,3	3,85	0,03
<i>VCH 165</i>	0,91	0,01	10,8	0,1	1,74	0,02	10,7	0,2	2,2	0,1	6,4	0,1	1,00	0,01
<i>VCH 201</i>	0,62	0,01	15,7	0,2	3,10	0,03	21,5	0,3	4,8	0,1	14,9	0,2	2,36	0,02
<i>VCH 202</i>	1,20	0,01	14,9	0,2	2,44	0,02	15,3	0,2	3,2	0,1	9,7	0,1	1,52	0,01
<i>VCH 212</i>	0,45	0,01	4,3	0,1	0,84	0,01	6,3	0,1	1,5	0,1	4,8	0,1	0,79	0,01
<i>VCH 215</i>	0,41	0,01	4,2	0,1	0,84	0,01	6,6	0,1	1,6	0,1	5,3	0,1	0,87	0,01
<i>VCH 216</i>	0,58	0,01	7,3	0,1	1,24	0,01	8,4	0,1	1,9	0,1	5,8	0,1	0,91	0,01
<i>VCH 220</i>	0,43	0,01	21,9	0,2	3,38	0,03	20,7	0,3	4,4	0,1	13,1	0,2	2,04	0,02
<i>VCH 222</i>	1,71	0,01	12,9	0,1	2,03	0,02	12,4	0,2	2,6	0,1	7,8	0,1	1,21	0,01

<i>Muestras</i>	<i>Yb</i>	\pm	<i>Lu</i>	\pm	<i>Hf</i>	\pm	<i>Ta</i>	\pm	<i>Pb</i>	\pm	<i>Th</i>	\pm	<i>U</i>	\pm
<i>VCH 140</i>	15,4	0,2	2,37	0,03	36,3	0,4	13,1	0,1	64,4	0,2	34,6	0,8	6,1	0,1
<i>VCH 142B</i>	8,5	0,1	1,34	0,02	16,6	0,2	6,3	0,1	21,9	0,1	12,2	0,3	3,2	0,1
<i>VCH 144</i>	19,6	0,2	2,90	0,03	37,5	0,4	17,5	0,1	29,8	0,1	34,2	0,8	6,6	0,1
<i>VCH 145</i>	18,3	0,2	2,69	0,03	41,7	0,4	14,7	0,1	33,9	0,1	35,4	0,8	7,3	0,1
<i>VCH 149</i>	8,7	0,1	1,40	0,02	17,9	0,2	7,6	0,1	17,2	0,1	13,9	0,3	2,8	0,1
<i>VCH 151</i>	16,7	0,2	2,49	0,03	37,7	0,4	13,9	0,1	43,8	0,2	30,3	0,8	5,7	0,1
<i>VCH 158</i>	18,6	0,2	2,88	0,03	38,4	0,3	16,1	0,1	41,5	0,1	35,8	0,7	6,5	0,1
<i>VCH 160</i>	14,2	0,2	2,22	0,03	32,1	0,3	15,9	0,1	26,9	0,1	26,6	0,7	5,9	0,1
<i>VCH 162</i>	25,1	0,3	3,84	0,04	46,8	0,4	21,7	0,1	54,0	0,2	40,9	0,8	8,2	0,1
<i>VCH 165</i>	6,8	0,1	1,10	0,01	12,7	0,1	5,7	0,1	16,1	0,1	11,1	0,3	2,4	0,1
<i>VCH 201</i>	15,7	0,2	2,39	0,03	37,1	0,4	15,1	0,1	29,2	0,1	30,9	0,7	6,2	0,1
<i>VCH 202</i>	10,2	0,1	1,65	0,02	20,7	0,2	9,0	0,1	22,9	0,1	17,3	0,4	3,6	0,1
<i>VCH 212</i>	5,3	0,1	0,80	0,01	8,5	0,1	3,2	0,1	22,2	0,1	15,0	0,4	2,6	0,1
<i>VCH 215</i>	5,8	0,1	0,89	0,01	9,6	0,1	3,7	0,1	25,8	0,1	17,0	0,4	2,9	0,1
<i>VCH 216</i>	6,0	0,1	0,92	0,01	9,3	0,1	3,6	0,1	24,0	0,1	17,7	0,4	2,8	0,1
<i>VCH 220</i>	13,8	0,2	2,24	0,03	35,1	0,3	9,3	0,1	22,4	0,1	25,3	0,6	4,2	0,1
<i>VCH 222</i>	8,0	0,1	1,26	0,01	15,8	0,2	5,8	0,1	29,6	0,1	21,7	0,5	4,9	0,1

Al igual que para los elementos mayoritarios, se realizó una comparación entre los resultados obtenidos para los elementos en niveles traza por ICP-MS en DINAMIGE y en la Universidad de Gotinga. En la Figura 42 se presentan los gráficos de comparación de ambos métodos para aquellos elementos que fueron determinados en ambos laboratorios. Todos los elementos presentan buena concordancia evidenciado por la pendiente cercana a 1 y la ordenada en el origen cercana a 0.





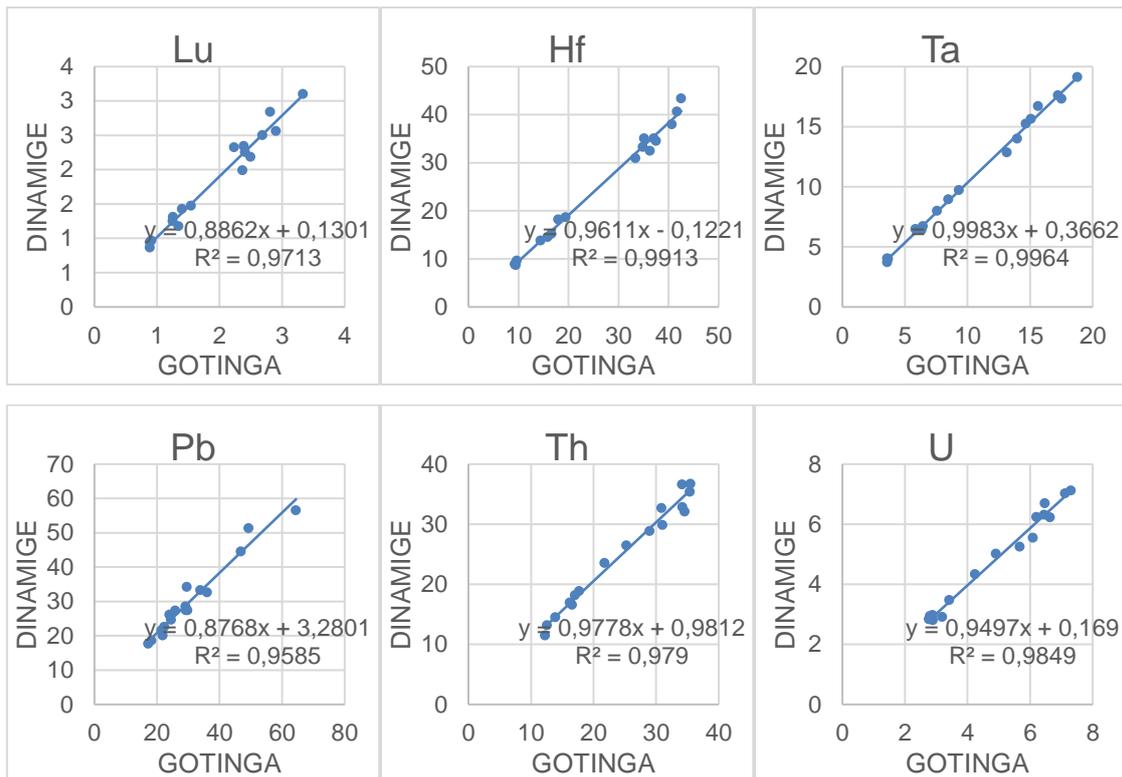


Figura 42. Comparación de resultados de elementos en niveles traza obtenidos por ICP-MS en DINAMIGE (eje y) respecto a resultados obtenidos por ICP-MS en universidad de Gotinga (eje x). Valores expresados en $\mu\text{g g}^{-1}$.

4.5. Diagramas de clasificación

En las Figuras 43, 44 y 45 se presentan los diagramas de clasificación utilizados donde se representan las muestras estudiadas. La tabla de referencias presentada en la primera figura corresponde a la codificación de colores y formas para todas las figuras. Las muestras identificadas por triángulos corresponden a aquellas muestras ubicadas en la zona este del macizo mientras que las identificadas con un círculo corresponden a las muestras de la zona oeste.

En el diagrama TAS (Le Bas et al., 1986) las muestras estudiadas plotan principalmente en la zona de riolitas y traquitas/traquidacitas. Si bien las muestras de la zona Este del macizo (identificadas por triángulos) se encuentran todas en la zona de riolitas, no se observa una marcada diferenciación al respecto del resto de las muestras.

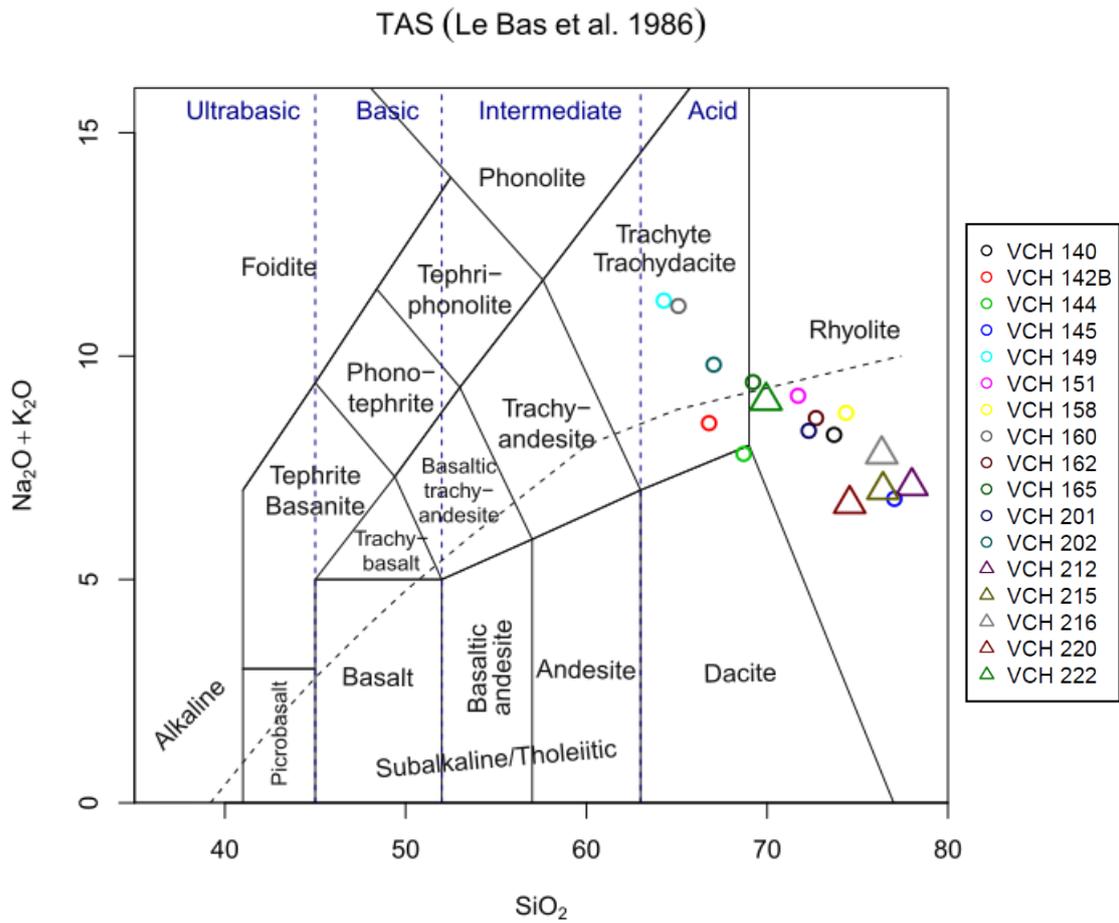


Figura 43. Representación de las muestras estudiadas en el diagrama de clasificación de rocas Total Alkali Silica (TAS) propuesto por Le Bas et al. (1986).

En el diagrama R1-R2 (De la Roche et al., 1980) las muestras plotean en la zona de alcali riolitas y traquitas. Una muestra plotea en la zona cuarzo traquita. Se observa un perfil muy similar al del diagrama TAS. Al igual que en diagrama anterior, todas las muestras ubicadas al este del macizo plotean en una zona más distante de la zona de las traquitas.

R₁-R₂ plot (De la Roche et al. 1980)

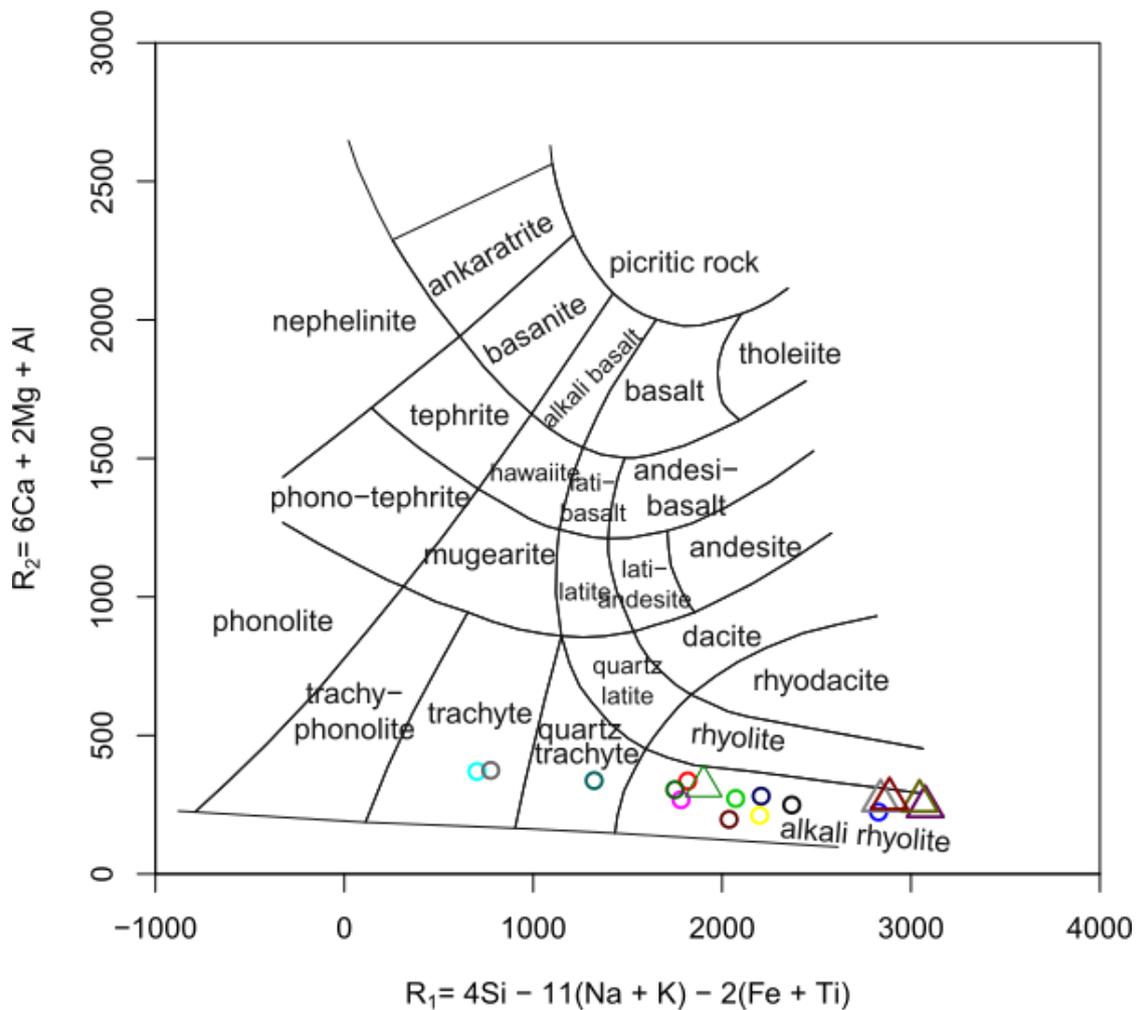


Figura 44. Representación de las muestras estudiadas en el diagrama de clasificación R1-R2 propuesto por De la Roche et al. (1980). Símbolos como en Fig. 43.

Para clasificar estas muestras fue también estudiado el diagrama de Zr/Ti vs Nb/Y. Este diagrama, representado en la Figura 45 y propuesto por Pearce (Pearce, 1996) utiliza elementos traza para clasificar rocas. Como puede verse en la Figura 45, las muestras plotean entre traquitas y álcali riolitas. La principal ventaja que presenta es que estos elementos al ser menos móviles que los elementos mayoritarios se ven menos afectados por la alteración de las muestras, sin embargo, muchas veces no representan exactamente la composición mineral de la misma.

Nb/Y – Zr/Ti plot (modified by Pearce 1996)

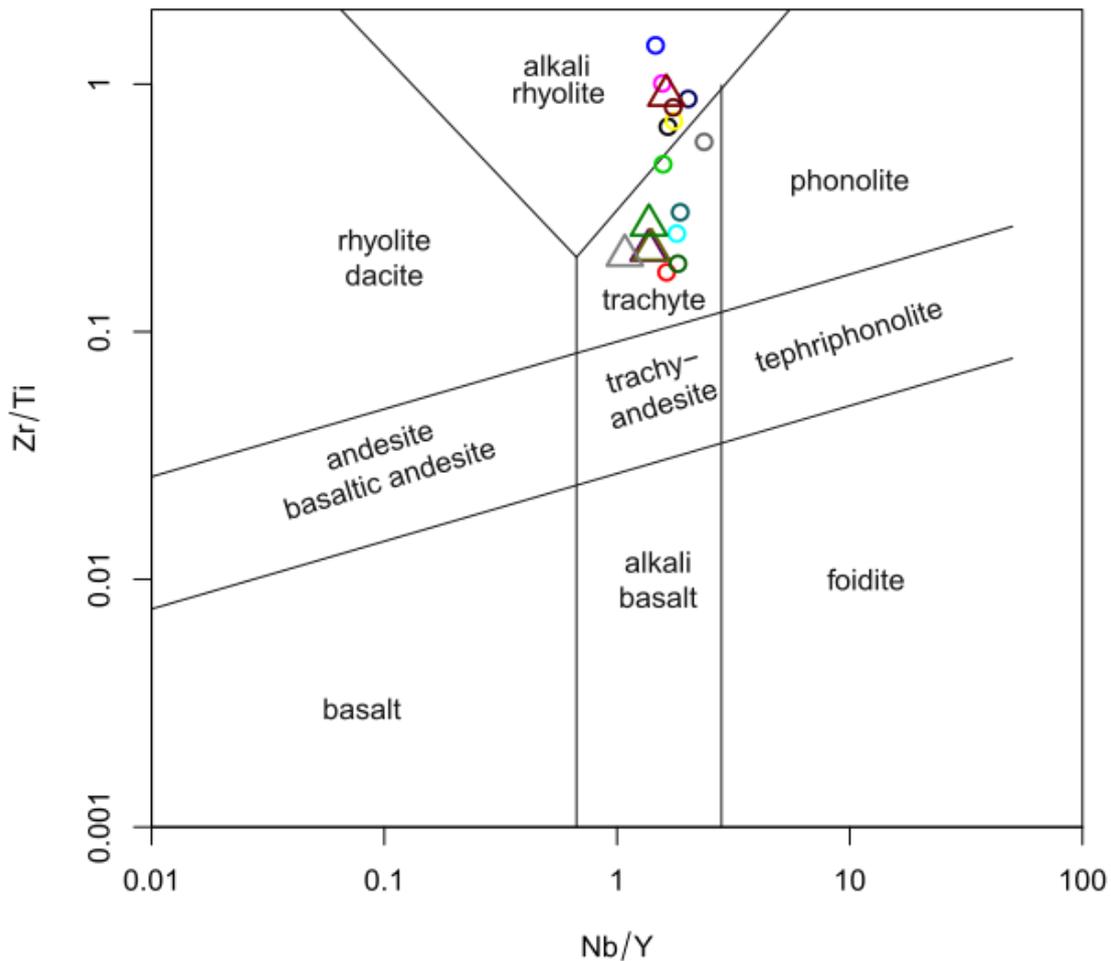


Figura 45. Diagrama de clasificación Zr/Ti vs Nb/Y modificado por Pearce (1996). Símbolos como en Fig. 43.

Como fuera indicado en el apartado 4.3.2, la adecuación de la técnica analítica MIP OES para la determinación de elementos mayoritarios con el fin de clasificar rocas ígneas, es finalmente evaluada por comparación de la clasificación obtenida con los resultados de esta técnica y aquellos obtenidos por la técnica XRF, ya que esta última es la técnica de referencia. De esta forma, en la Tabla 22 se comparan las clasificaciones obtenidas por ambas técnicas, utilizando el diagrama R1-R2 (De la Roche et al., 1980).

Como puede observarse, la clasificación es la misma usando ambos grupos de resultados, a excepción de la muestra VCH 160, para la cual, con una técnica

analítica es clasificada como traquita y con la otra como cuarzo traquita. Esta diferencia puede ser despreciada ya que, incluso en varios diagramas, esta subclasificación de variedades de traquita no es tomada en cuenta.

Por este motivo, se considera que el método desarrollado utilizando digestión ácida asistida por radiación de microondas es adecuado para el fin propuesto.

Tabla 22. Clasificación según diagrama R1-R2 a partir de datos obtenidos por MIP OES y por XRF (De la Roche et al., 1980).

	MIP OES	XRF
VCH 140	Alcali Riolita	Alcali Riolita
VCH 142B	Alcali Riolita	Alcali Riolita
VCH 144	Alcali Riolita	Alcali Riolita
VCH 145	Alcali Riolita	Alcali Riolita
VCH 149	Traquita	Traquita
VCH 151	Alcali Riolita	Alcali Riolita
VCH 158	Alcali Riolita	Alcali Riolita
VCH 160	<u>Traquita</u>	<u>Cuarzo Traquita</u>
VCH 162	Alcali Riolita	Alcali Riolita
VCH 165	Alcali Riolita	Alcali Riolita
VCH 201	Alcali Riolita	Alcali Riolita
VCH 202	Cuarzo traquita	Cuarzo traquita
VCH 212	Alcali Riolita	Alcali Riolita
VCH 215	Alcali Riolita	Alcali Riolita
VCH 216	Alcali Riolita	Alcali Riolita
VCH 220	Alcali Riolita	Alcali Riolita
VCH 222	Alkali Riolita	Alkali Riolita

Al mismo tiempo, en la Tabla 23 se presenta un resumen de la clasificación obtenida por los tres diagramas. En esta tabla puede verse que, si bien existe una concordancia general en la clasificación de las rocas por los tres diagramas, entre los dos diagramas donde se usan elementos mayoritarios hay más

coincidencias y en algunos casos difiere levemente al respecto del diagrama de elementos traza, como era de esperarse.

Tabla 23. Comparación de clasificación de las muestras según diagramas TAS (Le Bas et.al. 1986), R1 R2 (De la Roche et al. 1980) y Zr/Ti vs Nb/Y modified by Pearce (1996).

	TAS (Le Bas et.al. 1986)	R1 R2 (De la Roche et al. 1980)	Zr/Ti vs Nb/Y modified by Pearce (1996)
VCH 140	Riolita	Riolita alcalina	Riolita alcalina
VCH 142B	Traquita	Riolita alcalina	Traquita
VCH 144	Dacita	Riolita alcalina	Traquita
VCH 145	Riolita	Riolita alcalina	Riolita alcalina
VCH 149	Traquita	Traquita	Traquita
VCH 151	Riolita	Riolita alcalina	Riolita alcalina
VCH 158	Riolita	Riolita alcalina	Riolita alcalina
VCH 160	Traquita	Traquita	Traquita
VCH 162	Riolita	Riolita alcalina	Riolita alcalina
VCH 165	Riolita	Riolita alcalina	Traquita
VCH 201	Riolita	Riolita alcalina	Riolita alcalina
VCH 202	Traquita	Traquita cuarzosa	Traquita
VCH 212	Riolita	Riolita alcalina	Traquita
VCH 215	Riolita	Riolita alcalina	Traquita
VCH 216	Riolita	Riolita alcalina	Traquita
VCH 220	Riolita	Riolita alcalina	Riolita alcalina
VCH 222	Riolita	Riolita alcalina	Traquita

Esto se debe a que elementos trazas no representan a los minerales primarios formadores de roca, como si lo hacen los elementos mayoritarios. Por este motivo, en muestras no alteradas, la clasificación más correcta es aquella obtenida de la información de concentración de elementos mayoritarios.

4.6. Diagramas de clasificación geotectónica

Por otro lado, fueron estudiados diagramas de clasificación geotectónica. En estos diagramas, se utilizan concentraciones de elementos como Yb, Y, Nb, Rb y Ta con el objetivo de intentar predecir el ambiente tectónico que dió lugar a la formación de las rocas (Pearce et al., 1984; Schandl & Gorton, 2002).

En las Figuras 46 y 47, se presentan los diagramas de discriminación tectónica estudiados con las muestras ploteadas.

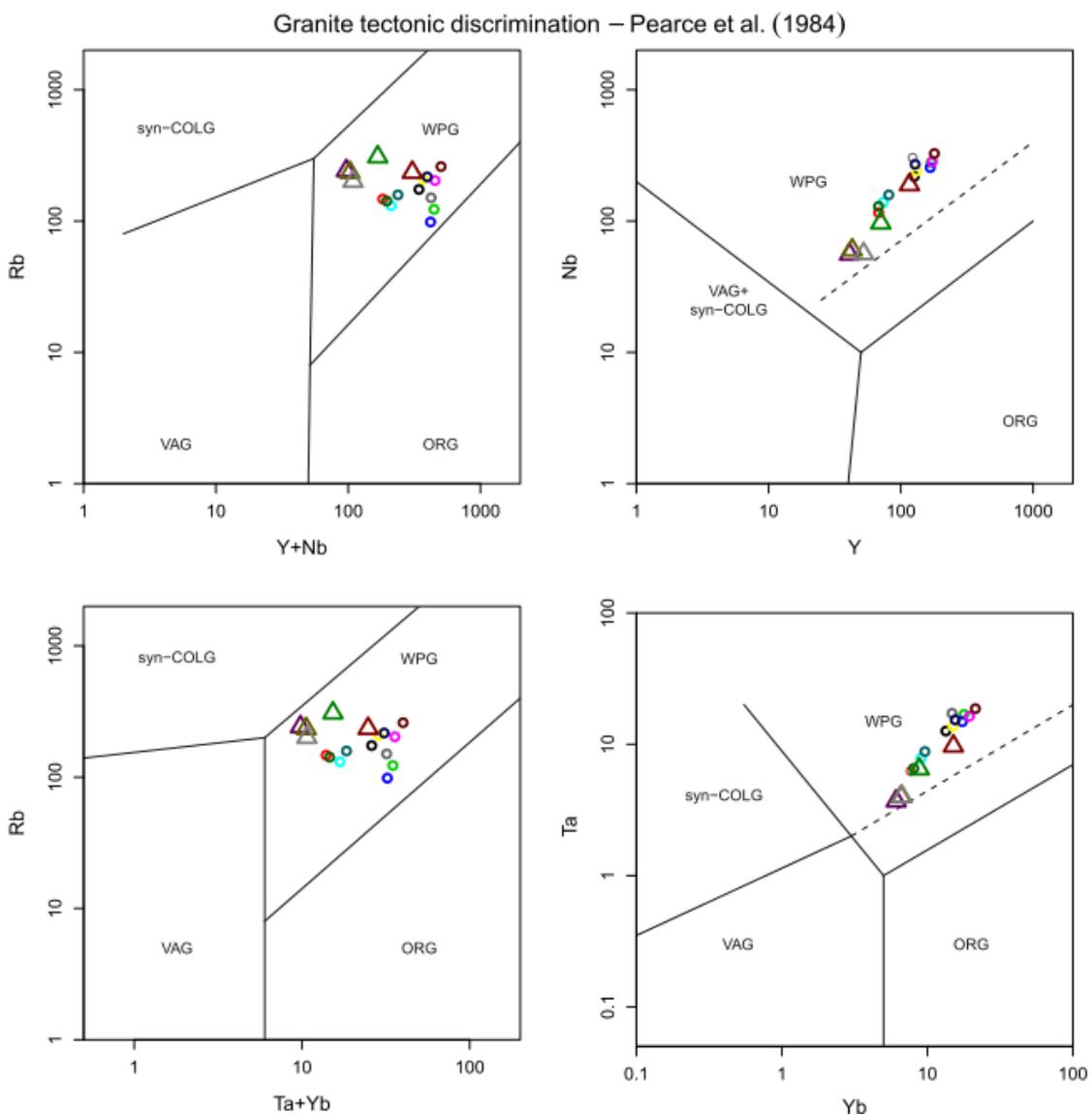


Figura 46. Diagrama de discriminación tectónica propuesto por Pearce (1984).

Símbolos como en Fig. 43.

En todos los casos las 17 muestras plotean en el campo de los "Granitos de intraplaca" en los diagramas de Pearce et al. (1984), indicando un ambiente tectónico de intraplaca durante la génesis de los magmas que originaron estas rocas. De igual modo, los diagramas de Schandl and Gorton (2002) indican un ambiente tectónico de intraplaca para rocas volcánicas. Este resultado es consistente con lo determinado por autores anteriores para este magmatismo cretácico (Lustrino et al., 2005; Muzio et al., 2002).

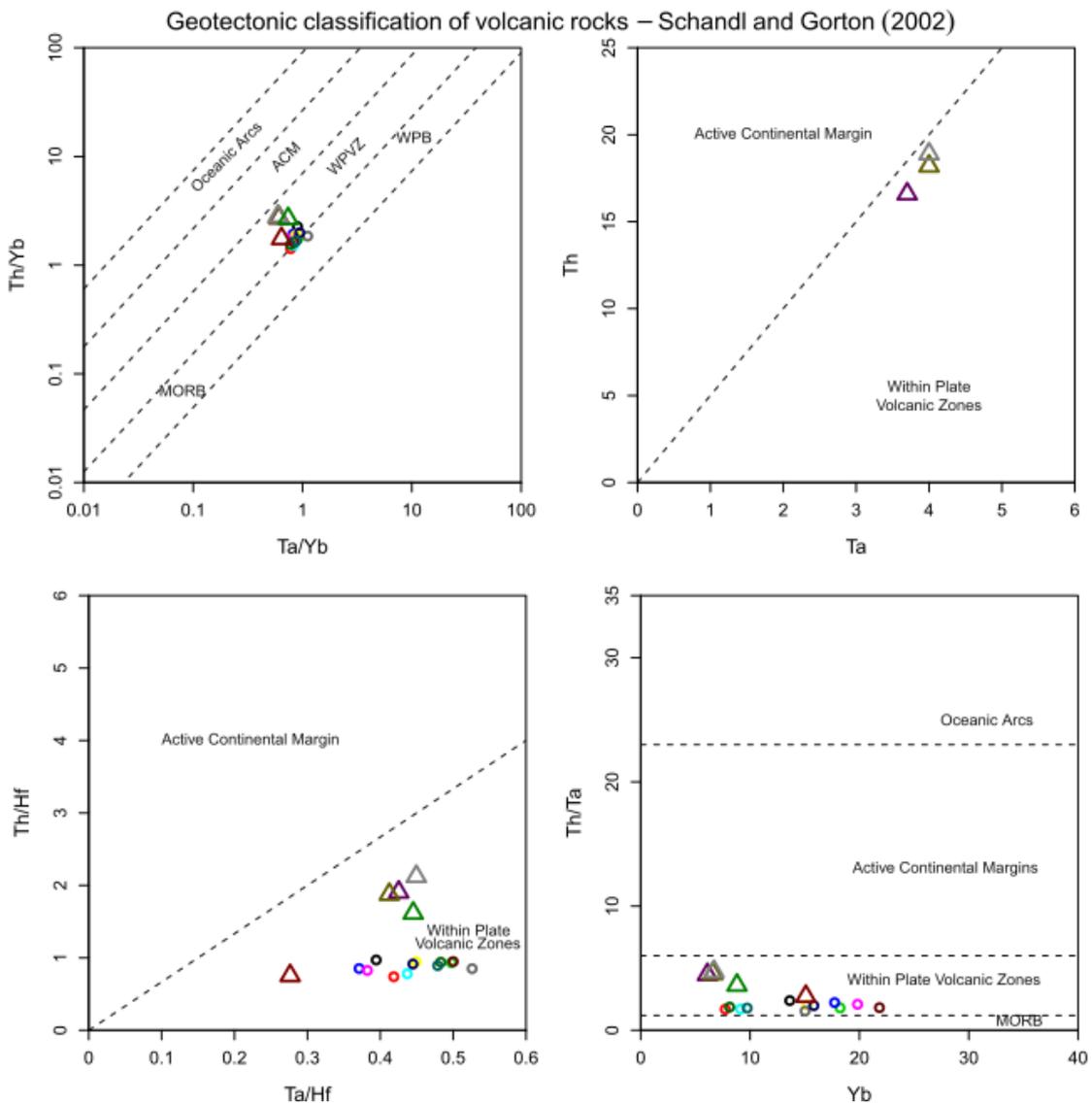


Figura 47. Diagrama de clasificación de rocas volcánicas Schandl y Gorton (2002). Símbolos como en Fig. 43.

4.7. Diagramas multielemento normalizados

En la Figura 48 se representa el diagrama de araña de las concentraciones de elementos tierras raras (REE) normalizadas con valores de condrita según Boynton (Boynton, 1984). En este tipo de diagramas se normalizan los resultados frente a un valor tabulado de composición de condrita, la cual se supone se asemeja a la composición inicial de la Tierra y, por tanto, se estudian variaciones respecto a esta composición. Como puede observarse, las muestras estudiadas presentan un mismo perfil de REE variando solo en pequeña medida.

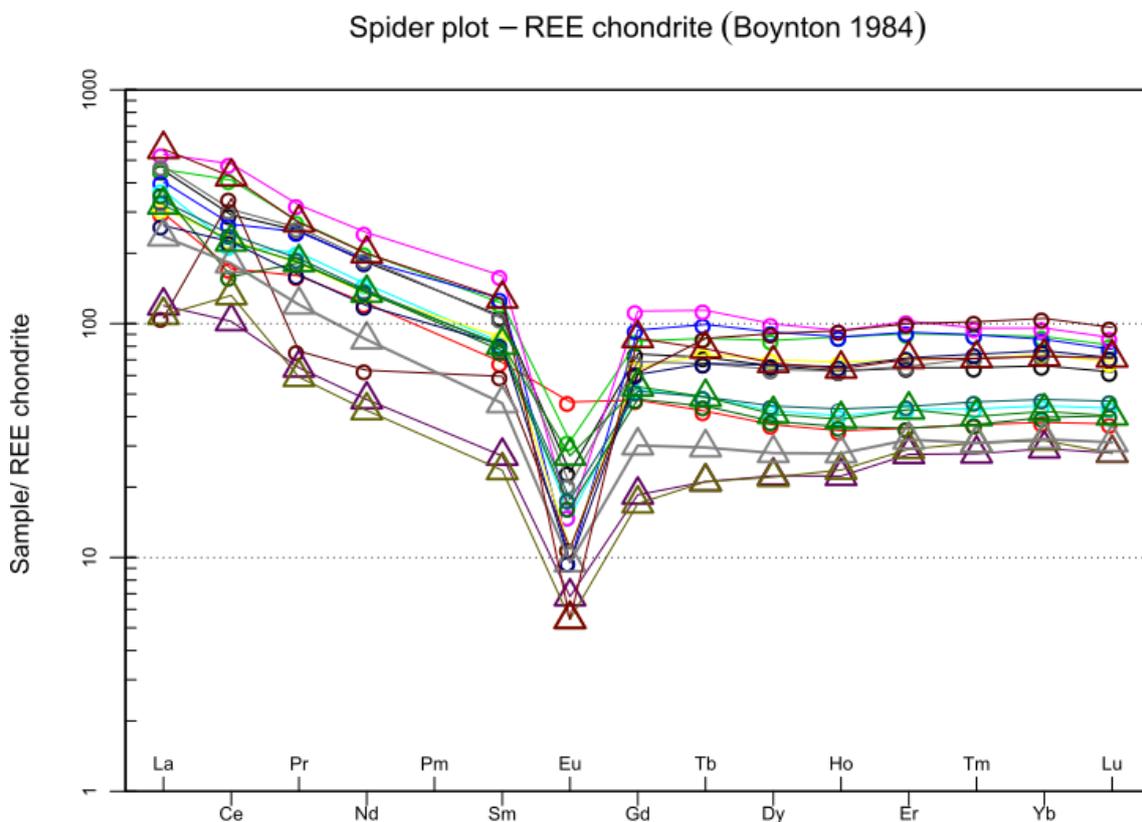


Figura 48. Diagrama araña de elementos tierras raras, normalizado con valores de condrita (Boynton, 1984). Símbolos como en Fig. 43.

Los patrones de REE muestran altas concentraciones de tierras raras livianas y pesadas, fuerte anomalía negativa de europio y baja relación La/Lu. Estos patrones, denominados "tipo gaviota" (o seagull), son característicos de rocas ácidas alcalinas de ambiente de intraplaca (Bachmann & Bergantz, 2008). Justamente, esta caracterización química (ácida, alcalina) y este ambiente tectónico (intraplaca) es el esperado para las muestras estudiadas del Complejo

Valle Chico, de acuerdo a estudios anteriores que ya habían señalado esta afinidad química y este ambiente tectónico (Lustrino et al., 2005; Muzio et al., 2002).

La magnitud de la anomalía negativa de europio puede observarse en la Tabla 24, obtenida a través del software GCDkit, donde en la columna Eu/Eu* se presenta la relación entre la concentración de europio medida y aquella que correspondería a la tendencia de las demás REE de la muestra. La muestra VCH 220 es la que presenta anomalía negativa más marcada, lo cual se ve reflejado en un menor valor del cociente Eu/Eu*.

Tabla 24. Relaciones de elementos tierras raras obtenida mediante software GCDkit.

	Eu/Eu*	LaN/YbN	LaN/SmN	CeN/YbN	CeN/SmN	EuN/YbN	Suma REE
VCH 140	0,26	6,83	4,21	4,42	2,72	0,35	618,1
VCH 142B	0,82	7,83	4,34	4,54	2,52	1,22	386,3
VCH 144	0,31	5,18	3,74	4,67	3,37	0,36	755,1
VCH 145	0,09	4,71	3,16	3,11	2,08	0,11	614,5
VCH 149	0,23	8,35	4,5	4,83	2,60	0,34	472,3
VCH 151	0,11	5,54	3,31	5,04	3,01	0,16	893,1
VCH 158	0,14	4,19	3,54	3,1	2,62	0,15	483
VCH 160	0,24	6,47	4,48	4,23	2,92	0,28	639,9
VCH 162	0,18	1,01	1,78	3,26	5,76	0,10	474,6
VCH 165	0,27	9,00	4,68	4,00	2,08	0,41	407,1
VCH 201	0,14	3,43	3,24	2,92	2,76	0,12	450,5
VCH 202	0,28	7,05	4,2	5,06	3,02	0,37	475,7
VCH 212	0,3	4,09	4,39	3,5	3,76	0,23	190
VCH 215	0,27	3,44	4,61	4,18	5,6	0,17	206,9
VCH 216	0,26	7,35	5,16	5,64	3,96	0,30	330,1
VCH 220	0,05	7,71	4,36	5,88	3,33	0,08	781,1
VCH 222	0,41	7,65	3,97	5,32	2,76	0,65	454,5

4.8. Isótopos radiogénicos

Lamentablemente, y como es frecuente en este tipo de rocas, no fue posible aislar la suficiente cantidad de circones de buena calidad para poder hacer la determinación de edad geológica mediante la técnica LA-ICP-MS por el método Plomo-Uranio. Por este motivo, se decidió realizar determinación de edad modelo mediante el método Sm/Nd. Las determinaciones correspondientes fueron realizadas por el laboratorio de la Universidad de Gotinga.

A continuación, se presenta la Tabla 25 con los valores obtenidos de concentración de Sm, Nd y relaciones isotópicas determinadas mediante ICP-MS utilizando el equipo de la marca ThermoFisher Scientific.

Tabla 25. Concentración de Sm y Nd en $\mu\text{g g}^{-1}$ obtenida por ICP-MS y relaciones isotópicas $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ y $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$.

	Nd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Sm ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2xSD(m)
VCH 140	121	22,2	0,1108	0,511907	0,000005
VCH 142B	79,2	14,2	0,1080	0,512067	0,000005
VCH 144	127	24,1	0,1150	0,511965	0,000005
VCH 145	124	28,2	0,1370	0,511969	0,000004
VCH 149	139	29,7	0,1289	0,511785	0,000003
VCH 151	145	29,3	0,1219	0,511786	0,000003
VCH 158	222	45,3	0,1232	0,511987	0,000004
VCH 160	121	21,0	0,1050	0,511965	0,000004
VCH 162	37,8	11,4	0,1817	0,512092	0,000005
VCH 165	82,9	14,4	0,1046	0,511951	0,000004
VCH 201	78,5	16,5	0,1266	0,511917	0,000003
VCH 202	85,3	15,0	0,1067	0,511960	0,000004
VCH 212	28,2	4,98	0,1066	0,511838	0,000004
VCH 215	22,6	3,99	0,1065	0,511850	0,000005

Los datos obtenidos fueron procesados utilizando el software GCDKit antes mencionado. Suponiendo una edad de magmatismo de aproximadamente 125 Ma, según Muzio et al. (Muzio et al., 2002), se obtienen los datos de la Tabla 26 donde se presentan los valores obtenidos para edad modelo y épsilon de Nd para las muestras estudiadas.

Tabla 26. Resultados de ϵ (Nd) y edades modelo obtenidas con software GCDkit para las muestras estudiadas.

Muestra	SiO ₂	Edad (Ma)	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Ndi	EpsNdi ϵ (Nd)	TDM
VCH 140	72,11	125	0,511816	-12,89	1748
VCH 142B	65,53	125	0,511979	-9,73	1486
VCH 144	66,97	125	0,511871	-11,83	1734
VCH 145	76,85	125	0,511857	-12,10	2188
VCH 149	65,20	125	0,511680	-15,56	2301
VCH 151	72,13	125	0,511686	-15,43	2135
VCH 158	73,73	125	0,511886	-11,53	1847
VCH 160	64,68	125	0,511879	-11,67	1583
VCH 162	73,36	125	0,511943	-10,41	
VCH 165	67,32	125	0,511865	-11,94	1596
VCH 201	70,98	125	0,511813	-12,95	2029
VCH 202	65,77	125	0,511873	-11,79	1613
VCH 212	74,91	125	0,511751	-14,17	1776
VCH 215	74,31	125	0,511763	-13,94	1758

La edad modelo se presenta en la columna TDM y corresponde al valor *Single-stage depleted-mantle* según Liew y Hofmann (Liew & Hofmann, 1988). En este caso, la edad modelo se refiere al momento en el cual la corteza que dio origen al magma que generó estas muestras se separó del manto y para todas las muestras estudiadas corresponde a la era Paleoprotozoica (2500 – 1600 Ma).

Dado el % de SiO₂ en estas muestras, esas edades modelo y las épsilon Nd negativos sugieren fusión de corteza antigua (Paleoproterozoica), como fuente de los magmas (Sato et al., 1995).

4.9. Análisis mineralógico

En la Tabla 27 se presenta la descripción petrográfica de las láminas delgadas de las muestras. Como fue expresado en el Capítulo 3, para algunas muestras no fue posible realizar la preparación de la lámina delgada debido a la calidad de la muestra de mano reservada como contramuestra.

Tabla 27. Descripción petrográfica de láminas delgadas.

Muestra	Descripción completa y Clasificación
VCH 140	<p>Textura: porfirítica. Fenocristales de feldespato potásico euedral alterado. Matriz presentando débil textura fluidal compuesta de cuarzo, feldespato y anfíbol. Los prismas de anfíbol presentan orientación preferencial por la forma. Clasificación: Riolita porfirítica.</p>
VCH 142B	<p>Textura: porfirítica a glomeroporfirítica. Fenocristales de feldespato en matriz félsica de grano muy fino con pequeños trenes de opacos, probablemente pseudomorfos de anfíbol. Clasificación: Cuarzo-traquita porfirítica.</p>
VCH 144	<p>Textura: porfirítica. Fenocristales de feldespato euedral alterado. Matriz: cuarzo, feldespato alcalino y anfíbol. El anfíbol presenta pleocroísmo verde-oscuro (probablemente sean anfíboles alcalinos = riebeckita). Clasificación: Riolita porfirítica.</p>
VCH 145	<p>Textura: porfirítica en una matriz granofírica. Fenocristales de cuarzo euedral y feldespato alcalino fuertemente alterado. Matriz: granofírica con cuarzo, feldespato potásico y anfíbol. Cuarzo, feldespato alcalino y minerales opacos. Clasificación: Riolita granofírica.</p>
VCH 149	<p>Textura: porfirítica. Fenocristales de feldespato alcalino. Matriz con listones de feldespato alcalino presentando textura fluidal (textura traquítica). El anfíbol alcalino presenta pleocroísmo verde-oscuro (probablemente sean anfíboles alcalinos = riebeckita). Clasificación: Cuarzo-traquita porfirítica.</p>
VCH 151	<p>Textura: porfirítica. Fenocristales de feldespato alcalino euedrales y fuertemente alterados. Matriz presentando textura fluidal compuesta de cuarzo, feldespato alcalino y anfíbol. Los prismas de anfíbol presentan cierta orientación preferencial por la forma. Clasificación: Riolita porfirítica.</p>
Muestra	Descripción completa y Clasificación

VCH 158	<p>Textura: porfirítica. Fenocristales de feldespato alcalino euedrales y fuertemente alterados y de cuarzo. Matriz: feldespato alcalino, anfíbol alcalino y cuarzo. El anfíbol alcalino presenta cierta orientación y pleocroísmo verde-oscuro (probablemente sean anfíboles alcalinos = riebeckita).</p> <p>Clasificación; Riolita porfirítica.</p>
VCH 160	<p>Textura: porfirítica. Fenocristales de feldespato alcalino. Matriz con listones de feldespato alcalino, cuarzo y anfíbol El anfíbol alcalino presenta pleocroísmo verde-oscuro.</p> <p>Clasificación: Cuarzo-traquita porfirítica.</p>
VCH 162	<p>Textura: porfirítica. Fenocristales de cuarzo y feldespato alcalino Matriz: Cuarzo, feldespato y anfíbol. Ocasional intercrecimiento granofíricos en la matriz. El anfíbol presenta pleocroísmo verde-oscuro (probablemente sean anfíbol alcalino =riebeckita).</p> <p>Clasificación: Riolita porfirítica.</p>
VCH 165	<p>Textura: porfirítica a glomeroporfirítica. Fenocristales de feldespato alcalino. Matriz con feldespato alcalino, cuarzo y anfíbol alcalino. El anfíbol alcalino presenta pleocroísmo verde-oscuro (probablemente sean anfíboles alcalinos =riebeckita).</p> <p>Clasificación: Cuarzo-traquita porfirítica.</p>
VCH 202	<p>Textura: porfirítica. Fenocristales de cuarzo y feldespato alcalino. El cuarzo presenta engolfamiento. El feldespato alcalino es euédrico. Matriz de grano extremadamente fino.</p> <p>Clasificación: Riolita porfirítica.</p>
VCH 212	<p>Textura: porfirítica a glomeroporfirítica. Fenocristales de feldespato alcalino y subordinados de cuarzo y plagioclasa. Matriz: cuarzo, óxidos-hidroxidos de hierro, feldespato.</p> <p>Clasificación: Riolita porfirítica.</p>
VCH 220	<p>Textura: granofírica. Matriz de grano muy fino con descrecimiento de cuarzo-feldespato.</p> <p>Clasificación: Riolita granofírica.</p>

Es posible realizar un estudio comparativo entre la clasificación obtenida mediante descripción petrográfica y aquella obtenida por los diagramas de clasificación química. A modo de ejemplo, en la Tabla 28 se compara la clasificación petrográfica en lámina delgada con la obtenida mediante el diagrama TAS de Le Bas et al. (1986). Como puede observarse, de forma general ambos métodos de clasificación coinciden para la mayor parte de las muestras.

En el caso de las muestras 165 y 202 la clasificación difiere entre traquita y riolita.

Esta diferencia puede atribuirse al grano extremadamente fino de la matriz de varias de las muestras, lo que dificulta la determinación de la composición mineralógica de la matriz, aún al microscopio, determinando que, en este tipo de casos, la clasificación química sea más precisa que la petrográfica al microscopio.

Tabla 28. Comparación entre clasificación con diagrama TAS y petrografía.

	TAS (Le Bas et.al. 1986)	Láminas delgadas
VCH 140	Riolita	Riolita
VCH 142B	Traquita	Traquita
VCH 144	Dacita	Riolita
VCH 145	Riolita	Riolita
VCH 149	Traquita	Traquita
VCH 151	Riolita	Riolita
VCH 158	Riolita	Riolita
VCH 160	Traquita	Traquita
VCH 162	Riolita	Riolita
VCH 165	Riolita	Traquita
VCH 202	Traquita	Riolita
VCH 212	Riolita	Riolita
VCH 220	Riolita	Riolita

Por otro lado, en la Tabla 29 se presentan los resultados obtenidos por XRD para las muestras estudiadas. En la Figura 49 se presenta el difractograma de XRD de la muestra VCH 149 a modo de ejemplo.

Tabla 29. Minerales identificados por difracción de rayos X.

Muestra	Cuarzo	Feldespatos Na	Feldespatos K	Anfíbol
Quarzo	Cuarzo			
VCH 140	Cuarzo	Albita	Sanidina	Anfíbol
VCH 142B	Cuarzo	Albita	Microclina	
VCH 144	Cuarzo	Albita	Microclina	Anfíbol
VCH 145	Cuarzo	Albita	Sanidina	
VCH 149	Cuarzo	Albita	Microclina	Anfíbol
VCH 151	Cuarzo	Albita	Microclina	Anfíbol
VCH 158	Cuarzo	Albita	Microclina	Anfíbol
VCH 160	Cuarzo	Albita	Microclina	Anfíbol
VCH 162	Cuarzo	Albita	Microclina	Anfíbol
VCH 165	Cuarzo	Albita	Microclina	Anfíbol
VCH 201	Cuarzo	Albita	Microclina	Anfíbol
VCH 202	Cuarzo	Albita	Microclina	Anfíbol
VCH 212	Cuarzo	Albita	Microclina	
VCH 215	Cuarzo	Albita	Microclina	Anfíbol
VCH 216	Cuarzo	Albita	Microclina	
VCH 220	Cuarzo	Albita	Microclina	
VCH 222	Cuarzo	Albita	Microclina	

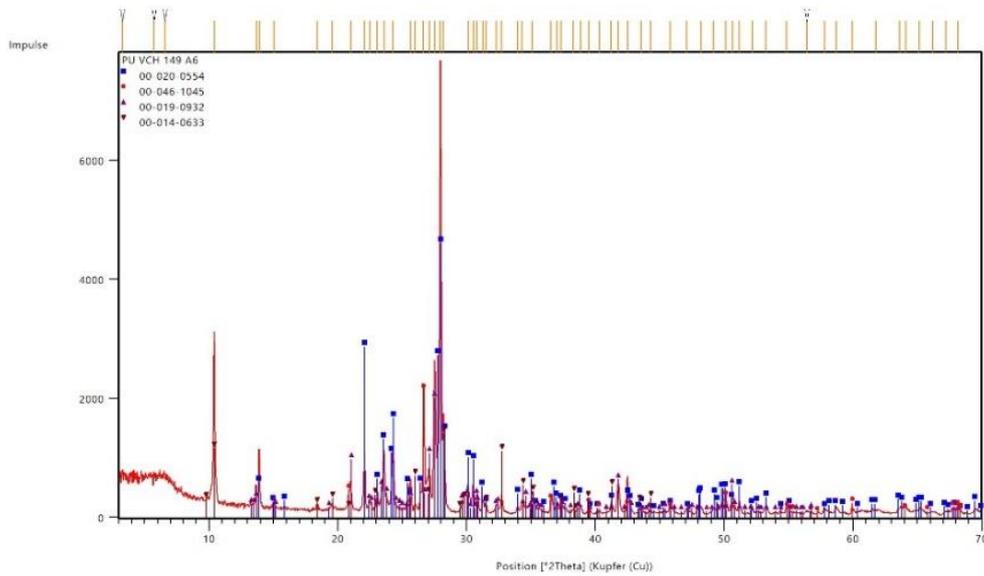


Figura 49. Difractograma de rayos X de muestra VCH 149.

Especialmente para el caso de muestras con matriz muy fina, como ser las rocas ígneas volcánicas de este estudio, la técnica XRD es muy útil para identificar los minerales que componen la matriz. En la Tabla 30 se realiza una comparación entre el análisis petrográfico en lámina delgada y los resultados obtenidos por XRD.

En esta comparación no se tomaron en cuenta los minerales secundarios identificados por una u otra técnica ya que estos minerales no son relevantes para la clasificación de las muestras.

Tabla 30. Comparación entre análisis por XRD y descripción petrográfica de lámina delgada.

Muestra	XRD			Lámina delgada		
	Quarzo	Feldespatos Alcalinos	Anfíbol	Quarzo	Feldespatos Alcalinos	Anfíbol
Quarzo	x			x		
VCH 140	x	x	x	x	x	x
VCH 142B	x	x		x	x	
VCH 144	x	x	x	x	x	x
VCH 145	x	x		x	x	x
VCH 149	x	x	x	x	x	x
VCH 151	x	x	x	x	x	x
VCH 158	x	x	x	x	x	x
VCH 160	x	x	x	x	x	x
VCH 162	x	x	x	x	x	x
VCH 165	x	x	x	x	x	x
VCH 201	x	x	x	-	-	-
VCH 202	x	x	x	x	x	
VCH 212	x	x		x	x	
VCH 215	x	x	x	-	-	-
VCH 216	x	x		-	-	-
VCH 220	x	x		x	x	
VCH 222	x	x		-	-	-

En el caso de la muestra VCH 202, en el análisis por XRD se identificó anfíbol el cual no fue visto en la lámina delgada, esto puede deberse al pequeño tamaño del mineral por tratarse de una roca volcánica, como se explicó anteriormente.

Para el caso de la muestra VCH 145, en la lámina delgada se describió la presencia de anfíbol, sin embargo, este mineral no fue identificado por XRD. Esta diferencia puede deberse a que el mineral este presente en menos de 3 % en la muestra, lo que hace que sea imperceptible para XRD.

De forma general se observa una muy buena concordancia entre la descripción petrográfica y el análisis por XRD.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES

Los objetivos de la tesis fueron completados mediante trabajos conjuntos en Facultad de Química, Facultad de Ciencias y DINAMIGE, con la colaboración del grupo de investigación del Departamento de Geoquímica y Geología Isotópica de la Universidad de Gotinga en Alemania, mediante una pasantía realizada por la tesista y financiada por la agencia alemana DAAD.

Se logró la optimización del pretratamiento de muestras de roca, permitiendo obtener una alícuota representativa de las mismas, de tamaño de partícula de menos de 125 μm . El procesamiento se realizó mediante la utilización de trituradoras, cuarteadores y molinos en un tiempo razonable. Los riesgos de contaminación en estos procesos fueron controlados satisfactoriamente mediante el tratamiento simultáneo de muestras de cuarzo natural.

Las determinaciones de pérdida por ignición en las muestras indicaron que las mismas no presentaban alteración significativa, siendo adecuadas para el estudio.

Fue posible optimizar y validar un método rápido y eficiente para preparación de las muestras estudiadas mediante una digestión total asistida por microondas. En este proceso se logró evitar la utilización de ácido perclórico, por lo que la propuesta se alinea con los principios de la Química Analítica Verde.

Para las determinaciones de elementos mayoritarios utilizando MIP OES no hubo evidencia de efecto matriz. Los estudios de exactitud realizados con materiales de referencia certificados y la comparación de los resultados con los obtenidos mediante XRF en discos fundidos, revelaron que el método desarrollado es adecuado para la determinación de estos elementos utilizando el procedimiento de preparación de muestras propuesto.

Los elementos traza seleccionados para realizar los diagramas de clasificación y caracterización, se determinaron mediante ICP-MS. También se incluyeron otros elementos de interés para proyectos geológicos, permitiendo que el

método validado sea adecuado para estudios posteriores de prospección, exploración y cartografía geológica.

Trabajando en modo de medida KED en ICP-MS, fue posible realizar la optimización de los parámetros operativos instrumentales de forma de reducir y corregir los diferentes tipos de interferencia que podrían conducir a errores en las determinaciones mediante esta técnica analítica. Se utilizaron materiales de referencia certificados de composición similar a las muestras, evaluando en cada determinación los resultados obtenidos, los cuales fueron adecuados para los fines propuestos. Los límites de detección y cuantificación de los diferentes elementos fueron también adecuados considerando los niveles de los componentes estudiados en las muestras de roca. Por lo tanto, las cifras de mérito resultaron apropiadas para considerar el método para las aplicaciones propuestas.

De esta forma, fue posible aplicar el procedimiento de tratamiento de muestras desarrollado tanto para la determinación de elementos mayoritarios como a nivel de trazas utilizando en el primer caso MIP OES y en el segundo ICP-MS.

Se realizó la clasificación y caracterización de 17 muestras de diques del Complejo Valle Chico de Uruguay. Fue posible utilizar diagramas de clasificación de rocas ígneas con los resultados de elementos mayoritarios y a niveles de trazas. Las clasificaciones obtenidas en esta tesis son coherentes con antecedentes publicados para muestras volcánicas de la zona. Por otro lado, no se encontraron grandes diferencias entre los resultados de clasificación para las muestras ubicadas al este y oeste del macizo.

Adicionalmente a los objetivos originales, este trabajo permitió conocer la composición mineral de los diques estudiados mediante estudios petrográficos de lámina delgada y XRD. Los resultados obtenidos por ambos métodos fueron concordantes. También se realizaron estudios de datación Sm/Nd los cuales sugieren edades modelo de la era Paleoproterozoica (2500 – 1600 Ma). Las edades modelo obtenidas junto al % SiO₂ en las muestras apuntan a fusión de corteza antigua como fuente de los magmas.

CAPITULO 6. **APLICACIONES Y PERSPECTIVAS**

Aplicaciones en marcha o realizadas

Los métodos de pretratamiento, preparación y análisis de muestras, optimizados y validados para las muestras de la tesis, fueron utilizados exitosamente para clasificar y caracterizar diversas muestras de otros proyectos de investigación de DINAMIGE. Se estudiaron muestras de basaltos, gabros, granitos, sedimentos, rocas fosfatadas, etc., obteniéndose resultados satisfactorios.

Se realizó un análisis de 200 muestras de sedimentos enmarcado en un proyecto del Área de Geología de DINAMIGE para el estudio del nivel basal del fósforo asociado a la estructura geológica de la cuenca del Río Negro. Para algunos sedimentos se aumentó el poder oxidante de la mezcla ácida por su alto contenido de materia orgánica en relación a las muestras de rocas ígneas de la tesis.

A partir de la difusión del trabajo en un artículo científico, que fue leído por la Dra. Irina Turku de la Lahti University of Technology de Finlandia, se recibió una solicitud de trabajo colaborativo que consistió en el análisis de muestras de cenizas obtenidas de la incineración de residuos domiciliarios (*bottom ash*). Las muestras de Finlandia fueron recibidas y utilizando el método de tratamiento de muestras propuesto en esta tesis, con posterior determinación mediante MIP OES, se pudo dar respuesta a la solicitud. Los resultados obtenidos fueron evaluados como adecuados por parte de la Dra. Turku quien realizó una comparación mediante XRF.

Perspectivas

En vista de los resultados obtenidos en algunas aplicaciones mencionadas se podría evaluar la viabilidad de los métodos desarrollados para su uso en otras matrices de origen natural, ambiental, industrial, entre otros.

El método podría también ser adaptado para el tratamiento de algunas muestras particulares como ser aquellas con mayor proporción de minerales refractarios, por ejemplo, concentrados de batea (mezclas de minerales densos), de forma de obtener una digestión total y permitir el análisis de ese tipo de muestras mediante técnicas disponibles como ser MIP OES o ICP MS.

Con las herramientas analíticas desarrolladas y validadas se podría analizar muestras de otras zonas del país para clasificar otros cuerpos ígneos que no hayan sido estudiadas hasta el momento.

CAPITULO 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Angino, E. E., & Billings, G. K. (1967). *Atomic Absorption Spectrometry in Geology*. (1st ed.). Elsevier Publishing Co.
- Bachmann, O., & Bergantz, G. W. (2008). Rhyolites and their source mushes across tectonic settings. *Journal of Petrology*, 49(12), 2277–2285. <https://doi.org/10.1093/petrology/egn068>
- Balaram, V. (2019). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, 10(4), 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
- Balaram, V. (2020). Microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) and its applications – A critical review. *Microchemical Journal*, 159. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105483>
- Balaram, V., & Gnaneshwar Rao, T. (2003). Rapid Determination of REEs and Other Trace Elements in Geological Samples by Microwave Acid Digestion and ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 24(6), 206–212.
- Balaram, V., & Subramanyam, K. S. V. (2022). Sample preparation for geochemical analysis: Strategies and significance. *Advances in Sample Preparation*, 1, 100010. <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2022.100010>
- Bayon, G., Barrat, J. A., Etoubleau, J., Benoit, M., Bollinger, C., & Révillon, S. (2009). Determination of rare earth elements, Sc, Y, Zr, Ba, Hf and Th in geological samples by ICP-MS after Tm addition and alkaline fusion. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 33(1), 51–62. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2008.00880.x>
- Beckhoff, B., Kanngiesser, B., Langhoff, N., Wedell, R., & Wolff, H. (2006). *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*. Springer.
- Bertolini, J. C. (1992). Hydrofluoric acid: A review of toxicity. *The Journal of Emergency Medicine*, 10(2), 163–168. [https://doi.org/10.1016/0736-4679\(92\)90211-B](https://doi.org/10.1016/0736-4679(92)90211-B)
- Boynton, W. V. (1984). Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In P. Henderson (Ed.), *Rare earth element geochemistry* (pp. 63–114). Elsevier.

- Briggs, P. H. (2001). *The determination of forty elements in geological and botanical samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.*
- Briggs, P., & Meier, A. (2002). Chapter I. The determination of forty-two elements in geological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry. In *Analytical methods for chemical analysis of geologic and other materials, U.S. Geological Survey.* U.S. Geological Survey.
- Costa, A. C. S., Krug, F. J., Nóbrega, J. de A., & Matias, T. B. (2008). Decomposição e solubilização de sólidos inorgânicos. In Francisco José Krug (Ed.), *Preparo de Amostras* (1 ed, pp. 141–183).
- Cross, W., Iddings, J. P., Pirsson L. V., & Washington, H. S. (1902). A Quantitative Chemico-Mineralogical Classification and Nomenclature of Igneous Rocks. *The Journal of Geology*, 10(6). <http://www.journals.uchicago.edu/t-and-c>
- De la Roche, H., Leterrier, J., Grandclaude, P., & Marchal, M. (1980). A classification of volcanic and plutonic rocks using R1R2-Diagram and major element analyses -Its relationships with current nomenclature. *Chemical Geology*, 29, 183–210.
- Dinali, G. S., Ramos, S. J., de Carvalho, T. S., Carvalho, G. S., de Oliveira, C., Siqueira, J. O., & Guilherme, L. R. G. (2019). Dissolution techniques for determination of rare earth elements in phosphate products: Acid digestion or alkaline fusion?. *Journal of Geochemical Exploration*, 197, 114–121.
- Drzymała, Jan., & Swatek, A. (2007). *Mineral processing: foundations of theory and practice of minerallurgy.* University of Technology.
- Dudas, F. (1989). Petrogenetic evaluation of trace element discrimination diagrams. *International Basement Tectonics Association Publication N° 8*, 93–127.
- EPA 3052. (1996). *EPA 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices.*
- Floyd, P. A., & Winchester, J. A. (1978). Identification and discrimination of altered and meta-morphosed volcanic rocks using immobile elements. *Chemical Geology*, 21, 291.
- Gandhi, S. M., & Sarkar, B. C. (2016). *Essentials of mineral exploration and evaluation.*

- Garcia Pinto, F., Escalfoni, R., & Saint'Pierre, T. D. (2012). Sample Preparation for Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by ICP-MS: A Critical Review. In *Analytical Letters* (Vol. 45, Number 12, pp. 1537–1556). <https://doi.org/10.1080/00032719.2012.677778>
- Geisenblösen, M. C., Oyhantçabal, P., & Pistón, M. (2022). Determination of major elements in igneous rocks using microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES). *MethodsX*, 9, 101793. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2022.101793>
- Govett, G. J. S. (1983). Rock Geochemistry in Mineral Exploration. In G. J. S. Govett (Ed.), *Handbook of Mineral Exploration* (Vol. 3, pp. 23–27). Elsevier.
- Gupta, A., & Jan, D. (2016). Chapter 4: Jaw Crusher. In A. Gupta & D. Jan (Eds.), *Mineral processing design and operations: An Introduction* (second, pp. 123–152).
- Gupta, A., & Yan, D. S. (2015). *Mineral processing design and operations: An introduction* (second).
- Horowitz, A. J. (1984). *Major Element analysis of rocks and sediments by atomic absorption spectroscopy*.
- Horwitz, W., & Albert, R. (2006). The Horwitz Ratio (HorRat): A Useful Index of Method Performance with Respect to Precision. *Journal of AOAC International*, 89(4). <https://academic.oup.com/jaoac/article/89/4/1095/5657708>
- Janoušek, V., Farrow, C. M. & Erban, V. (2006). Interpretation of whole-rock geochemical data in igneous geochemistry: introducing Geochemical Data Toolkit (GCDkit). *Journal of Petrology*, 47(6), 1255–1259.
- Jenkins, R. (1999). X-ray Fluorescence Spectrometry. In J. D. Winefordner (Ed.), *Chemical Analysis* (2 ed, Vol. 152). John Wiley and Sons, inc.
- Le Bas, M. J., Le Maitre, R. W., Streckeisen, A., & Zanettin, B. (1986). A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali - silica diagram. *Journal of Petrology*. Oxford., 27, 745–750.
- Le Maitre, R. W. (1984). A proposal by the IUGS Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks for a chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali silica (TAS) diagram. *Australian Journal of Earth Sciences*, 31, 243–255.

- Lechler, P. J., & Desilets, M. O. (1987). A review of the use of loss on ignition as a measurement of total volatiles in whole-rock analysis. *Chemical Geology*, 63, 341–344.
- Li, C., Arndt, N. T., Tang, Q., & Ripley, E. M. (2015). Trace element indiscrimination diagrams. *Lithos*, 232, 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.06.022>
- Liew, T. C., & Hofmann, A. W. (1988). Precambrian crustal components, plutonic associations, plate environment of the Hercynian Fold Belt of central Europe: Indications from a Nd and Sr isotopic study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 98(2), 129–138. <https://doi.org/10.1007/BF00402106>
- Lustrino, M., Melluso, L., Brotzu, P., Gomes, C. B., Morbidelli, L., Muzio, R., Ruberti, E., & Tassinari, C. C. G. (2005). Petrogenesis of the early Cretaceous Valle Chico igneous complex (SE Uruguay): Relationships with Paraná-Etendeka magmatism. *Lithos*, 82(3-4 SPEC. ISS.), 407–434. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.07.004>
- Magnusson, B., & Örnemark, U. (2014). *Eurachem guide. The Fitness for Purpose of Analytical Methods - A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics* (Second). www.eurachem.org
- May, T. W., & Wiedmeyer, R. H. (1998). A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 19(5).
- Mester, Z., & Sturgeon, R. (2003). Sample preparation for trace element analysis. In *Comprehensive Analytical Chemistry: Vol. XLI*. <http://www.elsevier.com>
- Miller, J. N., & Miller, J. C. (2010). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. (6th ed.). Pearson Education Limited. www.pearsoned.co.uk/Miller
- Murray, R., Jay Miller, D., & Kryc, K. (2000). *Analysis of major and trace elements in rocks, sediments, and interstitial waters by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP AES)*. <http://www-odp.tamu.edu/>
- Muzio, R., Artur, A. C., & Wernick, E. (2002). Petrological and Geochemical evolution of the alkaline Valle Chico Massif, Southeastern Uruguay. *International Geology Review*, 44, 352–369.
- Muzio, R., Peel, E., & Artur, A. C. (1999). New geochronological data of Valle Chico alkaline massif using Sm/Nd and U/Pb isotope systematic. *Actas II Simposio Sudamericano de Geología Isotópica, Carlos Paz (Córdoba)*.

- Mysovskaya, I. N., Smirnova, E. v., & Lozhkin, V. I. (2013). Interferences of polyatomic and doubly charged ions in the multielement analysis of geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and their minimization on a high-resolution mass spectrometer. *Journal of Analytical Chemistry*, 68(14), 1217–1226. <https://doi.org/10.1134/S1061934813140098>
- Ogasawara, M., Mikoshiba, M., Geshi, N., Shimoda, G., & Ishizuka, Y. (2018). Optimization of analytical conditions for major element analysis of geological samples with XRF using glass beads. In *Bull. Geol. Surv. Japan* (Vol. 69, Number 2).
- Panteeva, S. v., Gladkochoub, D. P., Donskaya, T. v., Markova, V. v., & Sandimirova, G. P. (2003). Panteeva 2003 Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass. *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 341–350.
- Pearce, J. A. (1982). *Trace elements characteristic of lavas from destructive plate boundaries. Andesites* (R. S. Thorpe, Ed.; pp. 525–548). <https://www.researchgate.net/publication/248140594>
- Pearce, J. A. (1996). A User's Guide to Basalt Discrimination Diagrams. In Wyman D. A. (Ed.), *Trace Elements Geochemistry of Volcanic Rocks: Application for Massive Sulphide Exploration: Geological Association of Canada* (pp. 79–113). Short Course Notes.
- Pearce, J. A., & Cann, J. R. (1971). Ophiolite origin investigated by discriminant analysis using Ti, Zr and Y. *Earth Planet Science Letters*, 12, 339–349.
- Pearce, J. A., & Cann, J. R. (1973). Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analysis. *Earth Planet Science Letters*, 19, 290–300.
- Pearce, J. A., Harris, N. B. W., & Tindle, A. G. (1984). Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology*, 25, 956–983.
- Perkins. (2014). X-Ray diffraction and mineral analysis. In D. Perkins (Ed.), *Mineralogy* (3er ed., p. 319). Pearson Prentice Hall.
- Philpotts, A. R. (1989). *Philpotts Petrography of Igneous and Metamorphic Rocks*. Waveland Press, Inc.

- Poppe, L. J., Paskevich, V. F., Hathaway, J. C., & Blackwood, D. S. (2001). *A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction*. <http://pubs.usgs.gov/openfile/of01-041/index.htm>
- Potts, P. J., & Robinson, P. (2003). Chapter 24. Sample preparation of geological samples, soils and sediments. In Z. Mester & R. Sturgeon (Eds.), *Sample preparation for trace element analysis* (1st ed., pp. 723–763).
- Rollinson, H. R. (1993). *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*.
- Santos, M. A., Silva, A. B. S., Machado, R. C., Dias, E. A., Barros, J. A. V. A., & Nogueira, A. R. A. (2020). Silicon determination by microwave-induced plasma optical emission spectrometry: Considerations and strategies for the use of tetrafluoroboric acid and sodium hydroxide in sample preparation procedures. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 167. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105842>
- Sato, K., Tassinari, C. C. G., Kawashita, K., & Petronilho, L. (1995). O método geocronológico Sm-Nd no IG/USP e suas aplicações. *Anais Da Academia Brasileira de Ciências*, 67(3), 313–336.
- Schandl, E. S., & Gorton, M. P. (2002). Application of high field strength elements to discriminate tectonic settings in VMS environments. *Economy Geology*, 97, 629–642.
- Silva, C. R., Nóbrega, J. A., & Blanco, T. (2005). Decomposição de argilas em forno de microondas e determinação simultânea dos seus constituintes principais por espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado. In *Quim. Nova* (Vol. 28, Number 1).
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental*. (Cengage Learning, Ed.; 6 ed). Cengage Learning. www.FreeLibros.me
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R., & Mora Lugo, E. de la. (2014). *Fundamentos de química analítica / Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Stanley R., Crouch ; traducción Dr. Eugenio de la Mora Lugo, M. en C. Jesús Miguel Torres Flores*.
- Stafilov, T. (2000). Determination of trace elements in minerals by electrothermal atomic absorption spectrometry. In *Spectrochimica Acta Part B* (Vol. 55).

- Taggart, J. E., & Siems, D. F. (2002). *Major Element Analysis by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*.
- Tanner, S. D., Baranov, V. I., & Bandura, D. R. (2002). Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57, 1361–1452.
- Tarback, E. J., Lutgens, F. K., & Tasa, D. (2005). *Ciencias de la Tierra. Una introducción a la geología física*. (8 ed.). www.pearsoneducacion.com
- Thomas, R. (2004). *Practical Guide to ICP-MS*. Marcel Dekker Inc. <http://www.dekker.com>
- Thompson, M., Ellison, S. L. R., Fajgelj, A., Willetts, P., & Wood, R. (1996). *Harmonised guidelines for the use of recovery information in analytical measurement*.
- Toselli, A. J. (2009). Elementos básicos de petrología ígnea. Capítulo 8: Petrología Química: elementos mayores y menores. *Instituto Superior de Correlacion Geologica, Serie Miscelanea*, 18.
- Vander-Voet, A. H. M., & Riddle, C. (1993). *The Analysis of Geological materials Volume 1: A Practical Guide*. (Vol. 1).
- Verma, S. P., Rosales-Rivera, M., Rivera-Gómez, M. A., & Verma, S. K. (2019). Comparison of matrix-effect corrections for ordinary and uncertainty weighted linear regressions and determination of major element mean concentrations and total uncertainties of sixty-two international geochemical reference materials from wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 162, 105714. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105714>
- Viets, J. G., & O'leary, R. M. (1992). The role of atomic absorption spectrometry in geochemical exploration. In *Journal of Geochemical Exploration* (Vol. 44).
- Williams, C. B., Amais, R. S., Fontoura, B. M., Jones, B. T., Nóbrega, J. A., & Donati, G. L. (2019). Recent developments in microwave-induced plasma optical emission spectrometry and applications of a commercial Hammer-cavity instrument. In *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* (Vol. 116, pp. 151–157). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.007>
- Wills, B. A., Napier-Munn, T., & Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre. (2006). *Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery* (7th ed.). Elsevier Science.

Wilson, S. (2009). *United States Geological Survey Certificate of Analysis Rhyolite, Glass Mountain RGM-2*.

Zhao, W., Zong, K., Liu, Y., Hu, Z., Chen, H., & Li, M. (2019). An Effective Oxide Interference Correction on Sc and REE for Routine Analyses of Geological Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Journal of Earth Science*, 30(6), 1302–1310. [https://doi.org/10.1007/s12583-019-0898-](https://doi.org/10.1007/s12583-019-0898-5)

5

CAPITULO 8. **ANEXOS**

ANEXO I - Gráficos de residuos

ANEXO II - Curvas de calibración por MIP OES

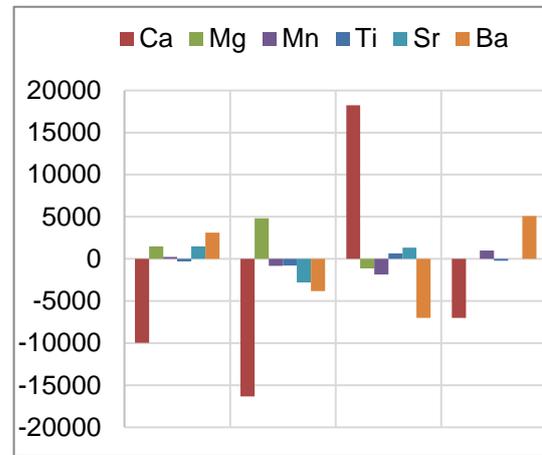
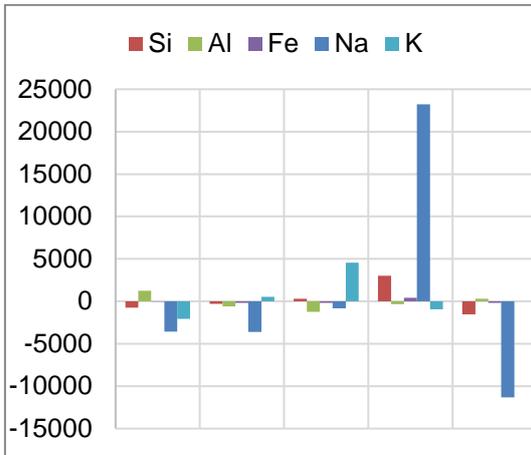
ANEXO III - Curvas de calibración por ICP-MS

ANEXO IV – Publicación en revista arbitrada

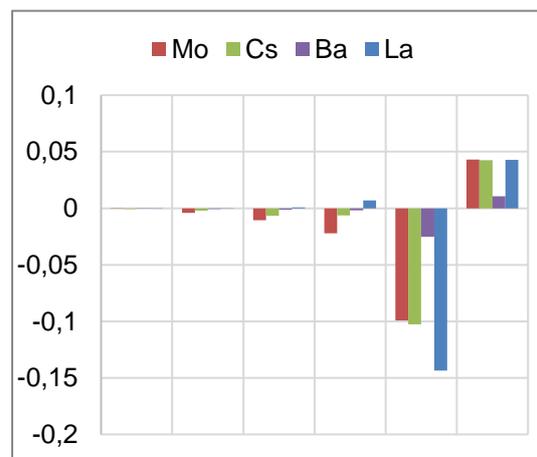
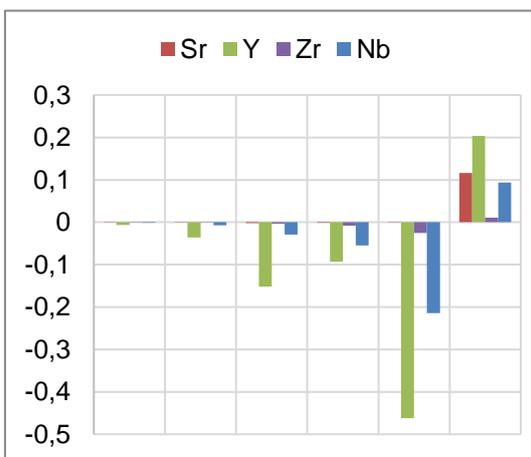
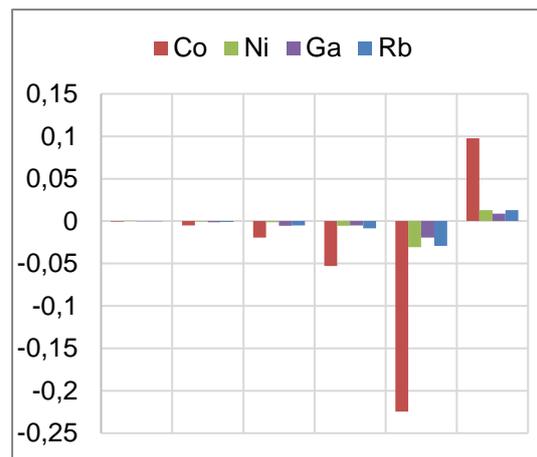
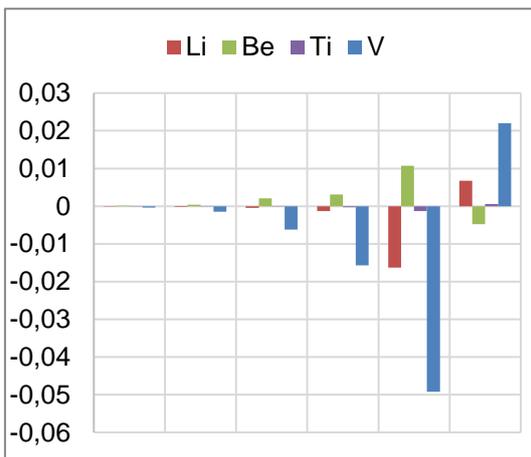
ANEXO V – Resúmenes de trabajos presentados en congresos

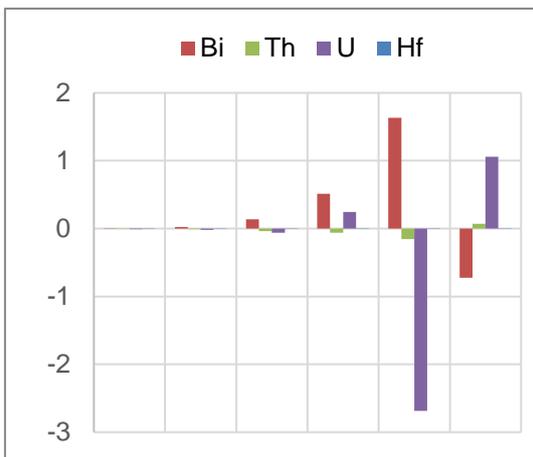
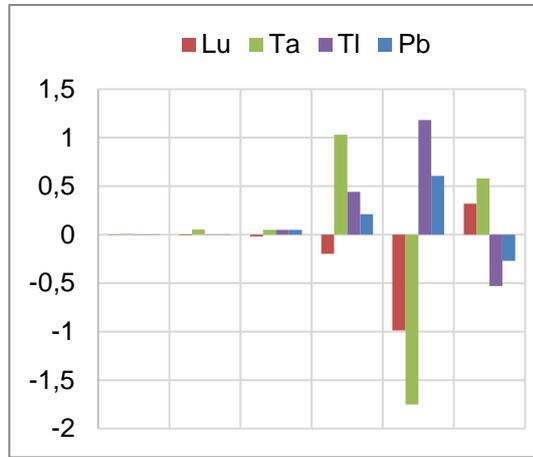
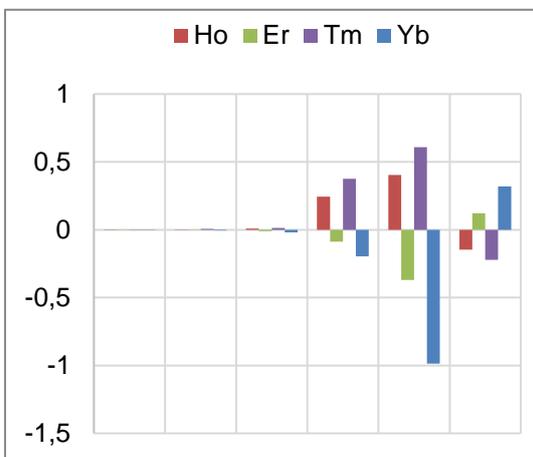
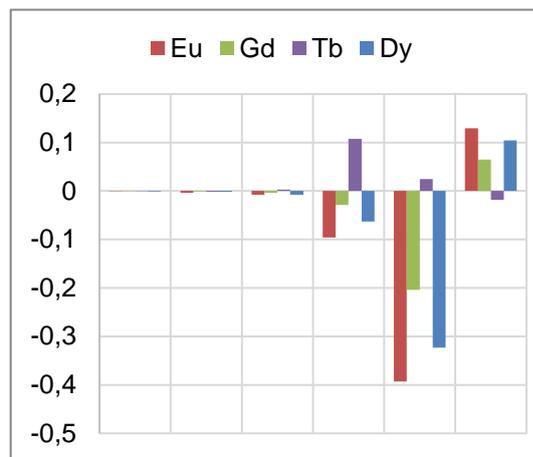
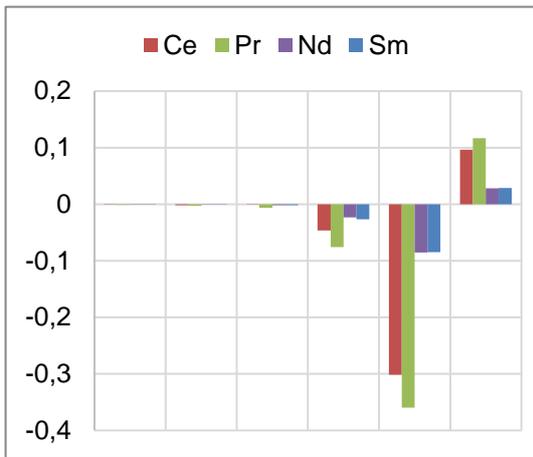
8.1. ANEXO I

- Gráficos de residuos de elementos mayoritarios



- Gráficos de residuos de elementos en niveles traza



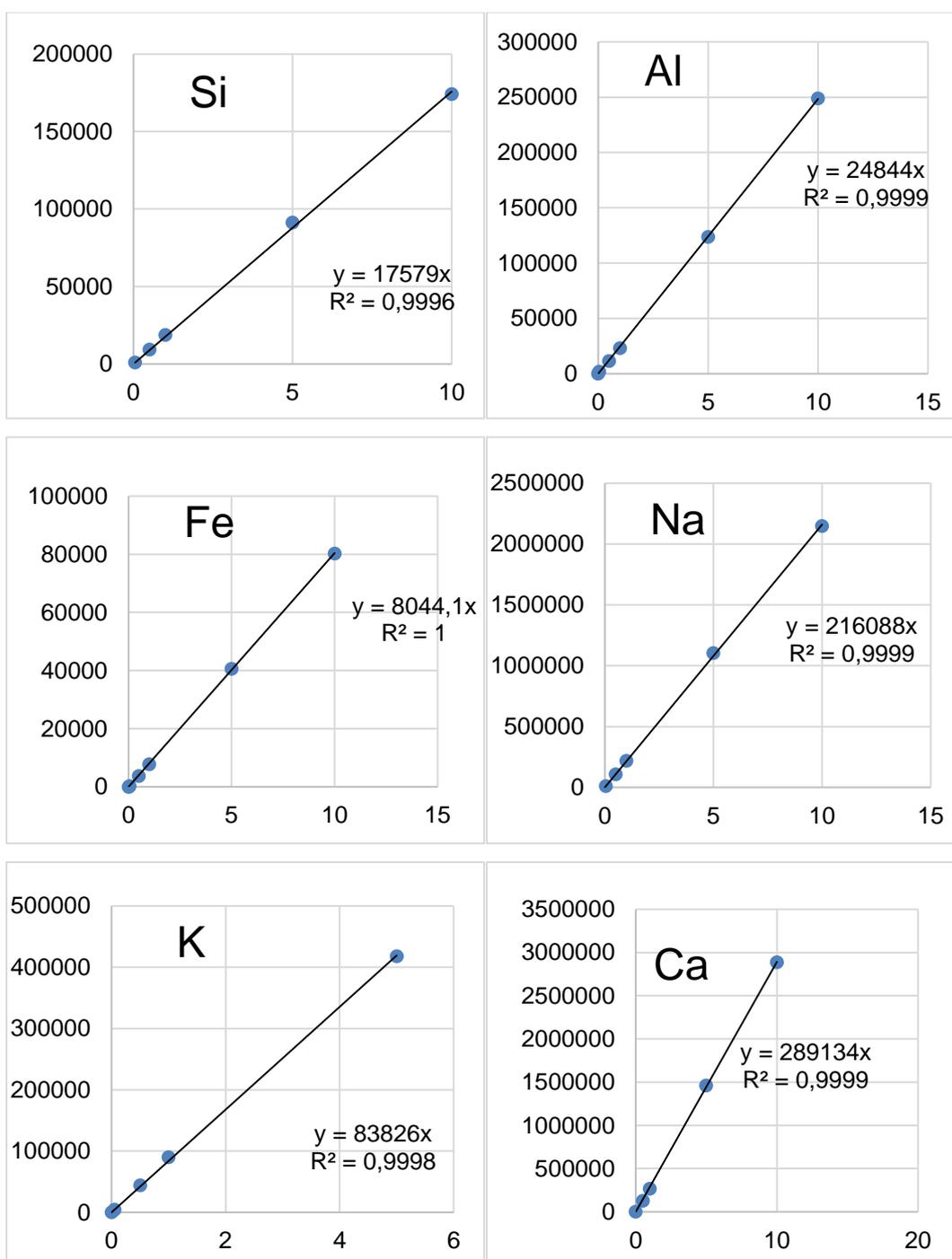


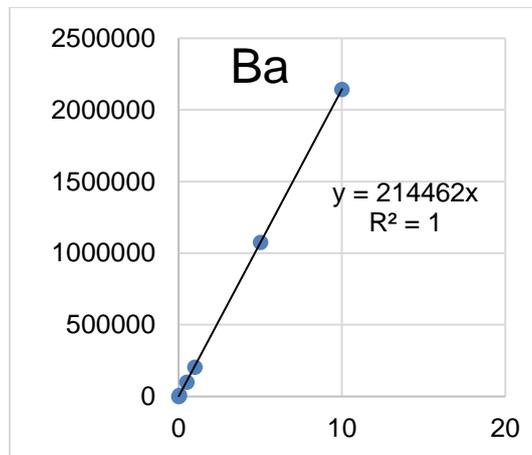
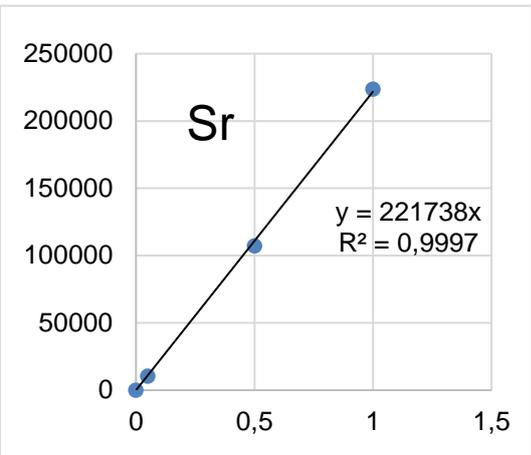
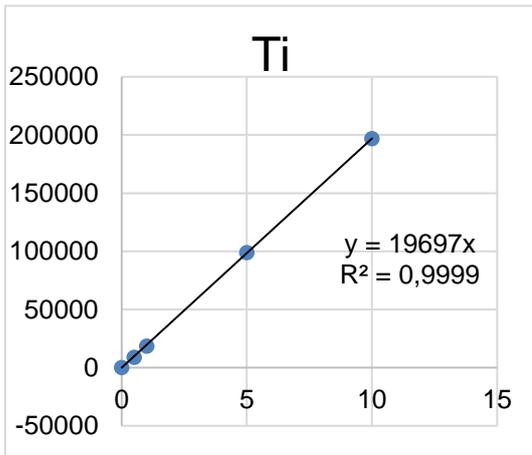
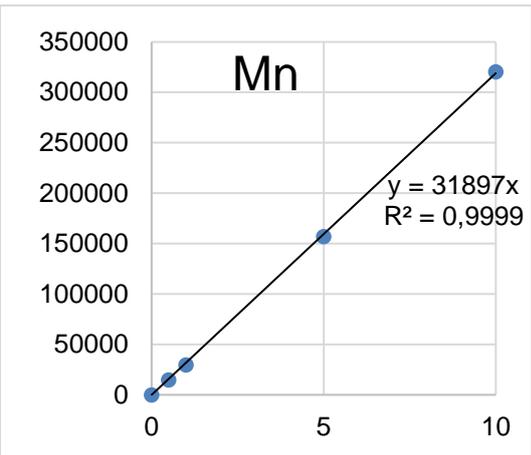
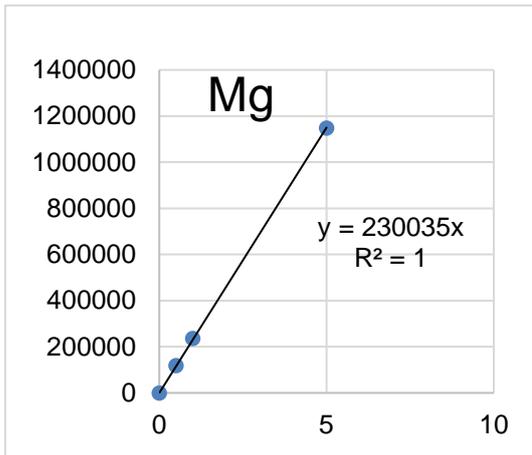
8.2. ANEXO II

Curvas de calibración para la determinación de elementos mayoritarios por MIP OES.

En eje ordenadas: intensidad estándar corregido por blanco.

Eje abscisas: concentración en estándar expresado como mg l⁻¹.



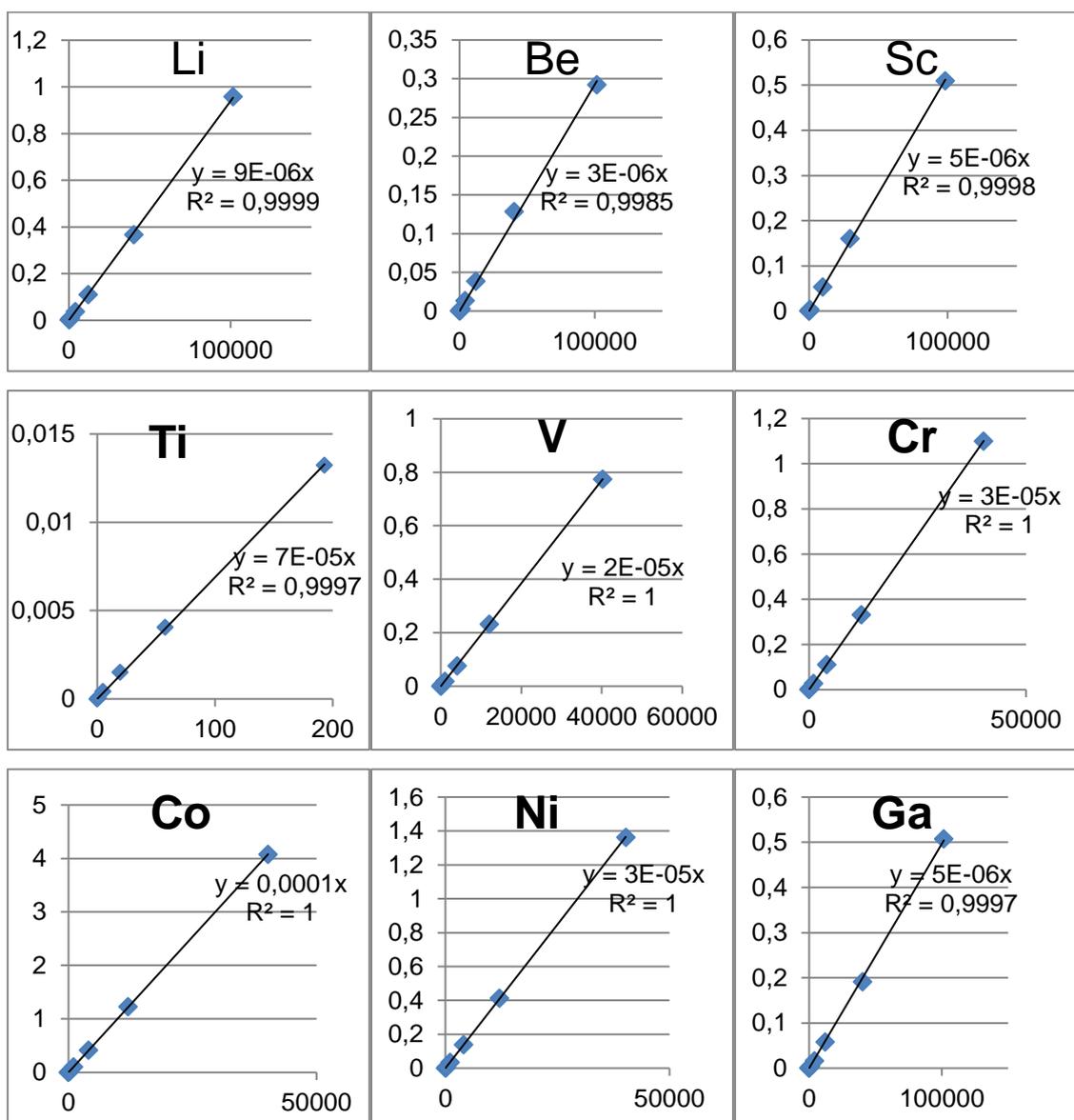


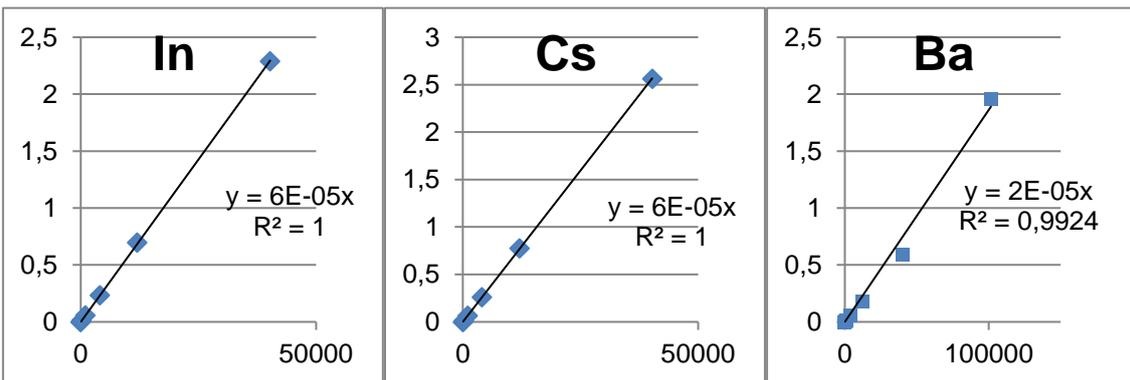
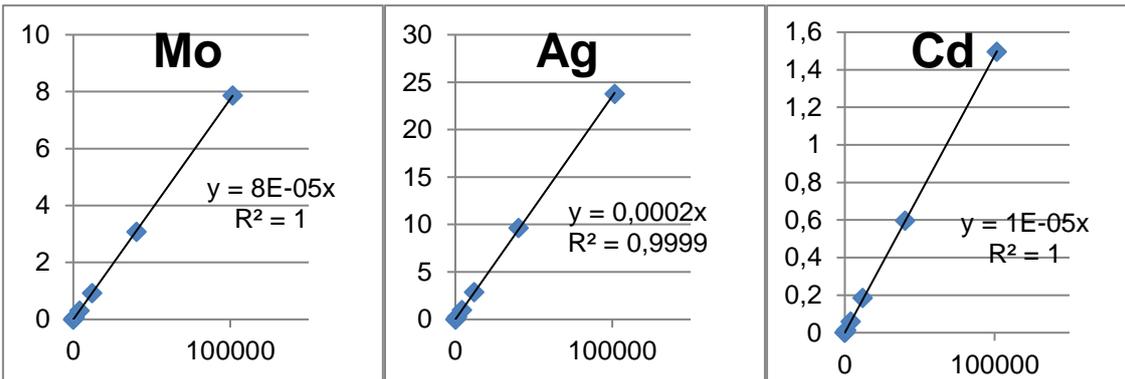
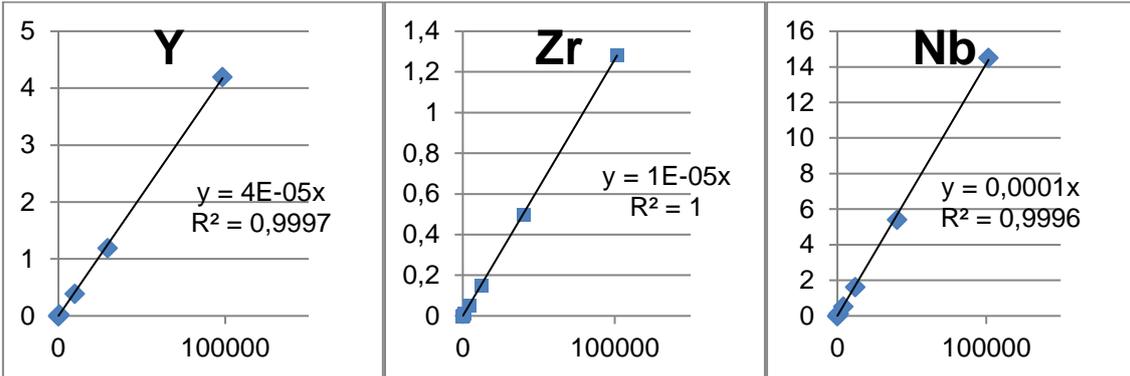
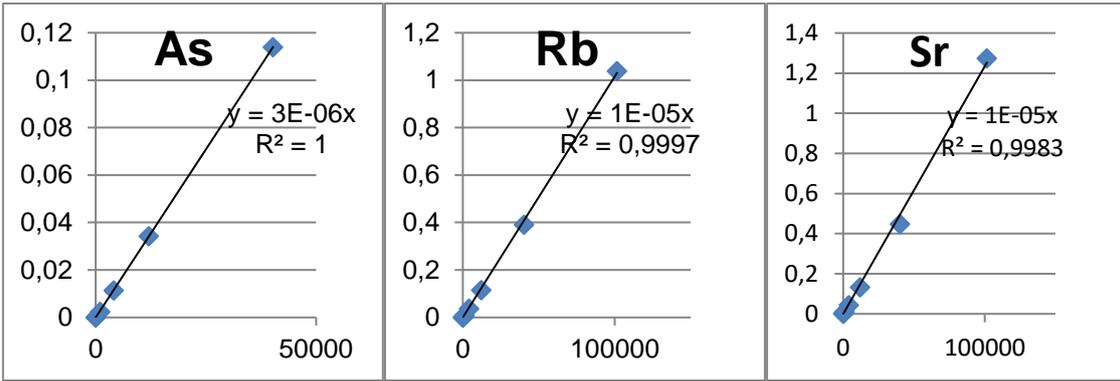
8.3. ANEXO III

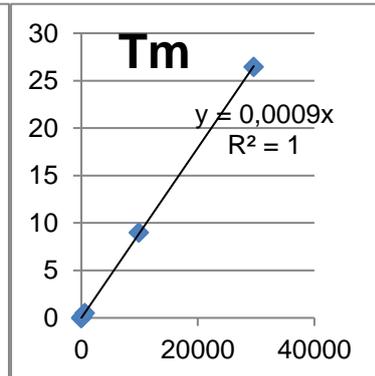
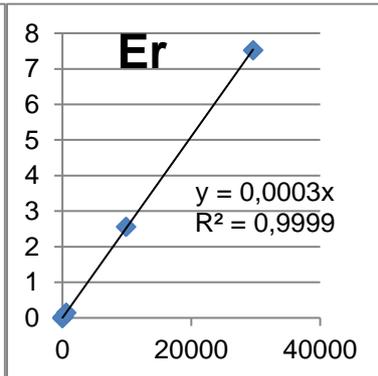
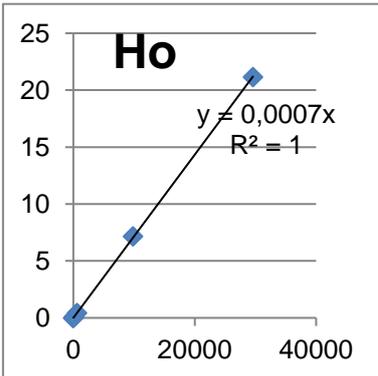
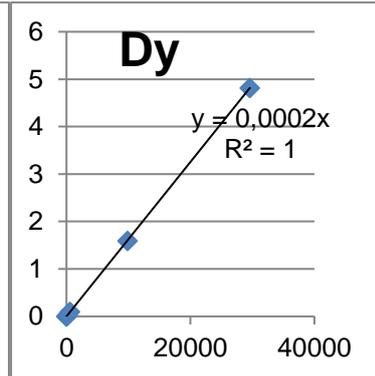
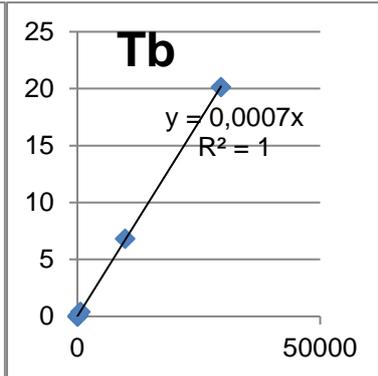
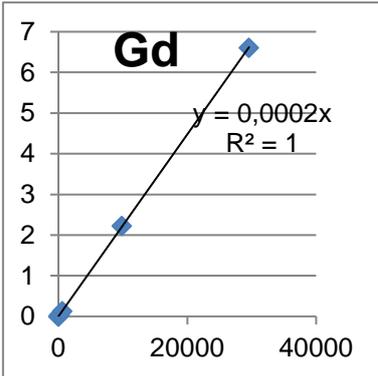
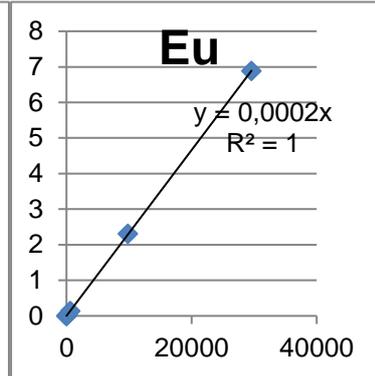
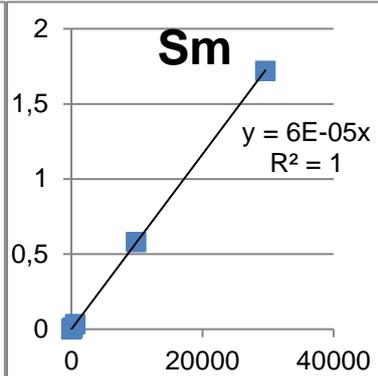
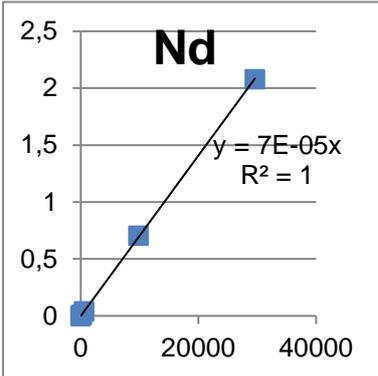
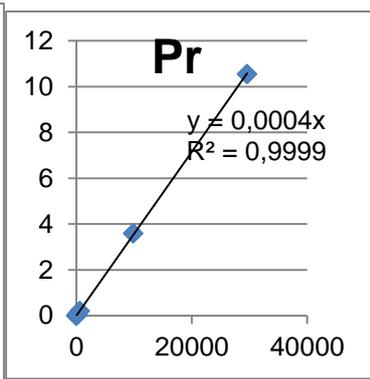
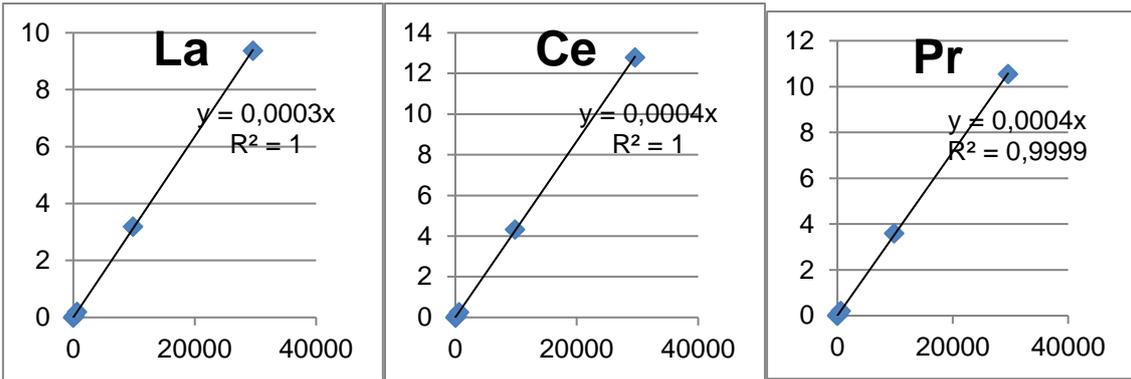
Curvas de calibración para la determinación de elementos en niveles traza por ICP-MS.

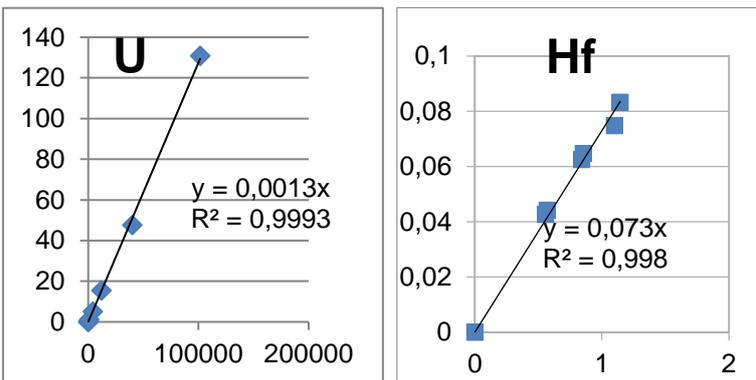
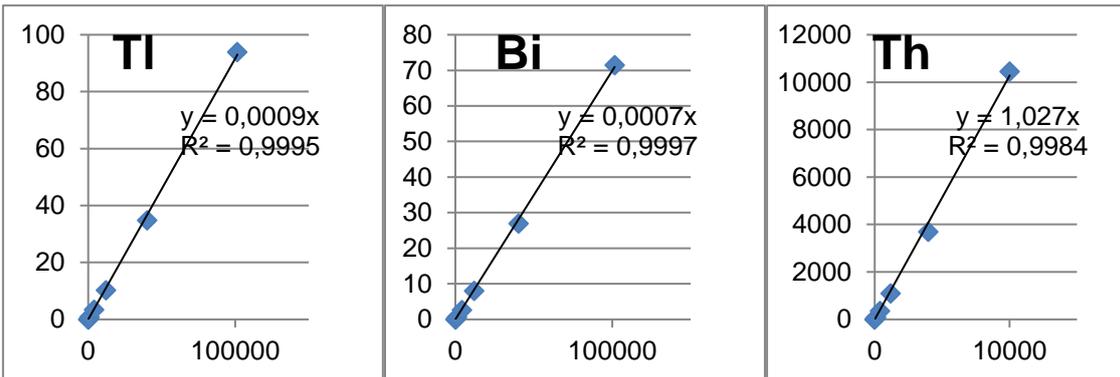
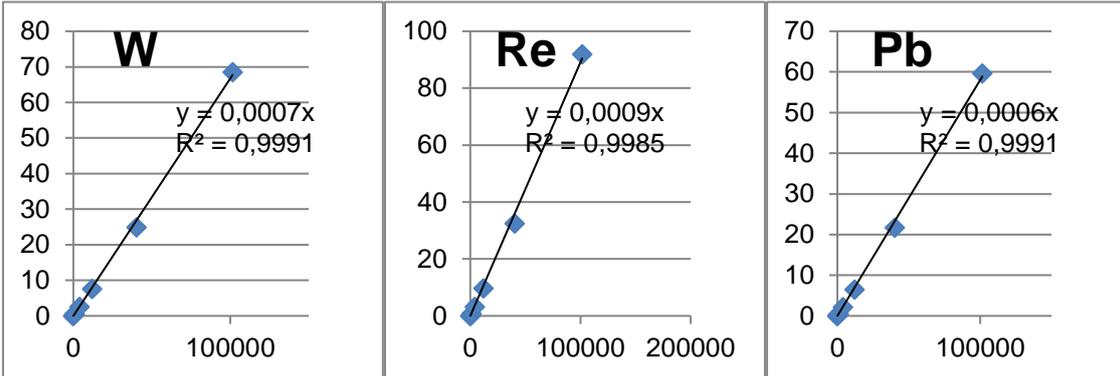
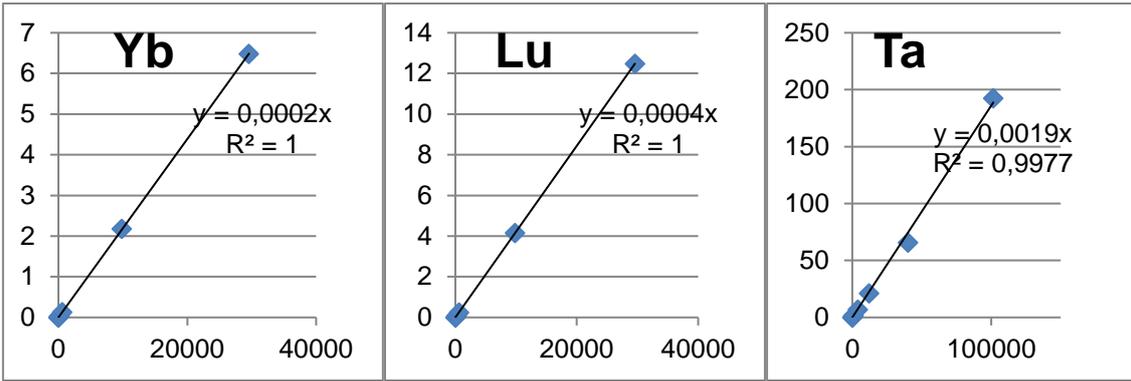
En eje ordenadas: intensidad relativa a estándar interno, corregida por blanco. (intensidad estándar / intensidad estándar interno – intensidad blanco / intensidad estándar interno en blanco).

Eje abscisas: concentración de estándar expresado como $\mu\text{g l}^{-1}$.











Contents lists available at ScienceDirect

MethodsX

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mex



Method Article

Determination of major elements in igneous rocks using microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) [☆]



María Cecilia Geisenblosen ^{a,b}, Pedro Oyhantçabal ^c, Mariela Pistón ^{d,*}

^a Dirección Nacional de Minería y Geología, Ministerio de Industria Energía y Minería, Montevideo, Uruguay

^b Graduate Program in Chemistry, Facultad de Química, Universidad de la República, Gral. Flores 2124, Montevideo, Uruguay

^c Departamento de Geodinámica Interna, Instituto de Ciencias Geológicas, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

^d Grupo de Análisis de Elementos Traza y Desarrollo de Estrategias Simples para Preparación de Muestras (GATPREM), Analytical Chemistry, DEC, Facultad de Química, Universidad de la República, Gral. Flores 2124, Montevideo, Uruguay

abstract

An analytical method for sample preparation of igneous rocks and subsequent determination of Si, Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Ba, Sr, and Ti by means of microwave induced emission spectrometry (MP-AES) was developed and validated. The proposed sample preparation procedure avoids the use of perchloric acid and provided accurate results even for silicon determination using an acid digestion with hydrofluoric acid. The determination of major elements in rocks is required for the design of classification diagrams that provides relevant information for geochemical analysis.

- MP-AES showed to be an adequate technique to measure major and some trace elements that are relevant for classification of igneous rocks.
- This method is in better agreement with the principles of the Green Analytical Chemistry and constitutes a reliable alternative to classical analytical and tedious procedures used for geochemical analysis.
- The methodology was successfully applied to chemical classification of rocks from Valle Chico (Uruguay) using a Total Alkali-Silica Diagram (TAS).

© 2022 The Author(s). Published by Elsevier B.V.

This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

[☆] Direct Submission or Co-Submission Co-submissions are papers that have been submitted alongside an original research paper accepted for publication by another Elsevier journal.

* Corresponding author.

E-mail address: mpiston@fq.edu.uy (M. Pistón).

<https://doi.org/10.1016/j.mex.2022.101793>

2215-0161/© 2022 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

article info

Method name: Determination of Si, Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Ba, Sr, and Ti in igneous rocks by MP-AES

Keywords: MP-AES, Igneous rocks, Mining, Geochemical Analysis, Major elements

Article history: Received 7 February 2022; Accepted 20 July 2022; Available online 26 July 2022

SPECIFICATIONS TABLE

Subject Area;	Chemistry
More specific subject area;	Analytical Chemistry
Method name;	Determination of Si, Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Ba, Sr, and Ti in igneous rocks by MP-AES
Name and reference of original method;	V. Balaram, V. Dharmendra, R. Parijat, T. Craig, C.T. Kamalaa, M. Satyanarayanan, K. Prasenjit, K.S.V. Subramanyama, Arun Kumar Rajub, and A. Krishnaiah "Analysis of Geochemical Samples by Microwave Plasma-AES", <i>Atomic Spectroscopy</i> , vol. 35 (2), pp. 65-78, 2014. DOI: 10.46770/AS2014.02.003
Resource availability;	Not applicable

***Method details**
Introduction

For decades, geologists have relied on geochemical data for the chemical classification of rocks and the comprehension of geological process using different types of diagrams. Conventionally, geochemical data used for these purposes are divided into major and trace elements. Major elements are those that predominate in any rock such as Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na and K. On the other hand, trace elements are those present in rocks in concentrations of less than 0.1%. Some elements are considered trace elements in one type of rock and major elements in others. With the development of new techniques that allowed the determination of trace and ultra-trace elements and the increased application of these elements in geochemistry, it became essential to determine the chemical composition of rocks in a wide range of concentrations (from wt. % to $\mu\text{g g}^{-1}$) [1].

Several atomic spectrometric techniques are available for geochemical analysis. The most widely used for trace element analysis are inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and instrumental neutral activation analysis (INAA). Since the introduction of commercial ICP-MS spectrometers, and due to its high sensitivity, multielement capability, selectivity, and precision it has been chosen as the gold technique for the determination of trace and ultratrace elements in rock samples [2–7]. Despite the increased use of trace elements in geochemistry, major element determination continues to be essential and the most used techniques for its determinations are X-ray fluorescence (XRF) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) [8–11].

Recently, microwave induced plasma optical emission spectrometry (MP-AES) was employed for major and some trace element determinations in geological samples with different sample preparation procedures obtaining good results [12,13]. One of the main advantages of the MP-AES technique is that the plasma uses nitrogen that can be obtained from air and that is the reason why they are promoted as an equipment that "runs on air".

The acid dissolution of geological samples for their subsequent analysis by spectrometric techniques requires the use of hydrofluoric acid. Many authors reported difficulties with the determination of silicon after this treatment, associating it with losses due to the formation of volatile compounds or precipitation as fluoride complexes [12,14]. To avoid these difficulties the use of closed system digestion and HF complexation had been reported [13,14].

This analytical method introduces modifications in the sample preparation step that makes it simpler and in better agreement with the principles of the Green Analytical Chemistry than others reported that use perchloric acid or alkaline fusion. [12–17]. This development contributes to obtain a reliable analytical method for rocks analysis, including silicon determination. Besides, an application that provides valuable geochemical data for rocks classification is described and discussed. This method is suitable for the chemical characterization of rocks and of interest in mineral exploration.

Chemicals and materials

The standard reference solutions used for calibration were prepared in 2%(w/w) nitric acid by adequate dilution of the ICP Multi-element Standard Solution IV (Merck, Darmstadt, Germany) for Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na and Sr, in the case of Si a Certipur Silicon Standard Solution (Merck, Darmstadt, Germany) was employed and for Ti a Pure Standard (Perkin Elmer, USA) was used.

All the solutions were prepared with ultrapure water obtained from a Milli-QTM system (18 M cm, Millipore, Bedford, MA, USA).

For sample preparation hydrofluoric acid (48%w/w, reagent A.C.S., Carlo Erba, Italy) was distilled using a PFA sub-boiling distillation system (Sub-clean, Milestone, USA). Nitric acid (65%w/w, reagent A.C.S., Merck, Darmstadt, Germany) and hydrochloric acid (37%w/w, reagent A.C.S., Merck, Darmstadt, Germany) were distilled in a quartz sub-boiling distillation system (DuoPur, Milestone, Sorisole, Italy). Boric acid, analytical grade (Merck, Darmstadt, Germany) was used for fluoride complexation after digestion of the samples. For trueness evaluation of the developed method a Certified Reference Material (CRM) of rhyolite RGM-2 (United State Geological Survey, USA), was analyzed following the same procedure used for the collected samples, this material of igneous volcanic rock was selected considering that it is a very similar matrix to the samples.

Analytical determinations

Analytical determinations of Si, Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Ba, Sr, and Ti were performed using a microwave-induced plasma optical emission spectrometer 4210 (MP-AES Agilent Technologies, Santa Clara, USA) equipped with an autosampler model SPS 4 (Agilent Technologies, Santa Clara, USA). Sample introduction was by means of an inert One Neb nebulizer with a double-pass glass cyclonic spray chamber system, and a standard torch. The spectrometer used an online nitrogen generator model 4107 (Agilent Technologies, Santa Clara, USA), which takes in air from the environment through an air compressor model KK70 TA-200 K (Dürr Technik, Bietigheim-Bissingen, Germany).

Operating conditions and instrumental parameters are presented in Table 1. Before the measurements, the viewing position and nebulizer flow were optimized for each element using a 2 mg L⁻¹ standard solution containing all the studied elements. The optimization is performed by the commercial software of the instrument. The optimized conditions are shown in Table 2 where the selected wavelengths for each element are also listed. Sample composition using the autosampler module is about 3 mL for a triplicate lecture.

Table 1
Operating parameters used in Agilent 7800 Quadrupole ICP-MS.

Instrument parameter	Operating condition
Microwave frequency (MHz)	2450
Applied plasma power (kW)	1.0
Stabilization time (s)	15
Background correction	Auto
Reading time (s)	3
Sample introduction system	
Nebulizer	OneNeb (Series 2)
Spray chamber	Single-pass glass cyclonic
Torch	easy-fit (1.8 mm id)
Microwave frequency (MHz)	2450
Applied plasma power (kW)	1.0
Stabilization time (s)	15
Background correction	Auto

Table 2
MP-AES measurement conditions.

Element	Wavelength (nm)	Viewing position	Nebulizer gas flow (L min ⁻¹)
Si	251.611	0	0.45
Na	588.995	-40	0.95
Mg	285.213	10	0.75
Al	396.152	0	0.95
K	766.491	0	1.0
Ca	393.366	20	0.70
Ti	323.452	10	0.60
Mn	403.076	10	1.0
Fe	371.993	20	0.80
Sr	407.771	20	0.75
Ba	455.403	10	0.90

Sampling and sample preparation

Samples

For the development of this method rock samples were taken from the Valle Chico igneous Complex located in Southeastern Uruguay. This complex covers approximately 250 km² with an approximate NE-SW-oriented elliptical shape. Muzio [18] and Lustrino et al. [19] studied this massif and presented a geochemical characterization. However, due to the extension of the massif, there are some areas of the complex not fully characterized. Therefore, samples were selected from this location to apply the proposed analytical method.

Seventeen samples of volcanic igneous rocks were selected for method validation and application, these samples were taken from a dyke swarm in the Valle Chico massif using a steel rock pick to access fragments of sample not exposed to weather alteration. Figs. 1 and 2 illustrate the sampling process.

Thin section petrography of the samples did not show any significant alteration in the primary rock-forming minerals and thus the samples are considered not altered.

About 2 kg of rock material was collected for each sample and was dried in an oven (Memmert, Büchenbach, Germany) at 40°C for 48 h. Once dried, they were crushed using a Denver N°2 jaw crusher to reduce the particle size to less than 6 cm and after that using a Fritsch Pulverisette 1 (Fritsch, Idar-Oberstein, Germany) jaw crusher with tungsten carbide jaws, the particle size was reduced to less than 1 cm. Following, samples were divided using a sample splitter and approximately



Fig. 1. Rock sampling.



Fig. 2. Samples from Valle Chico dykes.

200 g were pulverized with an agate ring mill, Jurgens Siebtechnik TS 100A (Siebtechnik, Mülheim, Germany) for 15 min to obtain a final particle size of an 85% of distribution less than 125 μm .

Acid digestion was carried out using a Multiwave 3000 (Anton Paar, Graz, Austria) microwave system, equipped with an HF100 rotor with 16 PTFE-TFM 100 mL vessels.

Sample weight for the microwave assisted digestions is a very important variable since homogeneity should be guaranteed and it defines the detection limits. Using the minimum acid volume recommended by microwave manufacturers when common vessels of 100 mL are used (6 mL), different sample weights were evaluated to obtain an efficient total digestion. In this sense, 0.05; 0.10; 0.15; 0.20 and 0.25 g of the powdered sample were digested using the same reagents and microwave temperature program [10–11,20]. The solutions obtained after the acid digestion for up to 0.20 g of sample were clear and this is a reasonable mass frequently recommended for the use of certified reference materials. Thus, for samples and reference material, 0.2 g were accurately weighed and transferred to the microwave vessels. Additionally, 3.0 mL of HNO_3 , 1.0 mL of HCl and 3.0 mL of HF were added to the vessels. The samples were digested for 60 min at 1400 W (5 min ramp + 60 min hold time). A second step for complexation of the remaining HF was carried out by adding 18.0 mL of H_3BO_3 5%w/w and then starting a program of heating in the microwave for 15 min at 1400 W (5 min ramp + 15 min hold time). The resulting solutions were diluted up to 50.00 mL with ultrapure water (250-fold dilution) and further dilutions were made when needed. Analytical blanks and the CRM were digested using the same procedure. All samples and CRM were digested in duplicate (except for validation where more replicates were performed).

After completing the sample preparation procedure, samples, standards, and the CRM were analyzed by means of MP-AES under the operative conditions described before. Under these conditions the total dissolved solids (TDS) were appropriate for the technique (less than 2%).

Method validation

The method validation was performed according to the recommendations of Eurachem Guide [21]. The figures of merit studied were dynamic range, limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), precision and trueness. Precision and trueness were evaluated using the CRM RGM-2. Trueness was evaluated comparing the obtained values with those from the certificate (USGS) and expressed as the mean recovery ($n = 5$) \pm standard deviation (R%) and precision as relative standard deviation (RSD % $n = 6$).

The calibration curves were prepared in 2% (w/w) HNO_3 since no significant difference was obtained in the slope of the calibration curves when they were tested using the same reagents of the digestion process (less than 2% of variation), this is a great practical advantage that saves time and makes the procedure cheaper.

Table 3
Figures of merit.

Element	LOD (3σ , $n = 10$) ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LOQ (10σ , $n = 10$) ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Dynamic range (mgL^{-1})	Correlation coefficient R^2	Precision (RSD % $n = 6$)
Si	-	-	0.05–10	0.9994	3.3
Na	110	320	0.05–10	0.9998	1.1
Mg	1.0	2.0	0.5–5.0	1.0000	4.2
Al	100	300	0.05–10	0.9999	6.6
K	140	400	0.05–5.0	0.9998	1.3
Ca	4.0	13	0.5–10	0.9999	2.5
Ti	6.0	19	0.5–10	0.9999	1.9
Mn	1.0	4.0	0.5–10	0.9999	5.0
Fe	70	210	0.05–10	0.9999	3.8
Sr	0.3	0.8	0.05–1.0	0.9995	10
Ba	1.0	4.0	0.05–10	1.0000	8.4

Table 4
Trueness evaluation.

Element	Si	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Sr	Ba
R (%) *	102.0	100.2	99.0	93.3	98.6	95.8	100.8	99.2	97.2	108.4	102.8
t- experimental	1.35	- 0.09	- 0.50	- 2.53	-0.43	-2.54	0.16	- 1.63	- 0.92	0.96	0.83

*mean recovery (%) [Obtained value/certified value] x100; t- theoretical = 2.78; n = 5 [21].

The LOD and LOQ were estimated for each element as $3\sigma/b$ and $10\sigma/b$, respectively, where σ was the standard deviation of 10 replicates ($n = 10$) of the digestion reagent blanks fortified with a standard solution at a low concentration (equivalent to $6.25\ \mu\text{g g}^{-1}$ in solid sample) and b was the slope of the calibration curve. The addition of the analytes to the blanks for these determinations was required since the single blank signal was erratic due to the influence of boric acid in the matrix. For a general routine analysis of this kind of samples, fortification of the blanks to estimate LOD and LOQ values is recommended at a level of 5 to $10\ \mu\text{g g}^{-1}$ to avoid mistakes or high uncertainty in the estimation of this figure of merit. In general, for major elements, these values are not critical, but they are important to highlight the capabilities of the MP-AES technique.

Silicon LOD and LOQ were not informed since it is normally present in very high concentrations in this kind of samples.

The validation was successful yielding the figures of merit shown in Table 3.

Good linearity was observed in the studied dynamic ranges, selected according to the application, with determination coefficients (R^2) greater than 0.999. Individual residuals were also studied, and its random distribution was verified.

Precision expressed as RSD% of the analysis of 6 replicates ($n = 6$) of the CRM was less than 10% for all the studied analytes, this was considered suitable for this application.

LODs and LOQs obtained were very adequate for the objectives of this study since these elements normally occur in high concentrations in these kinds of samples. Besides, these limits are very good compared with the ones reported for XRF and ICP OES in previous works [8,12].

For trueness evaluation, a Student's t -test was performed to compare the obtained values with the ones provided by the CRM supplier [22]. Results are presented in Table 4. Experimental t -values were below the t -theoretical indicating that, at the 95% confidence level, the concentrations did not differ significantly from the certified or informed value. As the $R\%$ turned out to be statistically equal to 100% for all the studied elements, with an adequate precision this method resulted to be accurate.

The obtained figures of merit demonstrate that the developed method is reliable for the determination of these analytes in this matrix.

Table 5

Major element composition of igneous rocks from Valle Chico (Uruguay).

Sample code	SiO ₂ wt. %	Al ₂ O ₃ wt. %	Fe ₂ O ₃ wt. %	Na ₂ O wt. %	K ₂ O wt. %	CaO wt. %	MgO wt. %	MnO wt. %	TiO ₂ wt. %	Ba ppm	Sr ppm
VHC140	76 ± 2	11.20.7	6.2 ± 0.2	4.17 ± 0.05	4.27 ± 0.06	0.31 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.14 ± 0.01	0.36 ± 0.01	125 ± 10	8 ± 1
VHC142B	67 ± 2	15.9 ± 1.0	7.3 ± 0.3	3.41 ± 0.04	5.06 ± 0.07	0.18 ± 0.01	0.27 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.66 ± 0.01	2657 ± 223	113 ± 11
VHC144	71 ± 2	12.6 ± 0.8	10.3 ± 0.4	3.86 ± 0.04	4.21 ± 0.05	0.28 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.21 ± 0.01	0.53 ± 0.01	72 ± 6	ND
VHC145	76 ± 3	11.2 ± 0.7	4.0 ± 0.2	4.20 ± 0.05	2.48 ± 0.03	0.07 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.19 ± 0.01	77 ± 6	13 ± 1
VCH149	61 ± 2	15.3 ± 1.0	6.2 ± 0.2	5.60 ± 0.06	5.05 ± 0.07	0.66 ± 0.02	0.16 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.51 ± 0.01	120 ± 10	21 ± 2
VCH151	68 ± 2	11.1 ± 0.7	5.7 ± 0.2	4.39 ± 0.05	4.24 ± 0.05	0.52 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.13 ± 0.01	0.29 ± 0.01	107 ± 9	25 ± 3
VCH158	74 ± 2	9.7 ± 0.6	6.1 ± 0.2	4.21 ± 0.05	4.50 ± 0.06	0.25 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.32 ± 0.01	49 ± 4	4.5 ± 0.5
VCH160	64 ± 2	15.6 ± 1.0	6.0 ± 0.2	6.09 ± 0.07	4.80 ± 0.06	0.61 ± 0.02	0.23 ± 0.01	0.14 ± 0.01	0.43 ± 0.01	429 ± 36	61 ± 6
VCH162	71 ± 2	9.4 ± 0.6	7.8 ± 0.3	3.95 ± 0.04	4.40 ± 0.06	0.18 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.34 ± 0.01	103 ± 9	5.6 ± 0.6
VCH165	73 ± 2	14.4 ± 1.0	6.7 ± 0.3	4.69 ± 0.05	5.22 ± 0.07	0.23 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.13 ± 0.01	0.55 ± 0.01	324 ± 27	19 ± 2
VCH201	70 ± 2	13.1 ± 0.9	4.7 ± 0.2	3.53 ± 0.04	4.59 ± 0.06	0.26 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.29 ± 0.01	149 ± 13	15 ± 2
VCH202	65 ± 2	15.0 ± 1.0	5.9 ± 0.2	4.94 ± 0.05	4.62 ± 0.06	0.38 ± 0.01	0.22 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.46 ± 0.01	187 ± 16	22 ± 2
VCH212	74 ± 2	11.4 ± 0.8	2.2 ± 0.1	1.68 ± 0.02	4.96 ± 0.07	0.14 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.21 ± 0.01	1068 ± 90	52 ± 5
VCH215	72 ± 2	12.4 ± 0.8	2.7 ± 0.1	1.09 ± 0.01	5.48 ± 0.07	0.11 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.23 ± 0.01	653 ± 55	30 ± 3
VCH216	73 ± 2	12.3 ± 0.8	2.4 ± 0.1	1.95 ± 0.02	5.61 ± 0.07	0.13 ± 0.01	0.19 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.21 ± 0.01	556 ± 47	26 ± 2
VCH220	69 ± 2	12.7 ± 0.8	4.0 ± 0.1	1.34 ± 0.01	4.88 ± 0.06	0.13 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.33 ± 0.01	473 ± 40	21 ± 2
VCH222	65 ± 2	13.8 ± 0.9	4.7 ± 0.2	2.70 ± 0.03	5.57 ± 0.07	0.36 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.33 ± 0.01	756 ± 64	68 ± 7

Results expressed as mean ($n = 2$) ± standard deviation. ND: not detected

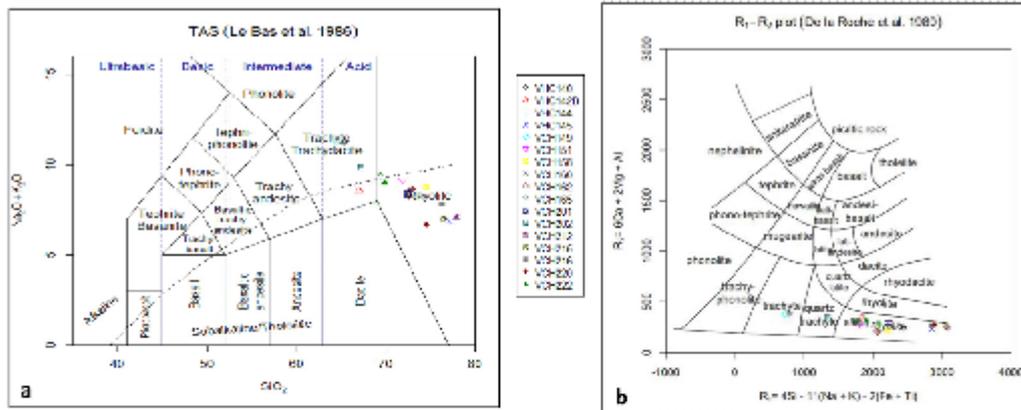


Fig. 3. (a) Total Alkali-Silica diagram (TAS, [25]); (b) R1-R2 diagram [28].

Application

The seventeen collected samples of igneous rocks were treated using the sample preparation procedure described above.

For all of them a clear solution was obtained after the acid treatment and complexation. An adequate dilution with ultrapure water was performed before analysis by MP-AES (TDS < 2%), and the results are presented in Table 5. For Sr and Ba the concentrations found were in several samples at trace levels, which demonstrates that this technique can be useful also to determine these elements in the order of ppm.

Despite the constant develop of new classification diagrams adequate even for altered samples [23], the major elements measured in this investigation only allowed the use of the TAS and R1-R2 diagrams as an application of the proposed analytical method.

The Total Alkali-Silica Diagram (TAS) was first presented by Le Maitre et al. in 1984 [24], and later modified by Le Bas et al. in 1986 [25]. In this diagram, recommended by the Subcommittee on the Systematics of igneous Rocks of the International Union of Geological Sciences [26], samples are classified according to their relationship between the content of SiO_2 wt. % and the sum of Na_2O wt. % and K_2O wt. % In Fig. 3, the results of the analyzed samples (Table 5) were plotted on the TAS diagram using the GeoChemical Data ToolKIT (GCDKit) software [27]. According to this all the samples were classified as trachyte/trachyandesite and rhyolite. This classification agreed with the results published by Muzio et al. in 2002 where only a few dike samples of Uruguay were analyzed [18]. For comparison, the classification on the R1-R2 diagram [28] is shown in Fig. 3b.

Thus, our new data provide more exhaustive information for geochemical classification of rocks of this massif based on Total Alkali-Silica and the R1-R2 diagrams.

Conclusion

MP-AES, that basically runs on air, resulted an economical and sustainable alternative to the use of more expensive techniques that require argon for this application. The validated method can be performed in laboratories to obtain relevant and reliable information about major (including silicon) and some trace element composition of rocks to perform geochemical studies.

Declaration of Competing Interests

The authors declare that there is no conflict of interest regarding the publication of this article.

Data availability

data will be available in the PhD thesis of the first author on the public repository of the Universidad de la Republica <https://www.colibri.udelar.edu.uy/jspui/handle/20.500.12008/38>.

Acknowledgments

Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC), Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII), PEDECIBA-Química,

References

- [1] H.R. Rollinson, *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*, Pearson Education Limited, 1993.
- [2] F.G. Pinto, R.E. Junior, T.D. SaintPierre, Sample preparation for determination of rare earth elements in geological samples by ICP-MS: a critical review, *Anal. Lett.* 45 (2012) 1537–1556.
- [3] N.N. Fedyunina, I.F. Seregina, M.A. Bolshov, O.I. Okina, S.M. Lyapunov, Investigation of the efficiency of the sample pretreatment stage for the determination of the rare earth elements in rock samples by inductively coupled plasma mass spectrometry technique, *Anal. Chim. Acta* 713 (2012) 97–102.
- [4] O.I. Okina, S.M. Lyapunov, A.S. Dubensky, Influence of sample treatment after bomb digestion on determination of trace elements in rock samples by ICP-MS, *Microchem. J.* 140 (2018) 123–128.
- [5] W. Zhang, L. Qi, Z. Hu, C. Zheng, Y. Liu, H. Chen, S. Gao, S. Hu, An investigation of digestion methods for trace elements in bauxite and their determination in ten bauxite reference materials using inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Geostand. Geoanal. Res.* 40 (2015) 195–216.
- [6] C. Chauvel, S. Bureau, C. Poggi, Comprehensive chemical and isotopic analyses of basalt and sediment reference materials, *Geostand. Geoanal. Res.* 35 (2010) 125–143.
- [7] N.C. Hai, N.N. Dien, V.H. Tan, T.T. Anh, P.N. Son, H.H. Thang, Determination of elemental concentrations in biological and geological samples using PGNAA facility at the Dalat research reactor, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 319 (2019) 1165–1171.
- [8] M. Ogasawara, M. Mikoshiba, N. Geshi, G. Shimoda, Y. Ishizuka, Optimization of analytical conditions for major element analysis of geological samples with XRF using glass beads, *Bull. Geol. Surv. Jpn.* 69 (2) (2018) 91–103.
- [9] S.P. Verma, M. Rosales-Rivera, M.A. Rivera-Gómez, S.K. Vermael, Comparison of matrix-effect corrections for ordinary and uncertainty weighted linear regressions and determination of major element mean concentrations and total uncertainties of sixty-two international geochemical reference materials from wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 162 (2019) 105714.
- [10] R.W. Murray, D.J. Miller, K.A. Kryc, Analysis of major and trace elements in rocks, sediments, and interstitial waters by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES), Ocean Drilling Program ODP, Technical Note 29 (2000).
- [11] P.H. Briggs, The determination of forty elements in geological and botanical samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Analytical Methods for Chemical Analysis of Geologic and Other Materials*, U.S. Geological Survey, 2001 Open File Report 02-223-G.
- [12] V. Balaram, V. Dharmendra, R. Parijat, T. Craig, C.T. Kamalaa, M. Satyanarayanan, K. Prasenjit, K.S.V. Subramanyama, A.K. Raju, K. Abburi, Analysis of geochemical samples by microwave plasma-AES, *At. Spectrosc.* 35 (2) (2014) 65–78.
- [13] P. Niedzielski, L. Kozak, M. Wachelka, K. Jakubowski, J. Wybieralska, The microwave induced plasma with optical emission spectrometry (MIP-OES) in 23 elements determination in geological samples, *Talanta* 132 (2015) 591–599.
- [14] M.A. Santos, A.B.S. Silva, R.C. Machado, E.A. Dias, J.A.V.A. Barros, A.R.A. Nogueira, Silicon determination by microwave-induced plasma optical emission spectrometry: Considerations and strategies for the use of tetrafluoroboric acid and sodium hydroxide in sample preparation procedures, *Spectrochim. Acta Part B* 167 (2020) 105842.
- [15] L. Whitty-Léveillé, K. Turgeon, C. Bazin, D. Larivière, A comparative study of sample solution techniques and plasma-based instruments for the precise and accurate quantification of REEs in mineral matrices, *Anal. Chim. Acta* 961 (2017) 33–41.
- [16] V. Balaram, Microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) and its applications – a critical review, *Microchem. J.* 159 (2020) 105483.
- [17] C.B. Williams, R.S. Amals, B.M. Fontoura, B.T. Jones, J.A. Nobrega, G.L. Donati, Recent developments in microwave-induced plasma optical emission spectrometry and applications of a commercial Hammer-cavity instrument, *Trends Anal. Chem.* 116 (2019) 151–157.
- [18] R. Muzio, Petrological and geochemical evolution of the Valle Chico Alkaline Massif, Southeastern Uruguay, *Int. Geol. Rev.* 44 (2002) 352–369.
- [19] M. Lustrino, T.L. Melluso, P. Brotzu, C.B. Gomes, L. Morbidellia, R. Muzio, E. Ruberti, C.C.G. Tassinari, Petrogenesis of the early Cretaceous Valle Chico igneous complex (SE Uruguay): relationships with Parana-Etendeka magmatism, *Lithos* 82 (2005) 407–434.
- [20] M. Totland, I. Jarvis, K.E. Jarvis, An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry, *Chem. Geol.* 95 (1992) 35–62.
- [21] Eurachem Guide: The fitness for purpose of analytical methods – a laboratory guide to method validation and related topics (2014) www.eurachem.org. Accessed December 2020
- [22] J.N. Miller, J.C. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 6th ed, Gosport. Ashford Colour Press Ltd., UK, 2010.
- [23] S.P. Verma, in: *Multidimensional Diagrams for Tectonic Discrimination of Igneous and Sedimentary Rocks*, Springer, Singapore, 2020, pp. 481–514. Road from Geochemistry to Geochemometrics.

- [24] R.W. Le Maitre, A. Streckeisen, B. Zanettin, M.J. Le Bas, B. Bonin, P. Bateman, G. Bellieni, A. Dudek, S. Efremova, J. Keller, J. Lameyre, P.A. Sabine, R. Schmid, H. Sørensen, A.R. Woolley, Classification and nomenclature, Volcanic Rocks, the TAS classification, in: *Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms*, Cambridge University press, 2002, pp. 33–35.
- [25] M.J. Le Bas, R.W. Le Maitre, A. Streckeisen, B. Zanettin, A chemical classification of volcanic rocks based on the total Alkali-Silica diagram, *J. Petrol.* 27 (1986) 745–750.
- [26] M.J. Le Bas, A. Streckeisen, The IUGS systematics of igneous rocks, *J. Geol. Soc.* 148 (1991) 825–833.
- [27] V. Janousek, C.M. Farrow, V. Erban, Interpretation of whole-rock geochemical data in igneous geochemistry: introducing geochemical data toolkit (GCDkit), *J. Petrol.* 47 (6) (2006) 1255–1259.
- [28] H. De La Roche, J. Leterrier, P. Grandclaude, M. Marchal, A classification of volcanic and plutonic rocks using R1R2-diagram and major-element analyses - its relationships with current nomenclature, *Chem. Geol.* 29 (1980) 183–210.

8.5. ANEXO V

Resúmenes de trabajos presentados en congresos.

6^{to} Encuentro Nacional de Química, año 2019, presentado en formato e-poster.

Desarrollo de un método analítico para determinación de elementos mayoritarios en rocas ígneas mediante espectrometría de emisión atómica (MIP OES)

María Cecilia Geisenblosen¹, Pedro Oyhantçabal² y Mariela Pistón³

1-Dirección Nacional de Minería y Geología, Ministerio de Industria Minería y Geología, Montevideo, Uruguay; 2-Departamento de Geodinámica Interna, Instituto de Ciencias Geológicas, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay; 3-Grupo de Análisis de Elementos Traza y Desarrollo de Estrategias Simples para Preparación de Muestras (GATPREM), Área Química Analítica, DEC, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

cecilia.geisenblosen@miem.gub.uy

La importancia de la caracterización química de las rocas ígneas radica en que, a partir de la misma y mediante la utilización de diagramas específicos es posible clasificarlas, modelar los procesos de génesis y evolución de los magmas que llevaron a su formación y determinar el ambiente tectónico generador.

Se planteó como objetivo del trabajo la determinación de ciertos elementos mayoritarios en rocas ígneas como parte de su caracterización. Esto requiere una validación del tratamiento de éste tipo de muestras.

La técnica de emisión atómica de plasma inducido por microondas (MIP OES) presenta muchas ventajas: es una técnica multielemental, económica y con límites de detección adecuados para el objetivo propuesto. Desde el reciente desarrollo de nuevos equipamientos con tecnologías avanzadas está siendo muy utilizada para las determinaciones de elementos mayoritarios en muestras geológicas.

Se realizó el tratamiento de las muestras mediante digestión ácida asistida por microondas utilizando 0,2 g de muestras de roca pulverizada, 3 mL de HNO₃, 3 mL de HF y 1 mL de HCl. Luego de este proceso se eliminaron los residuos de HF y se llevó a escala con HNO₃ 2 % (v/v), esta etapa es crítica para obtener una disolución compatible con la técnica MIP OES. Los elementos determinados fueron: Fe, K, Ti, Ba, Sr y Mn. Paralelamente se analizó un material de referencia certificado, proveniente de United States Geological Service (basalto BHVO-2). Los límites de detección estuvieron por lo menos 5 veces por debajo de los valores esperados en este tipo de rocas, por lo cual son adecuados, la precisión fue mejor que 5 % (RSD %) y la veracidad evaluada como recuperación sobre el valor certificado del material de referencia estuvo entre 90 y 115 %.

Los resultados indican que tanto el procedimiento de preparación de las muestras como la técnica propuesta pueden utilizarse para clasificación de rocas ígneas. Esto constituye una herramienta analítica disponible para realizar mapeos geológicos básicos, estudios petrogenéticos y de evolución tectónica así como para la prospección de recursos minerales.

DESARROLLO DE UN MÉTODO DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS ASISTIDO POR MICROONDAS PARA LA DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS QUÍMICOS POR ICP-MS APLICADO A LA CLASIFICACIÓN DE ROCAS ÍGNEAS

Cecilia Geisenblosen¹, Mariela Pistón² y Pedro Oyhançabal³

1. Dirección Nacional de Minería y Geología, Ministerio de Industria Energía y Minería.

2. Grupo de Análisis de Elementos Traza y Desarrollo de Estrategias Simples para Preparación de Muestras (GATPREM), Área Química Analítica, DEC, Facultad de Química, Universidad de la República.

3. Departamento de Geodinámica Interna, Instituto de Ciencias Geológicas, Facultad de Ciencias, Universidad de la República.

cecilia.geisenblosen@miem.gub.uy

Resumen

La técnica de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) es ampliamente utilizada para la determinación de elementos químicos en niveles traza y ultratrazas en muestras geológicas. Su capacidad multielemental, alta sensibilidad, amplio rango lineal, selectividad, precisión y rapidez la han convertido en una de las técnicas más utilizadas como herramienta para estudios de geoquímica. Cuando se utiliza ICP-MS con sistema de introducción de muestra en forma líquida, la etapa de preparación de muestra es crítica y compleja.

En este trabajo se validó el tratamiento de muestras de rocas ígneas mediante digestión asistida con microondas, lo cual supone un método rápido y seguro de preparación de muestras geológicas, y la determinación por ICP-MS de los elementos más utilizados en los diagramas de clasificación (REE, Sc, Ti, Rb, Y, Zr, Nb, Cs, Hf, Ta, Ir, Th, U), utilizando materiales de referencia certificados y muestras reales.

En base a los resultados obtenidos se concluye que el método validado es adecuado como herramienta de análisis para obtener datos confiables para la clasificación de rocas ígneas.

Geoquímica de elementos traza y ultratrazo y clasificación de diques del complejo Valle Chico- Uruguay

María Cecilia Geisenblosen^{1,2}, Pedro Oyhantçabal³ y Mariela Pistón⁴

1-Programa de Posgrados de la Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay.

2-Dirección Nacional de Minería y Geología, Ministerio de Industria, Energía y Minería, Montevideo, Uruguay;

3-Departamento de Geodinámica Interna, Instituto de Ciencias Geológicas, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay;

4-Grupo de Análisis de Elementos Trazo y Desarrollo de Estrategias Simples para Preparación de Muestras (GATPREM), Área Química Analítica, DEC, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

cecilia.geisenblosen@miem.gub.uy

El Macizo de Valle Chico es un complejo ígneo, localizado en el SE de Uruguay. Cubre aproximadamente 250 km² [1]. Si bien existen estudios de la composición geoquímica del mismo [1,2,3], aún quedan muchas zonas del complejo que no han sido caracterizadas.

En este trabajo se busca obtener información geoquímica de elementos traza y ultratrazo de diversos diques del complejo Valle Chico y realizar la clasificación mediante diagramas específicos. Para esto se seleccionaron 17 muestras, se realizó un desarrollo para la preparación de las muestras y posteriormente se validaron las determinaciones mediante espectrometría de masa con plasma acoplamiento inductivo (ICP-MS) para 34 elementos seleccionados.

Utilizando materiales de referencia certificados de matriz similar a las muestras de estudio (RGM-2 de USGS, OREAS 506 y OREAS 507) se evaluó la veracidad de las determinaciones obteniéndose valores de recuperación de entre 85 y 110 % para todos los elementos con una precisión mejor que 5 % (expresado como RSD).

El diagrama Nb/Y – Zr/Ti [4], (anexo), indica que las muestras estudiadas se distribuyen entre traquitas y riolitas, resultando litologías similares a las estudiadas en trabajos anteriores [1].

Los diagramas de discriminación tectónica de Pearce [5], confirman la teoría de que los diques estudiados corresponden a magmatismo de intraplaca (WPG) [2,1] coincidiendo con estudios anteriores en este complejo [1,2,3]. Este trabajo logra demostrar que estos análisis se pueden realizar en forma completa en Uruguay lo cual es de gran relevancia para el estudio de nuestros recursos.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Muzio, R., *International Geology Review*, 2002, 44, 352-369.

[2] Pirelli, H., *Revista de la Sociedad Uruguaya de Geología*, III., 1999, 6, 26-39.

[3] Lustrino, et al., *Lithos*, 2005, 82, 407-434.

[4] Pearce, J. A., In: *Trace Element Geochemistry of Volcanic Rocks: Applications for Massive Sulphide Exploration: Geological Association of Canada, Short Course Notes*, 1996, 12, 79-113.

[5] Pearce, et al. *Journal of Petrology*, 1984, 25, 956-983.

AGRADECIMIENTOS

PEDECIBA-Química

Isotope Geology Department- Gottingen University-Alemania