

**AVANCES EN ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON FUENTE DE  
PLASMA: ANÁLISIS SIMULTÁNEO DE ELEMENTOS MAYORES Y  
TRAZAS MEDIANTE Q-ICP-MS Y  
ANÁLISIS ISOTÓPICOS DE Sm-Nd MEDIANTE HR-MC-ICP-MS.  
APLICACIÓN EN ESTUDIOS GEOQUÍMICOS.**

**TESIS DOCTORAL**

**M<sup>a</sup> EUGENIA SÁNCHEZ LORDA**

**ABRIL, 2013**

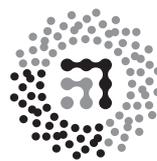
© Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU)  
- Euskal Herriko Unibertsitateko Argitalpen Zerbitzua (UPV/EHU)  
- University of the Basque Country Press (UPV/EHU)

ISBN: 978-84-9860-848-9

Nº Depósito Legal: BI-1050-2013



NAZIOARTEKO  
BIKAINASUN  
CAMPUSA  
CAMPUS DE  
EXCELENCIA  
INTERNACIONAL



ZTF-FCT  
Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Facultad de Ciencia y Tecnología

**AVANCES EN ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON FUENTE DE PLASMA:  
ANÁLISIS SIMULTÁNEO DE ELEMENTOS MAYORES Y  
TRAZAS MEDIANTE Q-ICP-MS Y  
ANÁLISIS DE ISÓTOPOS DE Sm-Nd MEDIANTE HR-MC-ICP-MS.  
APLICACIÓN EN ESTUDIOS GEOQUÍMICOS**

Memoria presentada por **M<sup>a</sup> EUGENIA SÁNCHEZ LORDA**  
para optar el título de Doctora en Ciencias Geológicas

Directores:

**Jose Ignacio Gil Ibarguchi**  
**Sonia García de Madinabeitia**

*“La abundancia es tranquila pero el hambre no descansa “*  
Proverbio Zulú



# AGRADECIMIENTOS

*Todos creemos que escribir una Tesis es difícil, pero la página que más nos cuesta escribir es la de agradecimientos. Es el momento en el que recuerdas el camino recorrido y no quieres dejar ninguna piedra encontrada sin nombrar.*

*En primer lugar quiero agradecer todo el esfuerzo y trabajo a los directores de este trabajo, José Ignacio Gil Ibarquchi y Sonia García de Madinabeitia. Nunca podré agradeceros todo lo que me habéis enseñado y enseñaréis, en todos los sentidos, en el trabajo y en la vida. Vosotros, siempre confiáis en mí más de lo que jamás he confiado yo misma. Es muy fácil trabajar todos los días con vosotros, porque lo ponéis fácil. Un GRACIAS en mayúsculas por todo. Una mención especial para Sonia, mi "compi", durante todo este tiempo te has transformado de compañera a amiga. Sin ti, esta locura no estaría tan bien.*

*Por otra parte no me gustaría olvidarme de los que han contribuido con su trabajo para que esto llegase a buen puerto. A Christian Pin, el capítulo de Sm/Nd nunca habría sido realidad si no llega a ser por él. Gracias por todas las horas de discusiones (por email o en persona) sobre fraccionación, sin tus indicaciones nunca lo habría conseguido.*

*En el capítulo de la Serie Negra, tengo que darle mi agradecimiento a Benito Ábalos y Fernando Sarrionandia, Manu Carracedo y Luis Eguituz. A todos ellos, por tomar la decisión de donde recoger y proporcionarme muestras y, sobre todo, por la interpretación de los datos y clarificar las conclusiones obtenidas. Además, en especial a Benito por toda la ayuda prestada en cualquier trámite administrativo y por las correcciones de última hora.*

*Durante todo este tiempo he necesitado mucha ayuda en muchos ámbitos de la vida universitaria, y siempre he tenido la colaboración de la gente de los Departamentos de Mineralogía y Petrología (Cayo, Raquel, Luis Ángel, Ainhoa Alonso, Mari Cruz, etc.) y del de Geodinámica (Néstor, Lidia, Julia, Txema, "las chicas de hidro",...).*

*Un apartado especial para la gente que ha pasado por el seminario de Metamórfica: Egoitz, Ainhoa Inza, Cristina y Aratz. Ha sido un placer compartir con vosotros esta parte de la vida, para solucionar problemas del trabajo, de la vida y sobre todo compartir todos los buenos momentos. Aratz, te debo una y espero devolvértela pronto.*

*En el día a día hay dos momentos necesarios, sin los cuales el trabajo habría sido un arduo camino: el café de la mañana y la comida con "Geophys". A Sonia, Pablo, Jota, Sangüesa, Aratz, Cristina, Idoia, Asier, Aritz, Rake, Néstor, Lidia, ... Qué sería de mí sin estos momentos, sin las conversaciones locas que nos hacen volver a la tierra desde nuestro planeta. Gracias a todos, sois una parte importante de mi vida.*

*Ya solo me queda agradecer a los que sin saberlo más han aportado a este trabajo, a la gente que te quiere hagas lo que hagas. A los que la palabra tesis les suena a chino mandarín. Gracias a mis pijos Hazterros, Santurtziarras y asturianos; a mis sabias glotonas; y a extelepí, soy feliz porque formáis parte de mi vida, no hace falta ni que os nombre, sabéis quienes sois. Siempre me apoyáis en todo lo que hago, aunque no entendáis lo que significa. Os quiero gentucilla!!!*

*He dejado para lo último lo más importante: mi familia. Sin vosotros no sería quien soy. A ama y aita, a mis hermanos y hermana, a mis sobrinos y sobrinas (espero que algún día seáis capaces de leer más allá de esta página), a Oskar, a Paloma, a Lidia, a Baratzu, a Cris, a Eider, a María y a Carlos. Me hacéis ser la persona más feliz del mundo, vosotros sabéis quien soy y con vuestro amor crezco y afronto la vida con una sonrisa. Os quiero mucho. Y a ti, Oscar, eres el pilar que aguanta todo, a ti sí que te he torturado con los malos y buenos días, con las explicaciones tortuosas de la evolución de la Tesis. Gracias cariño, te lo compensaré.*

*GRACIAS A TODOS*

---

## *Índice*

---

# Índice

<b>Índice</b>	<b>1</b>
<b>I. Introducción y objetivos</b>	<b>5</b>
I.1. Introducción	5
I.2. Objetivos	6
I.3. Estructura de la memoria	7
<b>II. Implementación de un nuevo método analítico para el análisis simultáneo de elementos mayores y trazas en matrices complejas mediante Q-ICP-MS</b>	<b>13</b>
II.1. Introducción	13
II.2. La espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)	15
II.2.1. El sistema de introducción de la muestra	17
II.2.2. La fuente de plasma (fuente de iones)	18
II.2.3. La interfase del ICP-MS	19
II.2.4. Sistema de focalización de iones	20
II.2.5. Analizador de masas-Espectrómetro de masas	21
II.2.6. Sistema de detección	22
II.2.7. Interferencias	22
II.2.8. Problemas asociados con el ICP	25
II.3. Instrumentación complementaria	26
II.4. Reactivos y materiales utilizados	26
II.5. Implementación del método: (I) Tratamiento de la muestra	27
II.5.1. Procedimiento utilizado: fusión alcalina + disolución	29
II.6. Implementación del método: (II) Análisis instrumental	32
II.6.1. Configuración del equipo	32
II.6.2. Modos de análisis instrumental	33
II.6.3. Rutina de trabajo	37
II.6.4. Corrección de la deriva	54
II.6.5. Límites de detección y de cuantificación del método	57
II.7. Validación del método	57
II.7.1. Incertidumbre de los resultados	57
II.7.2. Resultados	58
II.8. Adaptación de la técnica a los avances instrumentales	66
II.9. Conclusiones	67
<b>III. Implementación de un nuevo método de análisis de isótopos de Sm y Nd (<math>^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}</math> y <math>^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}</math>)</b>	<b>71</b>
III.1. Introducción	71
III.1.1. Principios teóricos básicos	71
III.1.2. El sistema isotópico Sm-Nd	74
III.2. Espectrometría de masas de alta resolución con multicolección (MC-ICP-MS)	77
III.2.1. El sistema de introducción de la muestra	78
III.2.2. Antorcha	80
III.2.3. La interfase del MC-ICP-MS	80
III.2.4. Sistema de focalización de iones	81
III.2.5. Espectrómetro de masas de sector magnético	81
III.2.6. Sistema de detección	82
III.2.7. Problemas asociados con el ICP	82
III.3. Contaminación.	83

III.4. Preparación de muestras, reactivos y limpieza. _____	83
III.4.1. Reactivos _____	83
III.4.2. Materiales _____	84
III.4.3. Preparación de las muestras _____	85
III.4.4. Procedimiento de ID-TIMS _____	89
III.5. Análisis instrumental _____	89
III.5.1. Capacidades y limitaciones del MC-ICP-MS _____	89
III.5.2. Procedimiento instrumental _____	91
III.6. Corrección de la fraccionación de masas _____	93
III.6.1. Cálculo de las relaciones isotópicas $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ y $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ _____	97
III.6.2. Cálculo de la relación isotópica $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ _____	98
III.7. Resultados y discusión _____	98
III.7.1. Determinación de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ en ausencia de Sm _____	98
III.7.2. Evaluación de la corrección de la interferencia del Sm _____	99
III.7.3. Medida de relaciones isotópicas $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ y $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ en muestras geológicas _____	100
III.8. Comparación con el método convencional ID-TIMS _____	104
III.9. Resumen y Conclusiones _____	106
<b>V. Geoquímica de las metabasitas del Ediacárico (Serie Negra) de la Zona de Ossa-Morena (SW Iberia)</b> _____	<b>111</b>
IV.1. Introducción _____	111
IV.2. Contexto geológico _____	112
IV.2.1. Geología regional _____	112
IV.2.2. Trabajos geoquímicos previos _____	115
IV.3. Anfibolitas de la Serie Negra y unidades correlacionadas _____	116
IV.3.1. Serie Negra _____	116
IV.3.2. Anfibolitas de la Serie Negra de la zona central de Ossa-Morena _____	118
IV.3.3. Anfibolitas del norte de Ossa-Morena _____	119
IV.3.4. Muestras de metabasitas estudiadas _____	124
IV.4. Geoquímica Elemental y Geoquímica Isotópica del Nd _____	124
IV.4.1. Métodos _____	124
IV.4.2. Resultados _____	125
IV.5. Discusión _____	130
IV.5.1. Características de la fuente _____	130
IV.5.2. Ambiente geodinámico del magmatismo Ediacárico _____	133
IV.6. Conclusiones _____	139
<b>Bibliografía</b> _____	<b>143</b>
<b>Anexo I</b> _____	<b>161</b>
<b>Anexo II</b> _____	<b>189</b>
Concomitant measurement of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios without isotope dilution in geological samples_	189
Simultaneous determination of major to ultratrace elements in geological samples by fusion-dissolution and inductively coupled plasma mass spectrometry techniques. _____	199
African/Amazonian Proterozoic correlations of Iberia: A detrital zircon U-Pb study of early Cambrian conglomerates from the Sierra de la Demanda (northern Spain) _____	213

---

*Capítulo I:*

*Introducción y objetivos*

---

# I. Introducción y objetivos

## I.1. Introducción

La consideración de la geoquímica como ciencia es muy reciente, el químico Christian Friedrich Schöbein (Universidad de Basel, Suiza, 1799-1868) utilizó por primera vez en 1838 el término de "geoquímica". A principios del siglo XX los petrólogos de origen escandinavo V.M. Goldschmidt (1888-1947) y P.E. Eskola (1883-1964), llevaron a cabo estudios pioneros en este campo y establecieron los principios que rigen los cambios que tienen lugar en las reacciones metamórficas. Durante la segunda mitad del siglo XX creció y se desarrolló el enfoque cuantitativo en las Ciencias de la Tierra, produciendo grandes avances en el entendimiento de nuestro planeta. Durante los últimos 60 años la contribución de la geoquímica a este avance ha sido enorme.

White (2012) definió la geoquímica como la utilización de las herramientas químicas para solventar problemas geológicos, es decir, el uso de la química para entender la Tierra y cómo funciona. Por lo tanto, se trata de la ciencia que estudia la composición química de la Tierra; la distribución y abundancia de los elementos químicos, incluyendo isótopos, en minerales, rocas, suelos, agua y atmósfera; así como las causas de la distribución de estos elementos en la naturaleza en base a las propiedades de sus átomos e iones.

La geoquímica es una herramienta muy útil, gracias a ella, se puede cuantificar la escala de tiempo geológico, determinar la profundidad y temperatura de las cámaras magmáticas, caracterizar las plumas magmáticas, reconocer si los sedimentos han sido subducidos en el manto, también, nos permite saber las temperaturas y presiones a las que se formaron diferentes tipos de rocas ígneas y metamórficas, y con esta información, por ejemplo, determinar los saltos de fallas en sistemas de fallas antiguos. Además, mediante la geoquímica también podemos saber cuánto y a qué velocidad se formaron los cinturones montañosos, o a qué velocidad se erosionan. Sin olvidar que, a través de esta ciencia, podemos estudiar cómo y cuándo se formó la corteza terrestre, cuándo se formó la atmósfera y cuál ha sido su desarrollo. Por otra parte, podemos investigar las corrientes de convección mantélicas. La geoquímica es parte fundamental de las ciencias del medio ambiente. Para abordar preocupaciones ambientales actuales, como la lluvia ácida, el agujero en la capa de ozono, el efecto invernadero, el calentamiento global o la contaminación en agua y suelo, se requiere de conocimientos de geoquímica. Del mismo modo, la formación de la mayoría de los recursos de fuentes no renovables, tales como menas metálicas y derivados del petróleo, es controlada por procesos geoquímicos. Cada vez es más necesaria la utilización de enfoques geoquímicos para la localización de nuevos yacimientos de estos recursos.

El desarrollo de la geoquímica está totalmente ligado al avance en la tecnología. La tecnología actual proporciona herramientas geoquímicas que permiten estudiar la Tierra de formas que los pioneros en el campo no podrían haber imaginado. Técnicas analíticas como la fluorescencia de Rayos X, la espectrometría con fuente de plasma acoplado inductivamente y la ablación laser permiten realizar análisis en pocos minutos que podrían llevar días usando técnicas "clásicas". Todo esto con una precisión y exactitud que no era viable hace un par de décadas. En los últimos años, y con el fin de lograr una mayor sensibilidad, rapidez en la obtención de los resultados, exactitud y precisión se han desarrollado nuevos instrumentos y técnicas analíticas, se han puesto a punto nuevos protocolos de preparación de muestras, nuevos materiales de laboratorio, disminución de los niveles de contaminación, etc. Todos estos avances ayudarán a comprender mejor la Tierra y su entorno cósmico. Los avances en la tecnología instrumental durante los últimos años, en combinación con las inquietudes de los investigadores, en particular, las de los geólogos abren un amplio abanico de posibilidades en el campo de la geoquímica elemental e isotópica.

La Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo o acoplado inductivamente (ICP-MS) es una técnica analítica instrumental que se ha convertido en una herramienta de gran valor en los modernos laboratorios analíticos. En sus comienzos, a finales de los 80, la técnica de ICP-MS empezó utilizándose en los laboratorios dedicados al análisis de aguas y en aquellos centrados en la contaminación medioambiental. Hoy en día, su uso se ha extendido a todas las ciencias. Como en todas las nuevas técnicas, su desarrollo ha sido vertiginoso, apareciendo con las nuevas generaciones de equipos, alternativas importantes tanto en lo referente a la propia instrumentación como a los sistemas de aporte de muestra.

El presente trabajo se ha centrado en el estudio de unos elementos muy concretos cuyo análisis por las técnicas hasta ahora establecidas, y en los niveles de concentración requeridos en los materiales geológicos, presentaba reconocidas dificultades, bien por la necesidad de preparaciones especiales debido a la complejidad de la muestra, por los problemas de interferencias (ej., óxidos, dobles cargas,...), o bien porque los elementos de interés se encuentran en concentraciones cercanas al límite de detección.

Por otra parte, se buscó la aplicación de la metodología puesta a punto a la resolución de un problema geológico concreto seleccionando para ello un tipo de rocas poco conocidas previamente desde el punto de vista geoquímico de la denominada Zona de Ossa-Morena. La Zona Ossa-Morena, situada al SW del Macizo Ibérico, se caracteriza por la existencia de un zócalo pre-Varisco, en el que abundan rocas ígneas y metamórficas, sobre el que se depositó una cobertera sedimentaria paleozoica. La estructura y los rasgos geológicos de la Zona Ossa-Morena son el resultado de la superposición de dos ciclos orogénicos bien establecidos, uno de edad Proterozoico terminal, el ciclo Cadomiense, y otro de edad Devono-Carbonífero, el ciclo Varisco (Eguíluz et al., 2000). En varias localidades se observa que la posición estratigráfica de las rocas neoproterozoicas bajo rocas sedimentarias del Cámbrico es coherente con las dataciones radiométricas que indican para las primeras una edad superior a 542 Ma y menor de 640 Ma (Neoproterozoico, esencialmente Ediacárico; Liñán et al., 2002; Valladares et al., 2002). A pesar de que dichas rocas exhiben una variación litológica considerable, al conjunto de ellas se le considera como la "Serie Negra" (Alía, 1963). Se muestrearon varias unidades de metabasitas en la Serie Negra cuyos espesores varían desde el centímetro al hectómetro con continuidad lateral métrica a kilométrica y relaciones estructurales originales desde paralelas a la estratificación a intrusivas, grado metamórfico de metatobas pizarrosas a anfibolitas de alto grado (eclogitas retrogradadas), asociaciones mineralógicas variables y composiciones de intermedias a ultramáficas. El enfoque de este estudio ha sido el de establecer las características geoquímicas de las metabasitas s.l. de la Serie Negra con el fin de profundizar en las características de su contexto geodinámico original.

## ***1.2. Objetivos***

Los objetivos principales del presente estudio han sido la implementación de nuevos métodos de análisis geoquímicos elementales e isotópicos, con buena precisión y exactitud, y una mayor rapidez en la obtención de resultados que la posible utilizando las técnicas existentes previamente. Concretamente, nos hemos centrado en: (i) el análisis simultáneo de elementos mayores y trazas a partir de una única preparación de la muestra mediante espectrometría de masas cuadrupolar (Q-ICP-MS), y (ii) el análisis de isótopos de Sm y Nd sin trazador isotópico mediante espectrometría de masas de alta resolución y multicolección (MC-ICP-MS).

Por otro lado, se ha efectuado la aplicación de estas técnicas analíticas a muestras específicas de la Zona Ossa-Morena (Macizo Ibérico) a fin de resolver diferentes problemas geológicos planteados.

---

Para la consecución de los objetivos generales aquí planteados se ha seguido el siguiente plan de trabajo:

- Puesta a punto de la metodología para el análisis de elementos mayores y trazas en una única preparación mediante Q-ICP-MS.
- Implementación de un nuevo método de análisis de isótopos de Sm y Nd en una misma disolución mediante MC-ICP-MS
- Recogida de muestras de la Serie Negra en la Zona Ossa-Morena. Las muestras se han elegido de forma que cumplieran lo más fielmente la condición de representatividad.
- Obtención de resultados y tratamiento de los mismos.
- Elaboración de la memoria.

Este planteamiento implica la resolución de una serie de cuestiones básicas, imprescindibles, que deben resolverse para cada una de las rutinas analíticas implementadas entre las que destacan:

- Establecimiento de protocolos de preparación de las muestras que garanticen la correcta cuantificación posterior, tanto para la determinación de la composición elemental como en la medida de las relaciones isotópicas de Sm-Nd.
- Optimización instrumental del equipamiento utilizado a fin de hacer posible el análisis posterior de muestras problema con una fiabilidad adecuada.
- Validación de los protocolos establecidos mediante el análisis repetido de muestras de composición conocida.
- Aplicación de las nuevas rutinas analíticas a las muestras problema.

Tal y como se ha expuesto anteriormente, en la realización de esta Tesis se plantea la implementación de dos rutinas diferentes, complementarias en cuanto a los resultados, aunque totalmente independientes tanto en la realización de la respectiva puesta a punto como en la ejecución. Es por ello que, los objetivos concretos de cada uno de los métodos implementados serán descritos más ampliamente y por separado en el capítulo correspondiente.

### ***1.3. Estructura de la memoria***

A lo largo de los siguientes apartados se expondrán en primer lugar los pasos dados para la resolución de los problemas analíticos relacionados con el tratamiento de las muestras y los parámetros instrumentales. Posteriormente se presentarán los resultados de la validación del método puesto a punto mediante su aplicación al análisis de una serie de materiales de referencia internacionales. Y por último, la aplicación de estos nuevos métodos a las rocas de la Serie Negra.

El trabajo realizado durante esta Tesis se organiza en la presente memoria a través de los siguientes capítulos:

**Capítulo I:** En el que se introducen los principales planteamientos y cuestiones de la Tesis.

**Capítulo II:** Se plantean las limitaciones existentes en relación con los análisis de elementos mayores y trazas en materiales geológicos, y se describe técnica analítica alternativa de medida puesta a punto.

**Capítulo III:** Se especifican los pasos seguidos en la implementación de un nuevo método de análisis de isótopos de Sm y Nd.

**Capítulo IV:** Se detallan los resultados geoquímicos obtenidos para la metabasitas del Ediacárico en la Zona de Ossa-Morena.

Además de esto, al final de la memoria se incluyen las referencias bibliográficas utilizadas y un anexo en el que se presentan en diferentes Tablas todos los datos obtenidos a lo largo de este trabajo.

El conjunto de los resultados obtenidos en cada capítulo ha sido objeto de publicación en forma de artículos en diferentes revistas científicas. El capítulo II corresponde a la publicación en "Analytica Chimica Acta" del trabajo "Simultaneous determination of major to ultratrace elements in geological samples by fusion-dissolution and inductively coupled plasma mass spectrometry techniques". El capítulo III corresponde a la publicación en la revista "International Journal of Mass Spectrometry" del trabajo "Concomitant measurement of  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  and  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  ratios without isotope dilution in geological samples: an assessment of MC-ICP-MS capabilities". El correspondiente al último capítulo está enviado a la revista "International Journal of Earth Sciences" y lleva por título "Geochemistry and paleotectonic setting of Ediacaran-Early Cambrian metabasites of the Ossa-Morena Zone (SW Iberia)". Indirectamente, y gracias al trabajo efectuado para la puesta a punto de la metodología de análisis mediante ICP-MS, se ha contribuido a la realización de otro estudio, en este caso utilizando una fuente de ablación láser para la introducción de la muestra, cuyos resultados se reflejan en la publicación de Ábalos et al. (2012) referenciada a continuación.

#### Publicaciones

Artículos en revistas incluidas en el SCI (Science Citation Index, en el Anexo)

**Sánchez-Lorda, ME;** García de Madinabeitia, S; Pin, C; Gil Iburguchi, JI (2013) Concomitant measurement of  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  and  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  ratios without isotope dilution in geological samples: An assessment of MC-ICP-MS capabilities. *International Journal of Mass Spectrometry*, Volume 333, 1 January 2013, Pages 34–43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2012.08.038>.

García de Madinabeitia, S; **Sánchez Lorda, ME;** Iburguchi JI. (2008) Simultaneous determination of major to ultratrace elements in geological samples by fusion-dissolution and inductively coupled plasma mass spectrometry techniques. *Analytica Chimica Acta*. 2008 Sep 12;625(2):117-30. doi: 10.1016/j.aca.2008.07.024.

Ábalos, B, Gil Iburguchi, JI, **Sánchez-Lorda, ME,** Paquette, JL. (2012) African/Amazonian Proterozoic correlations of Iberia: A detrital zircon U-Pb study of early Cambrian conglomerates from the Sierra de la Demanda (northern Spain). *Tectonics*. Volume 31, TC3003, doi:10.1029/2011TC003041.

Proceedings y Actas de Congresos (más de 3 páginas)

Ábalos B, Alonso N, Berrocal T, Furundarena A, Gorospe I, Martínez-Escauriza G, Matxain I. **Sánchez-Lorda ME** (2003) Análisis estructural de los surcos periféricos del diapiro de Murguía (Alava, Cuenca Vasco Cantábrica). *Geogaceta*, 34, 7-10.

**Sánchez Lorda ME**, García de Madinabeitia S, Gil Iburguchi (2007) Análisis simultáneo de elementos mayores y trazas en matrices geológicas complejas mediante ICP-MS: optimización del uso de la celda de colisión. XV Semana – VI Congreso Ibérico de Geoquímica, Vila Real, Portugal, DVD-ROM (ISBN: 978-972-669-805-0), 246-249.

García de Madinabeitia S, **Sánchez Lorda ME**, Gil Iburguchi (2007) Optimización del análisis de matrices complejas mediante ICP-MS: aplicación a la determinación simultánea de elementos mayores y traza en muestras geológicas y medioambientales. XV Semana – VI Congreso Ibérico de Geoquímica, Vila Real, Portugal, DVD-ROM (ISBN: 978-972-669-805-0), 250-253.

**Sánchez Lorda ME**, García de Madinabeitia S, Pin C, Gil Iburguchi JI, Tobillas C (2011) Análisis simultáneo de  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  y  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  mediante MC-ICP-MS. Una alternativa al análisis mediante ID-TIMS. XVII Semana - VIII Congreso Ibérico de Geoquímica, Castelo Branco, Portugal, DVD-ROM (ISBN: 978-989-8196-16-3), 6 pp.

#### Resúmenes y comunicaciones a Congresos (menos de 3 páginas)

**Sánchez Lorda ME**, García de Madinabeitia S, Gil Iburguchi JI (2006) Análisis simultáneo de elementos mayores trazas en matrices geológicas mediante Q-ICPMS: optimización de la celda de colisión. III Reunión de la Sociedad española de Espectrometría de Masas, Oviedo.

García de Madinabeitia S, **Sánchez Lorda ME**, Gil Iburguchi JI (2006) Minimización y corrección de problemas en el análisis de matrices complejas por Q-ICPMS: aplicación a la determinación simultánea de elementos mayores y trazas en muestras geológicas y medioambientales. III Reunión de la Sociedad española de Espectrometría de Masas, Oviedo.

**Sánchez Lorda ME**, García de Madinabeitia S, Gil Iburguchi JI (2007) Análisis simultáneo de elementos mayores y trazas en matrices geológicas complejas mediante ICP-MS: optimización del uso de la celda de colisión. XV Semana – VI Congreso Ibérico de Geoquímica, Vila Real, Portugal.

García de Madinabeitia S, **Sánchez Lorda ME**, Gil Iburguchi JI (2007) Optimización del análisis de matrices complejas mediante ICP-MS: aplicación a la determinación simultánea de elementos mayores y traza en muestras geológicas y medioambientales. XV Semana – VI Congreso Ibérico de Geoquímica, Vila Real, Portugal.

García de Madinabeitia S., **Sánchez Lorda M.E**, Tobillas C, Gil Iburguchi J.I., Irigoien X., Fraile I., Santos M (2008) Microanálisis de otolitos mediante LA-ICP-MS: puesta a punto y aplicación del método en túnidos y anchoa. Libro de Resúmenes de I Workshop Nacional en Ablación Láser. Oviedo.

García de Madinabeitia S, **Sánchez Lorda ME**, Roda Robles E, Pesquera Pérez A, Gil Iburguchi JI (2012) Caracterización in situ de fosfatos (apatito, triplita-zwiesselita) mediante Ablación láser e ICP-MS. Macla 16, 184-185, SEM-SEA 2012, Bilbao.

García de Madinabeitia S, Roda Robles E, Pesquera Pérez A, **Sánchez Lorda ME**, Gil Iburguchi JI (2013) Characterization of complex Fe-Md phosphates by LA-ICP-MS methods. Goldschmidt Conference, Florencia, Italia.

---

*Capítulo II:*

*Implementación de un nuevo método analítico para el análisis simultáneo de elementos mayores y trazas en matrices complejas mediante Q-ICP-MS*

---

---

## II. Implementación de un nuevo método analítico para el análisis simultáneo de elementos mayores y trazas en matrices complejas mediante Q-ICP-MS

### II.1. Introducción

El interés por conocer las características químicas de las sustancias inorgánicas, en particular rocas, vidrios, minerales y la fase fluida, en los sistemas naturales y sintéticos, ha llevado a lo largo de los años a muchos científicos a especializarse en una disciplina conocida como Geoquímica. Para llevar a cabo los estudios de Geoquímica, los analistas utilizan diferentes métodos de análisis. Estos métodos han evolucionado y siguen haciéndolo a medida que se desarrollan nuevos equipos y tecnologías permitiendo a los investigadores la realización cada vez más rápida y eficiente de los análisis propiamente dichos, la determinación de un mayor número de elementos, y una mejora en los límites de detección de las diferentes técnicas utilizadas.

Para un análisis completo de materiales geológicos, entendiéndose por tal la caracterización exhaustiva incluyendo elementos mayores y trazas, se utiliza por lo general más de un tipo de técnica analítica de forma combinada, ej., espectrometría de emisión atómica y espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES, ICP-MS), espectrometría por fluorescencia de rayos-X (XRF) y activación neutrónica instrumental (INAA), etc. (Panteeva et al., 2003).

La técnica de INAA fue muy utilizada en los años 70 y 80 para la determinación de los elementos en menores concentraciones, especialmente las tierras raras (REE). Se trata de un método relativamente costoso, en la medida que requiere disponer de un reactor adecuado, y más bien lento debido a los largos tiempos de 'enfriamiento' previos a las medidas de las concentraciones elementales.

La espectrometría por fluorescencia de rayos-X (XRF) es un método no destructivo y versátil pues permite analizar elementos mayores y una gran cantidad de trazas. Sin embargo, se necesita disponer de una cantidad de muestra elevada (varios g), se requiere una doble preparación de la muestra según se trate de analizar elementos mayores o traza y, para la determinación de elementos por debajo de 1 ppm, es aconsejable la preconcentración de los elementos traza antes del análisis.

La espectrometría de emisión o espectrofotometría con fuente de plasma (ICP-AES) ofrece ventajas e inconvenientes similares a las de la fluorescencia de rayos-X, siendo en muchos laboratorios la técnica más utilizada para el análisis de los elementos mayores y algunos traza con rapidez y fiabilidad. En este caso para el análisis de elementos en concentraciones muy reducidas (< 1 ppm) también es conveniente efectuar una separación cromatográfica mediante intercambio iónico, lo que implica mayor cantidad de muestra (1-5 g) y empleo de tiempo para mejorar los límites de detección y superar los problemas de interferencias. Debido a sus bajos límites de detección no se considera una técnica válida para el análisis de trazas y ultratrazas, elementos, muchos de ellos, de gran interés geoquímico.

La espectrometría de masas con fuente de plasma (ICP-MS) es una técnica de análisis multielemental con alta sensibilidad y rapidez que permite cuantificar concentraciones a lo largo de un rango mínimo de 5 órdenes de magnitud, esto es, desde unos pocos ppt a muchos ppm. Por tanto, esta técnica permite analizar, en principio, un gran número de elementos a partir de una pequeña cantidad de muestra (<< 1 g) y en un breve espacio de tiempo: teóricamente hasta 70 elementos o más en 2 ml de muestra y menos de 2 min.

Sin embargo, las muestras de materiales geológicos generan matrices analíticas muy complejas lo que da lugar a diversos problemas de interferencias como resultado de la formación de compuestos poliatómicos, iones doblemente cargados y efecto matriz (Vaugan y Horlick, 1986; Jarvis y Jarvis, 1992). Es decir, que en la práctica resulta muy difícil analizar mediante ICP-MS los dichos 70 elementos en 2 ml de solución de una muestra geológica.

Por lo tanto, un análisis completo de materiales geológicos con vistas a estudios geoquímicos, metalogenéticos,... implica generalmente el uso de diferentes técnicas instrumentales y, como consecuencia de esto, varios procedimientos de preparación de la muestra. Tradicionalmente se ha utilizado el ICP-AES o la XRF para medir los llamados elementos mayoritarios en las Ciencias de la Tierra (ej., Si, Al, Fe, Ca,...), los cuales aparecen en concentraciones en el rango de % en peso, mientras que el ICP-MS se ha venido empleando para medir los elementos traza y ultratrazo, como las tierras raras (REE, *Rare Earth Elements*) y elementos de alto potencial iónico (HFSE, *High Field Strength Elements*), que se encuentran en proporciones de mg l<sup>-1</sup> o menores.

Desde el lanzamiento del primer ICP-MS cuadrupolar en 1983, la tecnología se ha desarrollado para producir instrumentos analíticos cada vez más compactos y sensibles. En los últimos años, el perfeccionamiento de los espectrómetros se ha dirigido en buena medida a lograr mejoras que permitiesen tanto: (i) el análisis de matrices complejas con vistas a su aplicación, por ejemplo en estudios medioambientales (aguas residuales, lodos, etc.) y de bio-medicina (sangre, linfa, etc.), como (ii) la obtención de mejores límites de detección para su utilización en la industria de la microelectrónica.

La llegada en los años 1990 de la tecnología de la celda de colisión (CCT) y/o reacción (DRC) permitió la eliminación de muchas interferencias isobáricas (Beres et al., 2004; 2005). Estos dispositivos constituyen sistemas especialmente diseñados para la minimización de las interferencias, posibilitando la determinación de elementos con interferentes importantes, bien sea debidos al propio plasma de argón (ej., interferencia del <sup>56</sup>ArO en la masa <sup>56</sup>Fe) o a la matriz de la muestra (ej., <sup>59</sup>CaOH en la masa <sup>59</sup>Co). Paralelamente, la investigación y desarrollo en las técnicas de introducción de la muestra, particularmente en los diseños y construcción de los conos Skimmer, ha incrementado capacidad de trabajo de los sistemas ICP-MS cuadrupolares con muestras con alto contenido en sólidos disueltos (TDS, *Total Dissolved Solids*), reduciendo de este modo la deriva experimental relacionada con la matriz.

Estos avances, obviamente, son también susceptibles de ser aplicados al caso del análisis de las muestras geológicas. No obstante, para lograr un resultado satisfactorio en este tipo de análisis no es suficiente con disponer de un equipo de ICP-MS de última generación que incluya los avances tecnológicos mencionados. El análisis de los materiales geológicos habituales implica necesariamente la puesta en disolución de los mismos. El proceso de disolución es una parte fundamental del análisis de rocas y materiales análogos ya que condiciona notablemente las estrategias instrumentales necesarias para obtener buenos resultados. De manera general, suele emplearse la disolución mediante ataque ácido o la fusión alcalina (Coedo y Dorado, 1995).

El ataque ácido es lento, presenta problemas de riesgos por la manipulación de ácidos, en particular HF y HClO<sub>4</sub> y, en modo rutinario, no garantiza la disolución de los componentes más refractarios (ej., turmalina, circón, etc. mineral este último por ejemplo rico en tierras raras y elementos de alto potencial iónico; Brenner et al., 1999; Robinson et al., 1998). La fusión alcalina, a su vez, puede dar lugar a la formación de matrices sumamente complejas para el análisis mediante ICP-MS (Beres et al., 2004).

Así pues, la elección del procedimiento más conveniente para la disolución de la muestra, junto con la multiplicidad de técnicas o equipos instrumentales necesarios para llevar a cabo el análisis (XRF + ICP-MS, ICP-AES + ICP-MS,...), constituyen dos problemas cuya resolución posee un gran interés para las investigaciones en Ciencias de La Tierra y disciplinas relacionadas.

Previamente a nuestro trabajo, el problema del análisis de elementos con diferentes rangos de concentración en muestras geológicas mediante ICP-MS había sido ya abordado de forma específica por diversos autores, incluyendo alguno de los fabricantes de equipos en colaboración con diferentes grupos de investigación (Wray et al., 2006; Wills et al., 2008). Sin embargo, y aunque en dichos trabajos sí se lograron optimizar el empleo de la celda de colisión y otros parámetros instrumentales, los resultados distaban de ser plenamente satisfactorios lo cual, como se expondrá más adelante, se habría debido fundamentalmente a la inadecuación de los métodos de calibración y de tratamiento de la muestra utilizados por dichos autores, entre otros aspectos que se expondrán en los apartados siguientes.

## ***II.2. La espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)***

El acoplamiento de una fuente de plasma de arco a un espectrómetro de masas fue descrito por primera vez en 1974 (Gray, 1974). Sin embargo, Gray et al. (1975) advirtieron que el uso de un plasma de este tipo era una fuente con limitaciones. El sustituto lógico de esta fuente de iones era la fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP) que, en esa época, tenía buena aceptación en laboratorios de investigación donde se utilizaba como fuente de ionización en espectroscopia de emisión atómica (AES). El acoplamiento de una fuente tipo ICP con un espectrómetro de masas cuadrupolar (Q-ICP-MS o simplemente ICP-MS) fue descrito por primera vez en 1980 y se debió a una colaboración entre Gray y el laboratorio de Ames, EE.UU. (Houk et al., 1980). El diseño básico no ha sufrido grandes cambios a lo largo de este tiempo, pero las mejoras en los límites de detección, en el rango dinámico lineal y robustez del detector, además de su rapidez en los análisis y su alto grado de sensibilidad han hecho que la espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente de tipo cuadrupolar o convencional sea posiblemente la técnica de análisis elemental más versátil y más empleada en la actualidad, especialmente en el análisis de elementos traza y ultratrazas (ppb, ppt; Douglas y Houk, 1985; Houk y Thompson, 1988). Constituye la herramienta analítica más relevante de muchos profesionales de las Ciencias Químicas, Ciencias de la Tierra y Ciencias del Medio Ambiente, entre otras disciplinas.

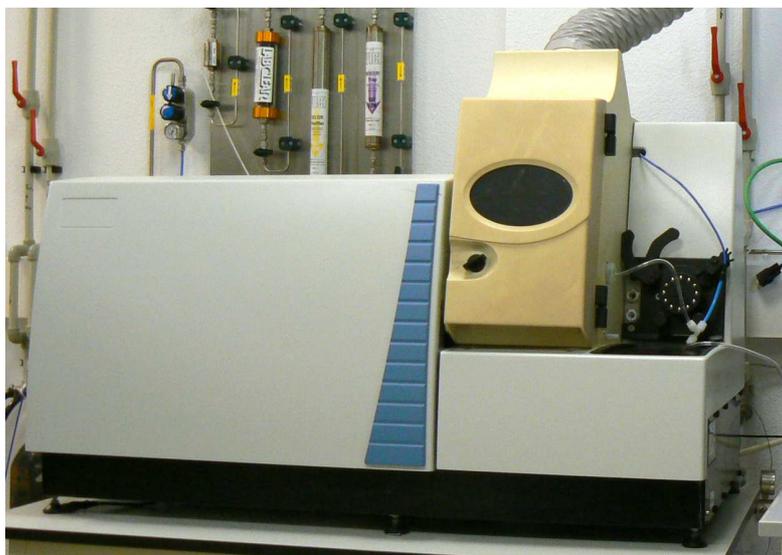
En 1989 aparecieron los equipos denominados de alta resolución o de sector magnético (HR-ICP-MS o SF-ICP-MS; Bradshaw et al., 1989; Morita et al., 1989) que incorporaban un sistema de discriminación de masas mediante sector magnético en vez del tradicional cuadrupolo, lo que permitía mejorar sensiblemente los límites de detección ( $\text{pg l}^{-1}$ ) y, con ello, las posibilidades de medida de relaciones isotópicas y de cuantificación de la técnica. Por último, en 1992 (Walder y Freedman, 1992) se dotó a los equipos de alta resolución con sistemas de detección múltiple o multicolección similares a los utilizados previamente en la espectrometría de masas con fuente de ionización térmica (TIMS). Se trataba de los equipos denominados comúnmente tipo MC-ICP-MS que ampliaban aún más las posibilidades analíticas de la espectrometría de masas con fuente de plasma.

En resumen, la espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente suministra información sobre las relaciones isotópicas de los elementos en las muestras y la composición cualitativa y cuantitativa de analitos en muestras complejas. Se utiliza para identificar los diferentes elementos químicos que forman un compuesto y su concentración, las ratios entre los diferentes isótopos de los elementos de interés o incluso para

determinar la concentración isotópica de diferentes elementos en un mismo compuesto mediante el pertinente uso de los trazadores isotópicos o spikes adecuados. En efecto, una de las características más importantes de un espectrómetro de masas con fuente de plasma es la capacidad para discriminar masas isotópicas. La importancia de este hecho se comprende fácilmente si consideramos que aproximadamente el 70 % de los elementos de la tabla periódica tienen varios isótopos. Por otra parte, los métodos de ICP-MS ofrecen una precisión elevada y bajos límites de cuantificación permitiendo analizar la mayoría de los elementos e isótopos de la tabla periódica de manera rápida y simultánea en rangos de concentraciones amplios gracias al elevado rango dinámico lineal de la mayoría de los sistemas de detección. Cabe señalar por último, que los equipos de espectrometría de masas con fuente de plasma no solo se utilizan para el análisis de muestras en solución. En efecto, mediante el acoplamiento de los sistemas de ablación láser (LA), en los últimos años se ha producido una verdadera revolución en el campo del microanálisis elemental e isotópico de muestras sólidas de todo tipo como lo demuestra la abundancia de trabajos que se publican actualmente utilizando datos obtenidos mediante la técnica conjunta de LA-ICP-MS.

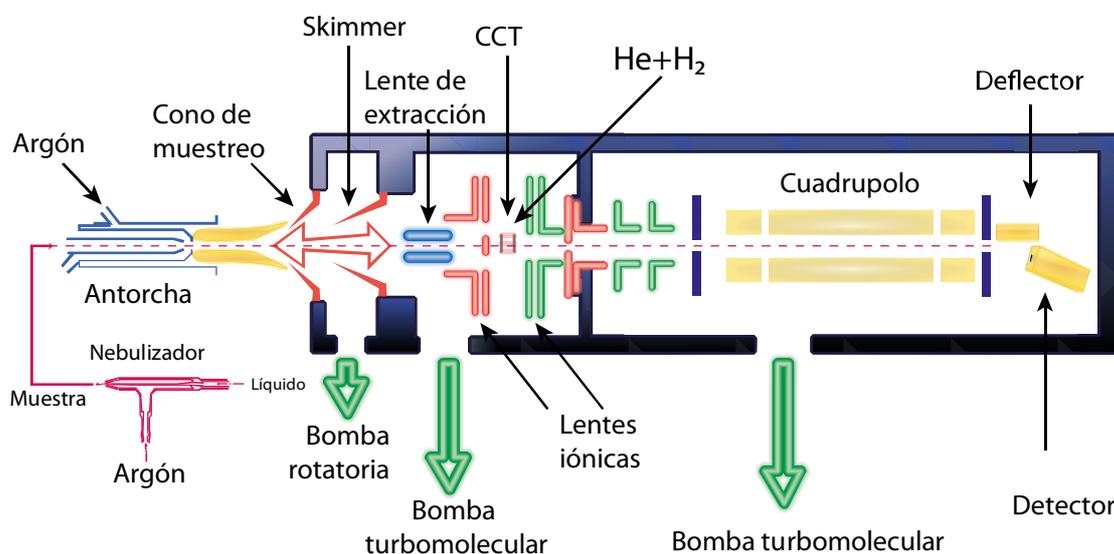
### El espectrómetro Q-ICP-MS XSeries 2

Para la puesta a punto y desarrollo de la metodología de análisis simultáneo de elementos mayores y traza en muestras geológicas se ha utilizado un equipo de tipo Q-ICP-MS XSeries 2 (inicialmente X7 actualizado a Xseries 2) de Thermo Scientific (Foto II.1). El equipo pertenece a la Unidad de de Geocronología y Geoquímica Isotópica de los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la Universidad del País Vasco UPV/EHU. El espectrómetro está instalado en un laboratorio dotado de climatización y presurización con aire filtrado (prefiltros y filtros terminales HEPA) y está equipado con una unidad de alimentación ininterrumpida (SAI), así como con una bomba de vacío adicional que permite mejorar, en caso necesario, las condiciones de vacío en la cámara de expansión del equipo. En los siguientes apartados se describen de forma resumida las características más importantes de este equipo, comentándose en particular los aspectos de mayor relevancia para la puesta a punto y desarrollo del método objeto del presente estudio.



**Foto II.1.** Espectrómetro de masas Thermo X7 actualizado a XSeries 2 del Servicio General de Geocronología y Geoquímica Isotópica de la UPV/EHU utilizado en los experimentos

La Figura II.1 muestra un esquema general del equipo y en los apartados siguientes se describen de manera específica los principales componentes.



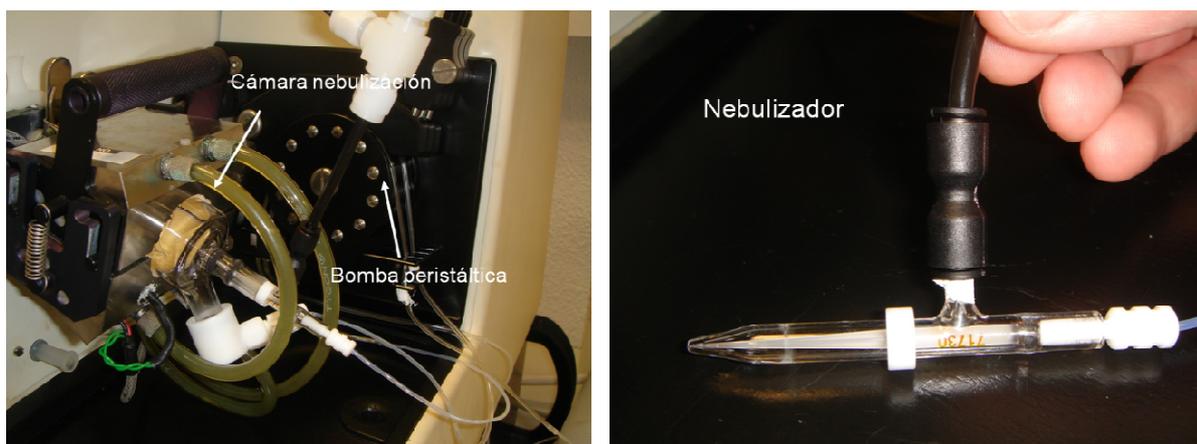
**Figura II.1.** Esquema del equipo ICP-MS XSeries 2 dotado de celda de colisión utilizado en el estudio.

### II.2.1. El sistema de introducción de la muestra

El área de introducción de la muestra ha sido denominada en ocasiones el “talón de Aquiles” del ICP-MS. Esto se debe a que se considera la parte más “débil” del instrumento ya que solo el 1-2 % del analito contenido en la muestra del aerosol generado por el sistema de introducción alcanza el plasma. Por otra parte, debe tenerse en cuenta que la muestra debe convertirse estequiométricamente en un aerosol para ser introducida en el plasma. Esto es, un cambio en la composición elemental supondría errores en los resultados analíticos.

Para la introducción de muestras líquidas existen varios sistemas, aunque en todos los casos se trata de obtener el mismo resultado: la generación de un fino aerosol de la muestra, seguido de un filtrado rápido de las gotas gruesas, evitando así que éstas sean introducidas en el plasma. El mecanismo de introducción de la muestra líquida en el plasma puede ser considerado, por tanto, como resultado de dos estadios o eventos separados: (i) generación del aerosol, y (ii) selección de gotas. El nebulizador es el dispositivo encargado de realizar el primer proceso, mientras que el segundo se lleva a cabo a través de cámara de nebulización o mediante sistemas de desolvatación.

En el caso presente, la muestra es introducida en el sistema mediante un nebulizador de vidrio de tipo concéntrico neumático y 1 ml de capacidad de aspiración al que se hace llegar la muestra disuelta mediante una bomba peristáltica y argón gas a una presión aproximada de 2 mbar lo que genera el aerosol (Foto II.2). Con el uso de bomba peristáltica se asegura un flujo constante de los líquidos sin que haya diferencias debido a la viscosidad entre las muestras, blancos o estándar.



**Foto II.2.** Nebulizador concéntrico y bomba peristáltica utilizados en el estudio.

Dentro del nebulizador se forma el aerosol por la acción neumática del flujo de gas que fragmenta el líquido en minúsculas gotas de diferentes tamaños. El siguiente paso consiste en eliminar las gotas de mayor tamaño, formándose de esta manera el aerosol fino que llega a la antorcha. Esta selección de gotas es imprescindible ya que el plasma no disocia apropiadamente las gotas grandes procedentes del sistema de introducción de muestra. El dispositivo encargado de esta función es la cámara de nebulización. Los diferentes diseños de cámara de nebulización (de doble paso, ciclónica, de bola de impacto; Thomas, 2001) realizan esta función sometiendo el aerosol a cambios de dirección, de modo que las gotas más grandes no puedan avanzar, se depositen sobre las paredes de la cámara y sean eliminadas mediante conductos de drenaje. De esta manera, se garantiza que solo las gotas de pequeño tamaño permanezcan en suspensión en el flujo de gas hacia el plasma. Asimismo, las cámaras de nebulización realizan otra función secundaria que consiste en suavizar los pulsos en la nebulización producidos principalmente por la bomba peristáltica. En este trabajo se ha utilizado una cámara de cuarzo de tipo cónico con bola de impacto interna y fija (Foto II.3). La cámara es refrigerada por un sistema Peltier que mantiene la temperatura controlada en torno a ca. 4 °C. Esto permite disminuir la cantidad de solvente que accede al plasma y, con ello, reducir significativamente la formación de óxidos, uno de los problemas principales en las medidas de algunos elementos como las tierras raras (REE) mediante ICP-MS.



**Foto II.3.** Cámara de nebulización utilizada en el estudio.

### II.2.2. La fuente de plasma (fuente de iones)

La vaporización, atomización e ionización del aerosol tienen lugar en el plasma de argón acoplado inductivamente (ICP) que se genera en la antorcha del ICP-MS mediante una espira de radiofrecuencia. En la antorcha (Figura II.2, Foto II.4) se introduce el fino aerosol procedente de la cámara de nebulización siendo allí

disociado, atomizado y finalmente ionizado en los componentes elementales de la muestra. La antorcha está formada por tres tubos concéntricos de cuarzo por los cuales fluyen diferentes flujos de argón. Por el tubo interno o tubo inyector se introduce la muestra arrastrada mediante el gas del nebulizador, por el más exterior de ellos fluye el “gas plasmógeno”, Ar, a una velocidad de flujo de ca.  $15 \text{ l min}^{-1}$  y de forma tangencial para alejar el plasma de la antorcha y evitar el contacto físico entre el plasma y las paredes externas de la antorcha, y, con ello, la fusión de ésta. El tubo intermedio de la antorcha también lleva Ar con un flujo de ca.  $0.7 \text{ l min}^{-1}$ , denominado gas auxiliar, siendo también su función la de refrigeración al alejar el plasma formado lejos del tubo mas interno y evitar así que se funda el tubo inyector. La antorcha se completa además con una pantalla externa cilíndrica o “torch screen” de plata que aumenta sensiblemente la señal de respuesta del instrumento. Finalmente, la antorcha está rodeada por un tubo en espiral de cobre de 3 vueltas por cuyo interior circula agua con objeto de refrigerar las espiras y mantener un funcionamiento estable (Foto II.4). Las espiras de cobre están conectadas a un generador de radio frecuencia (RF) creando un campo electromagnético (región inducida) al final de la antorcha y en el interior de la espiral.

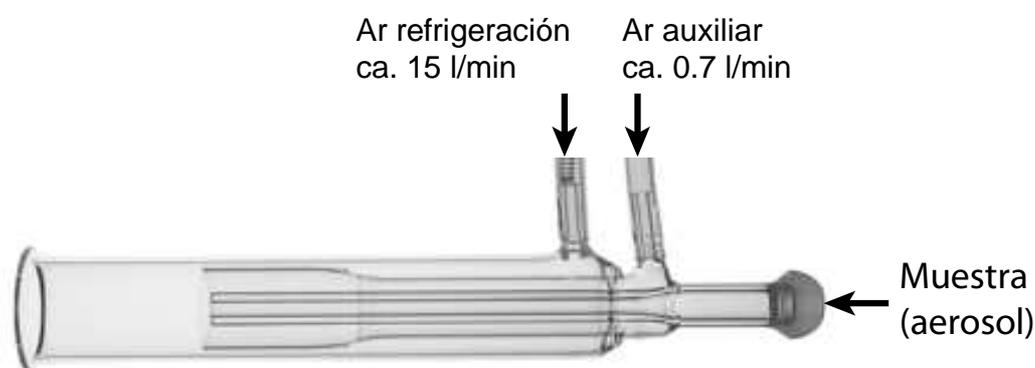


Figura II.2. Antorcha utilizada en el estudio.

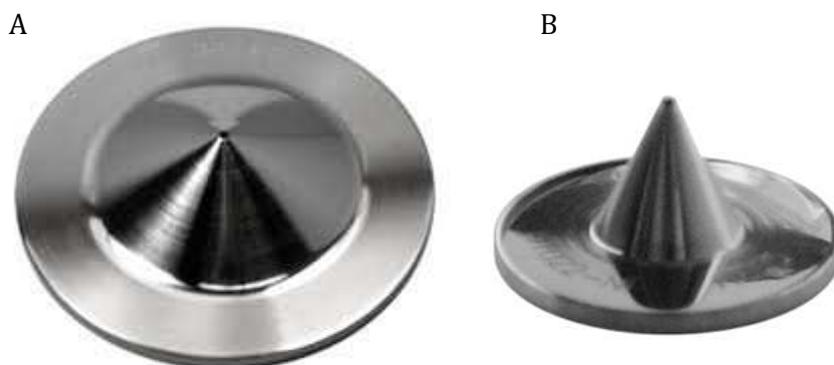


Foto II.4. Antorcha, espira y torch screen (pantalla de la antorcha).

### II.2.3. La interfase del ICP-MS

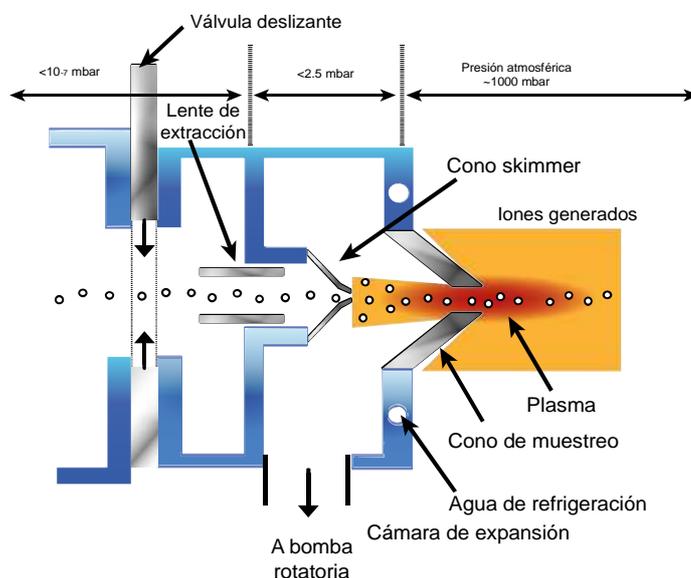
La función de la zona denominada interfase del ICP-MS es la de dirigir los iones de la muestra desde la zona de generación del plasma hasta la zona del analizador de masas cuadrupolar. La interfase consiste en dos conos

metálicos (Figura II.3, Foto II.5) con orificios centrales de pequeño tamaño que mantienen el vacío necesario en el analizador de masas.



**Foto II.5.** Conos de la interfase Xt utilizados en el estudio. A. Cono de muestreo. B. Cono skimmer.

La interfase del equipo XSeries 2 utilizada en nuestro estudio es la denominada Xt en la que tanto el cono de muestreo o “sampler” y el cono de separación o “skimmer” son de níquel y tienen alta tolerancia a los sólidos disueltos totales (TDS). Este diseño minimiza los problemas de obstrucción cuando se utilizan muestras con elevada concentración de sólidos disueltos como es el caso presente de muestras preparadas mediante el procedimiento de fusión-disolución (véase más adelante). El alto vacío reinante en la zona intermedia entre los dos conos o cámara de expansión se mantiene de manera continuada gracias a una bomba rotatoria y a la existencia de una válvula deslizante o ‘slide valve’ que, al abrirse, comunica la interfase con el espectrómetro propiamente dicho (Figura II.3).



**Figura II.3.** Esquema de la interfase de un equipo de ICP-MS convencional.

#### II.2.4. Sistema de focalización de iones

El sistema de focalización de iones es una área crucial dentro del ICP-MS, aquí el haz de iones es focalizado antes de entrar en el analizador de masas. Su papel es transportar el máximo número de iones analitos desde la interfase hasta la zona de separación de masas, al tiempo que se rechazan el mayor número posible de

componentes de la matriz.

En el caso presente, el dispositivo está constituido por varias lentes iónicas de metal (Figura II.1) a las que se les aplica un voltaje que modifica la trayectoria de los iones. Esto es, las lentes iónicas dirigen electrostáticamente a los iones analito desde la interfase hasta el dispositivo de separación de masas. En esta zona también se encuentra la lente de extracción (Figura II.3) que se encarga de separar los iones positivos de las especies no iónicas, como partículas, especies neutras (átomos y moléculas) y fotones, evitando que estos lleguen al analizador de masas y al detector.

En esta zona intermedia donde se encuentran las lentes iónicas, entre el analizador de masas y la cámara de expansión, las presiones de trabajo son de aproximadamente  $10^{-5}$  mbar, esto es, presiones ya muy bajas situadas en el intervalo de las presiones de la cámara de expansión ( $< 2.5$  mbar) y las  $10^{-7}$  -  $10^{-6}$  mbar reinantes en el área del cuadrupolo y detector del equipo.

Como complemento al sistema de lentes iónicas descrito, el equipo utilizado conlleva una celda de colisión/reacción (Figura II.1 y Figura II.4) de tercera generación (Enhanced Collision Cell Technology). Se trata de un dispositivo opcional en los equipos de ICP-MS pero que en nuestro caso presenta una gran importancia con vistas a la eliminación de interferencias poliatómicas en el análisis de las matrices complejas objeto del trabajo, lo que afecta significativamente a los límites de detección y a la exactitud cuantitativa. La celda de colisión/reacción está formada por un hexapolo en el que se introduce opcionalmente un gas que contiene  $H_2$ (8%) + He. Cuando el gas no es introducido, el multipolo funciona como una lente electrostática más del sistema. Cuando se introduce el gas, los iones del analito no se ven afectados mientras que las moléculas poliatómicas son disociadas en sus componentes, convirtiéndose en iones que no interfieren con el analito de interés.



Figura II.4. Esquema de la celda de colisión.

## II.2.5. Analizador de masas-Espectrómetro de masas

El analizador de masas se sitúa entre la celda de colisión/reacción y el detector (Figura. II.1). Una vez que los iones han pasado el sistema de lentes se produce la separación de los iones en el filtro o analizador de masas en función de su relación masa/carga. Los iones transmitidos son entonces detectados y convertidos a un formato apropiado para su visualización. Una vez dentro de la región del analizador, el gas es separado de los iones cargados positivamente y bombeado hacia el exterior mediante una segunda bomba turbomolecular

manteniéndose un vacío de ca.  $10^{-8}$  en dicha región.

El equipo utilizado en este estudio posee un filtro de masas cuadrupolo que consiste en cuatro barras cilíndricas de molibdeno situadas de manera paralela y equidistante respecto a un eje central. Aplicando voltajes opuestos de corriente continua y radiofrecuencia a los pares opuestos de barras se obtiene un voltaje de corriente continua positivo para un par de barras y negativo para el otro. Asimismo, los voltajes de radiofrecuencia en cada par están desfasados  $180^\circ$ , esto es, son de signo opuesto, con distinta amplitud.

Los iones que entran en el cuadrupolo se someten a trayectorias oscilatorias debido al voltaje de la radiofrecuencia. Seleccionando los valores adecuados de los voltajes de radiofrecuencia y corriente continua se consigue que solo los iones con una relación masa/carga concreta que llegan al analizador sean capaces de atravesar toda la longitud del cuadrupolo y salir por el otro extremo. Los otros iones se pierden dentro del cuadrupolo, sus trayectorias oscilatorias son demasiado grandes y chocan con las barras con lo que se neutralizan (Figura II.5).

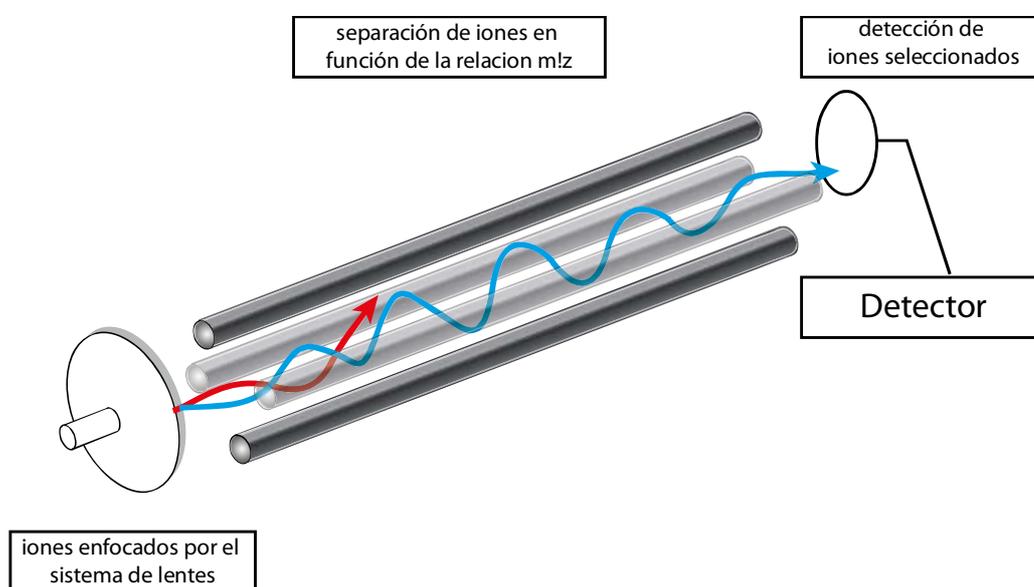


Figura II.5. Esquema de analizador de masas cuadrupolo.

### II.2.6. Sistema de detección

La masa separada en el espectrómetro de masas alcanza finalmente el detector, zona en la que también se opera en condiciones de alto vacío (Figura II.1). El detector utilizado en este estudio es un multiplicador de electrones de tipo dinodo discreto que mide simultáneamente tanto señales analógicas como de conteo de pulsos con un rango dinámico lineal de más de 8 órdenes de magnitud lo que permite el análisis simultáneo de elementos en concentración de mayoritarios, minoritarios, trazas y ultrazas en un único análisis.

### II.2.7. Interferencias

Se considera interferencia a cualquier efecto que cambia la señal mientras la concentración del analito se mantiene constante. Las interferencias que suelen darse en un ICP-MS pueden clasificarse de manera general en espectrales y no espectrales.

### II.2.7.1. Interferencias no espectrales

Las interferencias no espectrales o interferencias de la matriz son aquellos cambios en la señal analítica que tienen como resultado habitualmente una disminución, y más raramente una mejora, de la señal con respecto a la masa atómica, y que no puede considerarse como un solapamiento reconocible. Se les considera efectos de matriz porque estas interferencias están provocadas por la alteración originada por la matriz en los procesos que van desde la aspiración de la muestra hasta la detección de los iones. Además de este cambio en la señal mencionado anteriormente, pueden producir resultados inexactos debido a las malas recuperaciones, así como una pobre precisión y deriva en la señal. Aparte, pueden generar problemas físicos en los equipos, provocando un aumento en las tareas de mantenimiento de los mismos.

Las estrategias para la eliminación de estas interferencias no espectrales son muy diferentes de las empleadas para las interferencias espectrales, se trata por ejemplo del ajuste de matriz (*“matrix-matching”*, que se tratará con mayor detalle en próximas secciones), aplicación de factores de dilución, uso de patrones internos para una posterior corrección, el uso de trazadores o dilución isotópica, o bien modificaciones en el sistema de aspiración de la muestra, como podría ser la utilización de dispositivos especiales de dilución por gas que disminuyen el porcentaje de muestra que alcanza el plasma (ej. HMI, *High Matrix Introduction* de Agilent Technologies o equivalentes).

### II.2.7.2. Interferencias espectrales

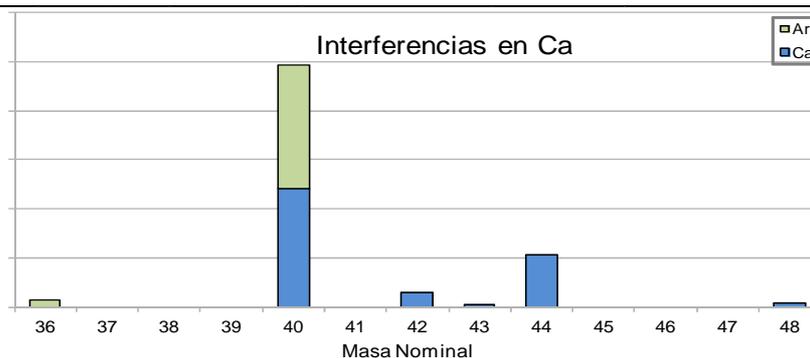
Las interferencias espectrales se producen al coincidir la masa del analito con una especie que tiene la misma masa. Se producen debido a la superposición de la masa atómica de diferentes elementos o bien de moléculas formadas en el propio plasma, esto es, pueden ser interferencias isobáricas o moleculares. Estas últimas suelen ser el resultado de los reactivos empleados para preparar la muestra y/o del argón del plasma, o bien ser debidas a la formación de óxidos, hidróxidos y especies doblemente cargadas.

#### II.2.7.2.1. Interferencias isobáricas

Se trata de interferencias bien caracterizadas y debidas al hecho de que aproximadamente el 70 % de los elementos de la tabla periódica tiene más de un isótopo. Considerando los isótopos cuya masa atómica es la misma, es sencillo identificar las situaciones con interferencias isobáricas, las cuales normalmente pueden solventarse seleccionando un isótopo alternativo para la medida que no se vea tan afectado.

Por ejemplo, para el análisis de calcio en una muestra podría ser apropiado seleccionar el isótopo más abundante, que tiene masa 40 y representa el 96.92 % del total (Figura II.6). Sin embargo la ionización de la muestra en el ICP emplea argón, también con masa 40 (la abundancia del argón 40 es del 99.6 %). Así, para evitar la interferencia isobárica es necesario seleccionar una masa alternativa. En esta situación, la selección de cualquier otro isótopo implica una pérdida importante de sensibilidad. La mejor masa disponible es la 44, que en el  $^{44}\text{Ca}$  no representa más que el 2.08 %. Sin embargo, y debido a la alta sensibilidad inherente a la técnica, este aspecto particular no tiene porqué afectar al resultado si el calcio está presente en concentración suficiente en la muestra.

	ISÓTOPO	MASA REAL	ABUNDANCIA (%)	ISÓTOPO	MASA REAL	ABUNDANCIA (%)
	ANALITO			INTERFERENTE		
				<sup>36</sup> Ar	35.97	0.34
37						
38				<sup>38</sup> Ar	37.96	0.06
39						
40	<sup>40</sup> Ca	39.96	96.92	<sup>40</sup> Ar	39.9624	99.6
41						
42	<sup>42</sup> Ca	41.96	0.64			
43	<sup>43</sup> Ca	42.96	0.13			
44	<sup>44</sup> Ca	43.96	2.13			
45						
46	<sup>46</sup> Ca	45.95	0			
47						
48	<sup>48</sup> Ca	47.95	0.179			



**Figura II.6.** Interferencias isobáricas presentes en el análisis de Ca debidas al Ar. La escala vertical del gráfico ha sido adaptada para una correcta visualización de las abundancias de los distintos isótopos.

### II.2.7.2.2. Interferencias moleculares

Las interferencias moleculares pueden generarse de diferentes maneras, por lo que suelen subdividirse en dos tipos diferentes, en concreto, interferencias poliatómicas e interferencias de especies doblemente cargadas.

#### II.2.7.2.2.a. Interferencias poliatómicas

Las interferencias poliatómicas son el resultado de la interacción entre los elementos de interés y otros presentes, ya sea en la muestra, en el Ar del plasma o en los reactivos usados en la preparación de la muestra. Estos iones en la interfase se unen formando las especies poliatómicas que producen las interferencias. Las interferencias poliatómicas debidas a los ácidos más comunes, nítrico, sulfúrico, clorhídrico o fosfórico son las mejor conocidas debido a la mayor reactividad de estas especies y a que la realización de análisis de muestras en disolución está más extendida. Existen diferentes estrategias para la eliminación o minimización de este tipo de interferencias que, debido a su importancia e influencia en la calidad de los resultados, merecen ser tratadas de manera específica.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, es evidente que el espectro obtenido con un ICP-MS es más complicado de lo previsto inicialmente. De hecho, son muy pocos los elementos de la tabla periódica que no estén afectados por algún tipo de interferencia, bien sean isobárica o poliatómica. En cualquier caso, las interferencias son un factor añadido de complicación en la interpretación del espectro de masas. Como consecuencia, un analista que no evalúe correctamente la presencia de interferencias puede registrar erróneamente la señal debida a las mismas en lugar de la del isótopo o elemento buscado.

### **II.2.7.2.2.b. Interferencias de iones doblemente cargados**

Además de las interferencias poliatómicas, pueden producirse interferencias debido a la formación de especies doblemente cargadas. Como ya se ha indicado, para el análisis de un isótopo en concreto se tiene en cuenta su relación masa/carga. Sin embargo, si en la ionización se producen iones doblemente cargados  $z$  sería igual a 2, por lo que la relación masa/carga para un mismo isótopo cambia. Esto es, la relación masa/carga resultante sería la mitad. Este tipo de interferencia es especialmente problemático debido a la formación de especies doblemente cargadas de Ce, La, Sr, Th y Ba, ya que estos elementos tienen un segundo potencial de ionización bajo. Tomando como ejemplo el La, que posee dos isótopos ( $^{138}\text{La}$  y  $^{139}\text{La}$ ), la existencia de dobles cargas de estos isótopos afectarían a la masa 68, que se corresponde con el  $^{68}\text{Ni}$ .

### **II.2.7.2.3. Procedimientos para solucionar interferencias**

Existen varias opciones para evitar los problemas derivados de las especies poliatómicas, una de ellas es la eliminación del interferente, rompiendo la molécula o evitando su presencia empleando técnicas cromatográficas para su separación, o mediante una sintonización adecuada del equipo.

Por otra parte, la tecnología de los ICP-MS ha avanzado notablemente en la reducción o minimización de las interferencias previamente expuestas. Tal es el caso de las celdas de colisión/reacción que han sido ampliamente utilizadas en estudios de química molecular aunque su aplicación en ICP-MS es más reciente (Tanner et al., 2002; Koppenaal et al., 2004). Estos dispositivos se integran en el sistema de lentes (Figura II.1) y su uso permite la neutralización de las especies químicas más intensas así como la eliminación de los interferentes (Apartado II.2.4).

## **II.2.8. Problemas asociados con el ICP**

La utilización de una fuente de plasma tal y como se ha descrito anteriormente implica la necesidad de dar soluciones a una serie de problemas inherentes a la técnica. Gran parte de estos problemas están relacionados con el sistema de introducción de la muestra que utilizemos, siendo muy distintos si se introduce una muestra puesta previamente en disolución o si se introduce en forma de aerosol procedente de un sistema de ablación láser, por ejemplo.

Una elección incorrecta del sistema de introducción de muestras puede producir problemas de bloqueo del nebulizador. Además, la presencia de un exceso de sólidos disueltos puede obturar el cono de muestreo de la interfase del ICP-MS. Ambos hechos pueden derivar en señales erráticas e intermitentes. Para solventar este tipo de situaciones existen diferentes remedios posibles, entre los que destacan los siguientes:

Elección de un nebulizador apropiado, por ejemplo uno con elevada tolerancia a sólidos disueltos.

Dilución de la matriz de la muestra, lo que implica una pérdida de sensibilidad del analito de interés. Alternativamente puede introducirse una muestra con un alto contenido en sales seguido de un largo periodo de lavado con ácido diluido.

Uso de un patrón interno; esto es, un elemento en concentración conocida que no esté presente en la muestra ni sea un analito de interés, lo que permitirá compensar posteriormente las posibles fluctuaciones de señal.

La utilización de patrones con una matriz idéntica a las muestras puede ser muy ventajosa. En casos de matrices complejas esta medida puede combinarse con otras, obteniéndose excelentes resultados.

Realizar determinaciones con el método de adición estándar, lo que incrementa la precisión de los resultados pero triplica o incluso cuadruplica el tiempo de análisis y preparación de muestra.

### ***II.3. Instrumentación complementaria***

Para la introducción de las muestras en el espectrómetro se ha utilizado un dispositivo de bomba peristáltica conectado a un automuestreador Cetac ASX-510 (Cetac, Omaha, NE, USA) que admite hasta 260 muestras (incluyendo patrones, soluciones de control, etc.).

Para la dilución on-line de las muestras, blancos, recta de calibrado,... se utilizó un autodiluidor ID100 de Thermo (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany).

La fusión es realizada por medio de una perladora Claisse Fluxy 30 (Corporation Scientifique Claisse, Canadá) controlada por microprocesador (Foto II.6). Se trata de un equipo automático de fusión que utiliza gas propano o butano y permite, ya sea la preparación simultánea de tres discos ('perlas'), o bien, en nuestro caso, la disolución automática *in situ* del fundido contenido en el crisol.



**Foto II.6.** Perladora Claisse Claisse Fluxy 30 utilizada en los experimentos.

### ***II.4. Reactivos y materiales utilizados***

Un factor muy importante a tener en cuenta en el análisis de elementos traza y ultra-traza mediante ICP-MS es el de la utilización de materiales y reactivos de alta pureza a fin de evitar posibles problemas de contaminación que afectarían a la cuantificación de elementos en muy baja concentración (ej., Robinson et al., 1998). A continuación se enumeran los materiales o reactivos de mayor relevancia utilizados en el método que aquí se presenta.

El H<sub>2</sub>O usada para todos pasos del procedimiento es ultrapura de resistividad > 18 MΩ.cm, producida mediante electrodesionización del agua de red con un equipo Millipore Elix y purificación por osmosis inversa con un

equipo Barnstead Easypure II.

El  $\text{HNO}_3$  (69.8 %) y el HF (50.2 %) iniciales son de Merck calidad Pro Analyysi. Posteriormente, y para su uso en el tratamiento de las muestras y análisis, el  $\text{HNO}_3$  es destilado mediante destiladores de cuarzo (Acidest) y el HF por el método de sub-ebullición en recipientes de Teflon PFA de Savillex (Matison, 1972).

EL  $\text{LiBO}_2$  (Anhydrous) utilizado como fundente es de grado puro (Corporation Scientifique Claisse, For Analysis Grade Pure).

Se usa una solución al 50 % de LiBr de Merck Suprapur en  $\text{H}_2\text{O}$  ultrapura (18  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) como antiadherente.

Tanto las soluciones del patrón interno (In y Bi), como las soluciones multielementales de sintonización (tunning), están realizadas a partir de soluciones monoelementales estándar para ICP de Merck calidad Suprapur, con concentraciones de 1000 ppm, estabilizadas en  $\text{HNO}_3$  entre el 2 y 6 %.

Los materiales de referencia geológicos (CRM, Certified Reference Material) utilizados son obtenidos de instituciones bien conocidas como el Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques francés (CNRS) y los Servicios Geológicos de Estados Unidos (USGS) y Japón (GSJ).

La disolución automática del fundido en la perladora Claisse se realiza en recipientes desechables de 125 ml de poliestireno (VWR™ Internacional) tarados, en los que la solución resultante puede permanecer almacenada sin deteriorarse o desestabilizarse durante algún tiempo (es conveniente que no supere los 6 días), hasta su posterior dilución para el análisis instrumental.

Todo el material empleado en el tratamiento de las muestras y en la preparación de los patrones es de plástico y desechable. De esta manera se eliminan los posibles problemas de contaminación cruzada debido a la reutilización del material.

Los crisoles de porcelana empleados para la pesada de la muestra y el fundente son anteriormente y posteriormente a su uso, lavados con etanol 96 % parcialmente desnaturalizado QP de marca Panreac.

Los crisoles de Pt-Au-Rh (95 % Pt, 5 % Au, trazas de Rh) se han limpiado en varios ciclos, dependiendo de la suciedad, en un baño de ultrasonidos, durante al menos 10 minutos, con  $\text{H}_2\text{O}$  ultrapura y/o etanol.

Para la pesada de muestra y fundente se utiliza una balanza analítica Sartorius Handy H51 con capacidad de 30  $\pm$  0.0001 g.

Los conos del ICP-MS se limpian en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos en una solución de 5 % de Decon 90 en  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada. Enjuagados con acetona o agua desionizada y cuidadosamente secados antes de su reutilización, el procedimiento es repetido con una solución de 0.5 %  $\text{HNO}_3$  si fuera necesario.

## ***II.5. Implementación del método: (I) Tratamiento de la muestra***

La correcta puesta en disolución de la muestra a analizar es fundamental para la obtención de resultados adecuados. Esto es, todos los elementos de la muestra deben ser puestos en disolución, sin que existan residuos no disueltos o pérdidas de material. Tradicionalmente, se utilizan dos métodos para la disolución de materiales silicatados: el ataque ácido y la fusión alcalina. A continuación se exponen las principales características de ambos procedimientos y las ventajas e inconvenientes de cada uno de ellos.

### Ataque ácido

Para la disolución en medio ácido de muestras silicatadas se pueden aplicar diferentes técnicas. En general, se realiza un ataque por pasos utilizando ácidos inorgánicos fuertes y se suele comenzar con la mezcla HF-HNO<sub>3</sub>. El proceso se puede realizar en sistemas cerrados o abiertos, empleando distintas rampas de temperatura y tiempos de calentamiento. Para que la disolución de la muestra sea completa deben realizarse digestiones y evaporaciones consecutivas en las que se van empleando distintos ácidos (HClO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>) hasta conseguir una disolución ácida de baja concentración molar (0.3 - 0.5 M) que es la que se introduce en el ICP-MS para su análisis. Un método típico de preparación de muestras para estudios geoquímicos por ICP-MS es la digestión ácida en sistemas cerrados. Este método, sin embargo, es muy lento y conlleva riesgos para la salud debido a la manipulación repetida de ácidos fuertes (en particular HF).

Por otra parte, durante el procedimiento de disolución ácida, el ataque mediante HF para la disolución de los silicatos produce fluoruros de silicio que son evaporados en los siguientes pasos del proceso. Este hecho imposibilita la determinación de este elemento.

Por otra parte, con el ataque ácido no hay garantía de disolución de los componentes refractarios como son, por ejemplo, algunos minerales accesorios que contienen en proporciones elevadas elementos de gran relevancia para los estudios geológicos. Estos minerales altamente resistentes al ataque ácido son, entre otros, algunos del grupo de la espinela como la cromita, borosilicatos como la turmalina y otros como el circón, la esfena y los granates (Brenner et al., 1999; Robinson et al., 1998). Estos últimos minerales son a menudo ricos tierras raras pesadas (HREE, *Heavy Rare Earth Elements*; Robinson et al., 1998; Brenner et al., 1999) y constituyen un importante marcador petrogénico de procesos de fraccionación mineral (Panteeva et al., 2003).

También se ha comprobado en numerosos estudios que la recuperación de los elementos de alto potencial iónico (HFSE) por digestión ácida no es completa, por ejemplo la recuperación del Zr es aproximadamente solo del 40 - 70 % (Panteeva et al., 2003).

### Fusión alcalina

La otra técnica empleada frecuentemente para la disolución de las muestras geológicas es la fusión alcalina. Este método se utiliza ampliamente en la preparación de muestras para la espectrometría de absorción atómica (Ingamells, 1964; Walsh y Howie, 1980; Jarvis y Jarvis, 1992). Se ha aplicado con menos frecuencia en estudios con ICP-MS debido a las interferencias poliatómicas como resultado de los fundentes añadidos (Date y Stuart, 1988; Date y Jarvis, 1989; Totland et al., 1995).

Mediante esta técnica, muestra y fundente reaccionan (estrictamente la muestra se disuelve en el fundente) a alta temperatura en crisoles por lo general de Pt o grafito, siendo posteriormente disuelto el fundido en HNO<sub>3</sub> de baja concentración para su análisis mediante alguna técnica instrumental.

Los datos previos indicaban que tanto el Si como el Al, dos elementos mayores esenciales en las muestras geológicas, pueden ser determinados con buena precisión mediante espectrometría con fuente de plasma siguiendo este método de tratamiento de las muestras (Brenner et al., 1999; Rong y Hiroki, 1999). Asimismo, solo la fusión asegura que los minerales altamente refractarios, como cromita, granate, magnetita, zircón, etc. presentes en muchos tipos de rocas y portadores importantes de elementos traza, sean totalmente disueltos, permitiendo la transferencia cuantitativa de Cr, Hf, Nb, Sc, Zr, etc. en la solución (Totland et al., 1992; Robinson et al., 1998; Brenner et al., 1999), por lo que decidió adoptar y optimizar esta técnica con vistas al análisis

---

multielemental de mayores a ultratrazas.

### **II.5.1. Procedimiento utilizado: fusión alcalina + disolución**

#### **Optimización del procedimiento**

A la vista de las consideraciones previamente mencionadas, (i) los problemas de procedimiento planteados por las técnicas de ataque ácido (peligrosidad, lentitud, etc.); (ii) el interés científico de aquellos analitos (REE, HFSE) que se incorporan deficientemente a la solución objeto de análisis por el procedimiento de ataque ácido; y (iii) el interés que presenta el desarrollo de un método que sirva para analizar los elementos mayores y trazas sobre una misma preparación; se ha optado por utilizar y perfeccionar el procedimiento de la fusión alcalina + disolución como método de preparación de las muestras.

#### **El fundente: metaborato de Li**

Para la fusión de las muestras es necesario añadir a estas un fundente. La elección del tipo de fundente es una cuestión delicada y depende en gran medida del tipo de muestra y los elementos a analizar. El fundente idóneo debe garantizar una disolución completa, estable y en la que puedan cuantificarse el mayor número posible de los elementos de interés.

Los fundentes empleados generalmente son: metaborato de litio ( $\text{LiBO}_2$ ), tetraborato de litio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), hidróxido sódico ( $\text{NaOH}$ ).

La utilización de los dos últimos impediría la determinación de los contenidos de Na en la muestra, por lo cual se pueden desechar para un estudio como el que aquí se plantea (Jarvis et al., 2003).

La elección entre el metaborato o el tetraborato de litio es una cuestión más compleja. La principal diferencia entre ambos estriba en las temperaturas de fusión: ca. 845 °C para el  $\text{LiBO}_2$  y ca. 920 °C para el  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . La utilización de tetraborato de litio implica la necesidad de calentar más el crisol, hasta alcanzar unos 1000 °C, lo que daría lugar a una pérdida substancial de los elementos más volátiles. Por ello, y siguiendo las recomendaciones de diversos proveedores del producto (ej., Claisse, Spectrum Plus, etc.) y las experiencias de otros laboratorios, se ha optado por la fusión mediante metaborato de litio, la cual, al llevarse a cabo con temperaturas de fusión más bajas, en principio minimizaría las posibles pérdidas de elementos volátiles.

#### **Proceso de fusión**

La fusión se realiza, como se ha comentado anteriormente, por medio de una perladora Claisse Fluxy 30 (Corporation Scientifique Claisse, Canadá) controlada por microprocesador.

Este equipo no proporciona un control preciso de la temperatura de fusión (estrictamente disolución en el fundente, como ya se ha indicado) por lo que, para minimizar la pérdida de elementos volátiles, se optimizó el tiempo de fusión mediante ensayos repetidos y control de los contenidos elementales en la disolución.

Los resultados obtenidos indican que el tiempo óptimo para la fusión de la muestra y el fundente se sitúa en torno a 7 min. Con tiempos más largos se ha observado una pérdida sistemática en varios elementos, en particular el Pb y los álcalis. El programa de fusión utilizado consta de los siguientes pasos:

### Programa de fusión

	F0	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9
S speed (r.p.m.)	0	5	10	30	40	50	15	10	---	---
G gas (%)	15	10	20	25	30	35	20	25	---	---
T time (s)		5	10	30	100	200	5	1	200	300

F0. Ignición. En este paso el eje del crisol se encuentra a 70° con respecto a la horizontal.

F1, F2. Pre calentamiento. El crisol sigue en la misma posición, comenzando a girar en cada paso a velocidad diferente y también a distinto flujo de gas.

F3, F4. Calentamiento. Primero el crisol cambia de posición, hasta situarse a 45° de la horizontal. Aquí se alcanzan temperaturas medias, consiguiéndose la fusión de ca. el 65 % de la mezcla de muestra y fundente.

F.5. Calentamiento. El brazo de la perladora se mueve hasta colocar el crisol a 30°. En esta fase se produce la disolución completa a las máximas temperaturas del programa.

F.6. Acondicionamiento. Se acondiciona la disolución, mediante agitación, a temperatura ambiente antes de volcar el fundido sobre el ácido HNO<sub>3</sub>.

F.7. Volcado del fundido. El crisol es volcado para que el fundido caiga gravitatoriamente sobre el recipiente con el ácido para la disolución.

F.8 y F.9. Enfriamiento y homogenización. En esta fase el fundido se disuelve en ácido mientras es agitado por una barra magnética a la vez que se enfría a la temperatura ambiente.

Análogamente, se han optimizado las proporciones y cantidades necesarias de muestra y fundente a fin de poder cuantificar los elementos de interés (véase más adelante). Tras los diversos ensayos realizados, se ha establecido que la proporción de muestra a fundente debe ser 1:2, En cuanto a las cantidades, estas han sido establecidas en 0.250 g de muestra y 0.500 g de fundente, respectivamente. El procedimiento seguido se describe a continuación:

- 1 Se pesan con una balanza de precisión 0.250 g de la muestra y 0.500 g de fundente LiBO<sub>2</sub> en un crisol de porcelana.
- 2 La mezcla es homogeneizada manualmente y transferida a un crisol de Pt-Au-Rh que contiene 2-3 gotas (≈ 0.3 ml) de LiBr utilizado como antiadherente.
- 3 Se funde durante ca. 7 minutos aplicando el programa indicado anteriormente mientras el crisol de Pt-Au-Rh gira de forma automática para garantizar la fusión-disolución homogénea del contenido.

### Preparación de la disolución analítica

Al llegar al punto 7 del programa, el fundido es volcado automáticamente sobre un vaso de polipropileno tarado situado en la propia perladora, el cual contiene 100 ml de HNO<sub>3</sub> 1 mol l<sup>-1</sup> + HF (0.5 ml l<sup>-1</sup> de 28 mol l<sup>-1</sup>), y se agita durante 10-15 minutos con una barra magnética.

La adición de trazas de HF al ácido de la disolución permite estabilizar los elementos que tienden a precipitar (tales como los HFSE; Hall y Plant, 1992). La cantidad de HF utilizada es la necesaria para estabilizar estos elementos pero, al mismo tiempo, es lo suficientemente baja como para que no reaccione con los componentes de vidrio común y cuarzo del ICP-MS (nebulizador, cámara de nebulización, antorcha) produciéndose su deterioro y consiguiente contaminación de la solución analítica.

Aunque los beneficios de la fusión como método de preparación de muestras para el análisis mediante ICP-MS son obvios, es evidente que a la alta concentración de soluto que va a presentar la disolución resultante hay que sumarle el fundente añadido, incrementando notablemente de esta manera la cantidad de sólidos disueltos totales (TDS) y, con ello, los problemas de matriz asociados (ej., supresión de la señal) y las interferencias de iones poliatómicos (ej., Jarvis, 1990).

El valor admisible de TDS depende en particular de los componentes (conos, nebulizadores, etc.) y de las condiciones del equipo, siendo generalmente aconsejable diluir las muestras a  $TDS \leq 0.1 \%$  (Jarvis et al., 2003). Esto conlleva emplear factores de dilución elevados e implica que haya elementos trazas presentes en la muestra en concentraciones muy bajas los cuales serán más difícilmente medidos por el equipo instrumental. De no controlar con mucho cuidado este aspecto, algunos elementos podrían estar presentes en las soluciones finales para el análisis en concentraciones por debajo del límite de cuantificación del método (Brenner et al., 1999).

Tras la completa disolución inicial del fundido, la muestra es pesada con una balanza analítica a fin de determinar el peso final de la disolución, lo que permite minimizar los posibles errores introducidos en este proceso en comparación con la dilución, menos precisa, de tipo volumétrico. La muestra, ya fundida y bien disuelta, es transvasada a un recipiente de poliestireno de 12.5 ml adecuado para su uso con el automuestreador Cetac ASX-510 (Cetac, Omaha, NE, USA). La muestra debe ser diluida hasta un factor de 1:6500 que, añadido a la relación 2:1 de fundente:muestra, representa una concentración final de Li en solución de  $65 \text{ mg l}^{-1}$ .

Este factor de dilución ha sido establecido, asimismo, tras una serie de ensayos repetidos al objeto de optimizar los siguientes puntos:

- 1 que sea lo suficientemente alto como para minimizar la cantidad de TDS, la cual se sitúa como máximo en 0.04 % (puede variar algo en función de la composición del material geológico en cuestión) y, por lo tanto, es perfectamente admisible por el equipo de ICP-MS (máximo 0.1 %) (Jarvis et al. 2003, Thomas, 2004), minimizando sustancialmente los efectos no deseados del método de preparación de las muestras; y
- 2 que la dilución sea lo suficientemente baja como para garantizar, además, que en la mayoría de las muestras geológicas los analitos de interés estarán por encima del límite de cuantificación de la técnica (ver secciones anteriores).

La dilución se hace on-line mediante un autodiluidor automático, controlado con el programa que opera el ICP-MS (Plasmalab), aplicándosele el mismo factor de dilución a todas las muestras. El autodiluidor bombea el eluyente, esto es, una solución de ácido  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ . Asimismo se introduce de manera constante, mediante un kit para adición on-line de estándar interno, una solución con patrón interno para obtener 50 ppb de In y 10 ppb de Bi en la solución final que pasa al sistema de introducción de muestra del ICP-MS.

El tratamiento descrito se aplica tanto a las muestras problema, como a los materiales de referencia internacionales (CRM, *Certified Reference Material*) empleados para la preparación de las soluciones de calibración (véase más adelante).

## Recapitulación

El tratamiento de las muestras mediante fusión alcalina que se propone en este trabajo ha sido establecido tras una serie de pruebas repetitivas en las que se han ido resolviendo algunas de las principales complicaciones generadas en el análisis mediante ICP-MS de matrices tan complejas como lo son las de los materiales geológicos en sentido amplio. La minimización de la cantidad de muestra introducida, así como la reducción de la cantidad de  $\text{LiBO}_2$  utilizado en la fusión en comparación con otros métodos, la reducción de los tiempos de calentamiento, el uso de materiales y reactivos de alta pureza, etc. permiten reducir notablemente algunos de los problemas instrumentales asociados a este tipo de análisis. Sin embargo, una de las principales dificultades que surgen en el análisis de muestras tratadas mediante fusión alcalina reside en el incremento de las interferencias poliatómicas que se generan como resultado de la adición de grandes cantidades de algún elemento a la muestra (Li y B en este caso). La resolución de este inconveniente será expuesta y discutida en un apartado subsiguiente dedicado a la optimización del procedimiento de análisis instrumental.

## ***II.6. Implementación del método: (II) Análisis instrumental***

### **II.6.1. Configuración del equipo**

Las disoluciones preparadas a partir de la fusión de materiales geológicos con metaborato de Li generan una matriz compleja, lo que se traduce en una serie de dificultades a la hora de la medida con el ICP-MS.

La adición del fundente en el proceso de fusión de muestras, implica un aumento en la cantidad de TDS lo que está asociado a problemas de efecto matriz (ej., supresión de señal) y genera problemas de interferencias moleculares (iones doblemente cargados y poliatómicas, cf. Apartado II.2.7) debido a las altas concentraciones de algunos elementos (Jarvis, 1990).

Para minimizar la deriva, los efectos relacionados con la matriz y los niveles de TDS inicialmente elevados, además de la aplicación de una dilución adecuada ( $> 1:6500$ ; ver Apartado II.5.1), se utiliza la interfase llamada Xt. Esta interfase está formada por un conjunto de conos *sampler* y *skimmer* que reducen la sensibilidad pero que fueron diseñados y construidos para aumentar la tolerancia del ICP-MS a los sólidos disueltos totales (TDS), lo que permite trabajar con matrices complejas ricas en soluto. En el caso considerado, estos conos permiten ampliar substancialmente el rango dinámico de trabajo y, en consecuencia, facilitan el análisis durante un mismo experimento de los elementos mayores, trazas y ultra-trazas en materiales geológicos. Los experimentos llevados a cabo utilizando la interfase de alta sensibilidad (Xs) o bien el método de plasma frío, han demostrado que estos procedimientos son útiles solo de modo parcial. Esto es, permiten mejorar la capacidad de análisis cuantitativo para algunos elementos pero no sirven para un análisis simultáneo y conjunto de elementos con un rango de concentraciones muy variable como es el caso.

Por otra parte, se ha comprobado que la utilización sistemática de antorcha apantallada (accesorio '*torch screen*' consistente en una pantalla de plata en torno a la antorcha) incrementa significativamente la sensibilidad del equipo y minimiza las dobles cargas de los iones, lo que facilita el trabajo con pequeñas cantidades de muestra, compensando de esta manera la pérdida de sensibilidad de la interfase Xt.

En conclusión, la utilización de una configuración consistente en la interfase Xt y la antorcha apantallada permite: (i) disminuir la deriva experimental, (ii) atenuar el efecto matriz, (iii) mejorar la sensibilidad, y (iv) reducir las dobles cargas.

Aunque la concentración de Li en las disoluciones finales ( $65 \text{ mg l}^{-1}$ ) no es demasiado alta para un equipo de ICP-MS, es evidente que, debido a que este elemento es notoriamente 'pegajoso' y tiene fuerte tendencia a la adherencia en los componentes de la interfase y el sistema de alimentación, puede surgir un problema de deriva de la señal de los analitos (Beres et al., 2004). De esta manera, y pese a que la deriva se redujo significativamente, se consideró aun más alta de lo deseable, aprox. 30 % durante un experimento de 2 horas (Figura II.19). El problema de la deriva provocada por el Li se tratará más ampliamente más adelante.

## II.6.2. Modos de análisis instrumental

Los elementos mayoritarios y trazas presentes en muestras geológicas fundidas pueden combinarse con: argón del plasma, disolvente, y especies basadas en el ácido, produciendo graves interferencias poliatómicas, isobáricas, iones doblemente cargados e interferencias espectrales basadas en los óxidos (Lichte et al., 1987).

Como se ha explicado anteriormente, para minimizar estas interferencias se han aplicado diversas medidas, en particular:

- uso de la interfase específica (Xt) para reducir las especies poliatómicas en matrices complejas,
- la reducción de los TDS y, por tanto, la concentración de los componentes y la posibilidad de interferencias; y,
- la optimización de la sintonización del equipo, como ya se comentará más adelante, para minimizar la formación de óxidos, particularmente problemático en el caso de análisis de REE.

Todas estas variables ayudan a reducir el número de interferencias pero muchas todavía permanecen tras los ajustes. Para su eliminación se ha hecho uso de las opciones de la celda de colisión o CCT de la que dispone el equipo ICP-MS. En el modo convencional o estándar, el uso de la CCT reduce drásticamente las especies poliatómicas y elimina sus interferencias, mientras que un uso menos habitual de la CCT, como filtro de energía, el llamado modo de discriminación de energía cinética (KED), permite eliminar casi todas las interferencias que quedan, aunque sea reduciendo drásticamente la sensibilidad de la ICP-MS.

Teniendo en cuenta estas consideraciones es momento de exponer cuáles son las características de cada isótopo, los problemas específicos que surgen en el análisis de cada elemento, qué características presenta cada modo de medida; y por último, la elección de la mejor combinación de isótopo y modo de medida para obtener resultados analíticos óptimos.

### II.6.2.1. Elementos investigados e interferencias

En la Tabla II.1 se muestran los principales isótopos de los 42 elementos investigados para los cuales se van a presentar y discutir resultados analíticos, así como sus principales interferencias. En la Tabla A.1 del Anexo se exponen la principales interferencias de estos elementos, se ha indicado en negrita y con subrayado los isótopos utilizados para la determinación cuantitativa de elementos de interés en materiales geológicos. Dichos isótopos han sido seleccionados teniendo en cuenta en cada caso la abundancia natural relativa, así como las posibles interferencias.

Conviene señalar que a lo largo del estudio se han medido, a menudo con un grado de fiabilidad análogo al de los 42 elementos incluidos en la Tabla II.1, otros elementos de interés geológico (ej., Cr, Co, Ta...) Sin embargo, y como se expondrá más adelante, los datos disponibles en la literatura sobre el contenido de dichos elementos

en los materiales de referencia (CRM) utilizados para la construcción de las rectas de calibración y la validación del método son escasos y, en ocasiones, presentan incoherencias. Por tal motivo, se ha optado por no incluirlos entre los 'elementos investigados' aunque en la práctica el método que aquí se presenta permite su análisis sin especial dificultad.

Por otra parte, no se incluyen en la lista algunos elementos, como el Pb, para los cuales sí se dispone de datos fiables en materiales de referencia. Esto se debe a que los resultados obtenidos a lo largo del trabajo sugieren una recuperación aleatoria de dicho elemento durante la preparación de la muestra, posiblemente relacionada con el calentamiento, la proporción muestra/fundente, o algún otro factor aún no bien determinado.

Tabla.II.1. Isótopos medidos, modo de medida y límites de detección.

Analito	Isótopo medido	Abundancia natural %	Modo de medida	Óxido o Elemento	MDL (ppb)	LOQ (ppb)
<b>B</b>	<b>Standard Interno</b>		STD, CCT, KED			
<b>Na</b>	<sup>23</sup> Na	100	STD	Na <sub>2</sub> O	2.756	0.0550
<b>Mg</b>	<sup>25</sup> Mg	10.1	STD	MgO	1.110	0.0220
<b>Al</b>	<sup>27</sup> Al	100	STD	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.966	0.0990
<b>Si</b>	<sup>28</sup> Si	92.2	KED	SiO <sub>2</sub>	421.2	8.4240
<b>P</b>	<sup>31</sup> P	100	STD	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.779	0.1160
<b>K</b>	<sup>39</sup> K	93.1	STD	K <sub>2</sub> O	47.90	0.9580
<b>Ca</b>	<sup>43</sup> Ca	0.13	STD	CaO	46.86	0.9370
<b>Ti</b>	<sup>47</sup> Ti	7.8	STD	TiO <sub>2</sub>	0.784	0.0160
<b>V</b>	<sup>51</sup> V	99.8	CCT	V	0.008	0.0002
<b>Cr</b>	<sup>52</sup> Cr	83.8	CCT	Cr	1.551	0.0310
<b>Mn</b>	<sup>55</sup> Mn	100	CCT	MnO	0.071	0.0010
<b>Fe</b>	<sup>54</sup> Fe	5.9	CCT	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (t)	5.475	0.1100
<b>Co</b>	<sup>59</sup> Co	100	CCT	Co	0.179	0.0036
<b>Ni</b>	<sup>60</sup> Ni	26.2	CCT	Ni	16.99	0.3397
<b>Cu</b>	<sup>63</sup> Cu	69.1	KED	Cu	0.087	0.0017
<b>Zn</b>	<sup>66</sup> Zn	27.8	CCT	Zn	0.123	0.0025
<b>Rb</b>	<sup>85</sup> Rb	72.2	STD	Rb	0.016	0.0003
<b>Sr</b>	<sup>88</sup> Sr	82.6	STD	Sr	0.012	0.0002
<b>Y</b>	<sup>89</sup> Y	100	STD	Y	0.009	0.0002
<b>Zr</b>	<sup>90</sup> Zr	51.5	STD	Zr	0.009	0.0002
<b>Nb</b>	<sup>93</sup> Nb	100	STD	Nb	0.063	0.0013
<b>In</b>	<b>Standard Interno</b>		STD, CCT, KED			
<b>Cs</b>	<sup>133</sup> Cs	100	STD	Cs	0.012	0.0002
<b>Sn</b>	<sup>118</sup> Sn	24.0	STD	Sn	0.010	0.0002
<b>Ba</b>	<sup>138</sup> Ba	71.7	STD	Ba	0.028	0.0006
<b>La</b>	<sup>139</sup> La	99.9	STD	La	0.006	0.0001
<b>Ce</b>	<sup>140</sup> Ce	88.5	STD	Ce	0.016	0.0003
<b>Pr</b>	<sup>141</sup> Pr	100	STD	Pr	0.001	<0.1 ppb
<b>Nd</b>	<sup>146</sup> Nd	17.3	STD	Nd	0.006	0.0001
<b>Sm</b>	<sup>147</sup> Sm	15.1	STD	Sm	0.000	<0.1 ppb
<b>Eu</b>	<sup>153</sup> Eu	52.2	STD	Eu	<0.1 ppt	<0.1 ppb
<b>Gd</b>	<sup>157</sup> Gd	15.7	STD	Gd	0.001	<0.1 ppb
<b>Tb</b>	<sup>159</sup> Tb	100	STD	Tb	0.000	<0.1 ppb
<b>Dy</b>	<sup>163</sup> Dy	25.0	STD	Dy	0.000	<0.1 ppb
<b>Ho</b>	<sup>165</sup> Ho	100	STD	Ho	<0.1 ppt	<0.1 ppb
<b>Er</b>	<sup>166</sup> Er	33.4	STD	Er	<0.1 ppt	<0.1 ppb
<b>Tm</b>	<sup>169</sup> Tm	100	STD	Tm	<0.1 ppt	<0.1 ppb
<b>Yb</b>	<sup>172</sup> Yb	21.8	STD	Yb	<0.1 ppt	<0.1 ppb
<b>Lu</b>	<sup>175</sup> Lu	97.4	STD	Lu	<0.1 ppt	<0.1 ppb
<b>Hf</b>	<sup>178</sup> Hf	27.2	STD	Hf	0.002	<0.1 ppb
<b>Ta</b>	<sup>181</sup> Ta	100.00	STD	Ta	0.040	0.0008
<b>Bi</b>	<b>Standard Interno</b>		STD, CCT, KED			
<b>Th</b>	<sup>232</sup> Th	100	STD	Th	0.001	<0.1 ppb
<b>U</b>	<sup>238</sup> U	99.3	STD	U	0.001	<0.1 ppb

### II.6.2.2. Modos de análisis

Como ya se ha indicado, el equipo de ICP-MS empleado en este estudio está equipado con tecnología de celda de colisión (CCT). Esto permite trabajar utilizando de forma programada 3 configuraciones diferentes del espectrómetro. Las principales diferencias entre los distintos modos se refieren a las diferentes condiciones de sintonización y aparecen resumidas en la Tabla II.2.

Así, y dependiendo de las posibles interferencias en los analitos de interés, se han utilizado los siguientes modos de trabajo o configuraciones:

- **Modo Standard:** En este modo no se hace uso de la CCT, la sensibilidad del ICP-MS es máxima y las posibles interferencias son minimizadas mediante la reducción de los óxidos ( $^{156}\text{CeO}/^{140}\text{Ce} < 0.03$ ) y los iones de doble carga ( $^{140}\text{Ce}^{++}/^{140}\text{Ce} < 0.03$ ) a los mínimos valores posibles.

En este modo se miden los elementos cuyas interferencias pueden ser minimizadas mediante una buena focalización o sintonización del instrumento.

- **Modo de celda de colisión convencional o CCT:** Se optimiza el instrumento introduciendo en la celda de colisión una mezcla de gases de alta pureza formada por  $\text{H}_2$  (8 %) + He (92 %), con un flujo aproximadamente de  $5 \text{ l min}^{-1}$ . Esta mezcla de gases reacciona con algunas moléculas del plasma, rompiéndolas y eliminando las interferencias causadas por éstas (Beres et al., 2004; Neubauer et al., 2003). Para la sintonización o ajuste de este modo se intenta minimizar la señal de la masa 80 ( $\text{Ar}_2$ ) pero sin elevar la relación de  $^{156}\text{CeO}/^{140}\text{Ce}$ . Como resultado, los efectos de las interferencias poliatómicas son eliminados, con una significativa reducción de la señal, mucho más marcada en la señal del blanco. Esto permite la determinación de analitos con concentraciones bajas que, de otro modo, se medirían más difícilmente (Beres et al., 2004).

Este modo es particularmente útil para la medida de los elementos de transición y algunos álcalis, todos ellos elementos claramente afectados por diversas interferencias producidas por el Ar o componentes mayoritarios de la matriz (cf. Tabla A.1 en el Anexo).

- **Modo celda de colisión como filtro de energía cinética (KED, Kinetic Energy Discrimination):** Se trata de una utilización especial de la celda de colisión (CCT) en la que el gas adicional no juega un papel fundamental sino que lo hace el hexapolo de dicha celda el cual actúa como filtro de energía cinética. Las principales diferencias de los parámetros de trabajo en relación con el modo de CCT convencional son los voltajes aplicados al hexapolo y al cuadrupolo. En el modo KED la diferencia entre ambos suele ser por lo menos de 4 V, mientras que el flujo de la mezcla de gases  $\text{H}_2 + \text{He}$  debe ser de aproximadamente  $3 \text{ l min}^{-1}$ . Esto se traduce en una reducción de la sensibilidad y una minimización drástica de los efectos de las interferencias poliatómicas. La optimización del ajuste para la utilización de este modo se ha efectuado minimizando la señal de  $^{59}\text{Co}$  ( $^{59}\text{CaOH}$ ) y maximizando la de  $^{63}\text{Cu}$  en una disolución de 400 ppm de Ca y 10 ppb de Cu.

Este modo tiene gran interés cuando se trabaja con concentraciones de matriz importantes como es el caso de las muestras investigadas. Utilizando el hexapolo como filtro de energía, se produce: (i) una reducción drástica de las interferencias poliatómicas, (ii) una reducción generalizada del fondo con lo que se mejora sensiblemente la relación pico/fondo para algunos elementos de interés, y (iii) una importante reducción de la sensibilidad del equipo.

Se utiliza, por ello, para determinar la concentración de aquellos elementos cuyas interferencias son muy importantes y su concentración en la muestra suficientemente elevada.

### II.6.2.3. Selección de isótopos y modos de medida

La selección del isótopo específico a utilizar en la cuantificación de un elemento está determinada fundamentalmente por los siguientes factores:

- **La abundancia relativa en la naturaleza.** Se seleccionan por ello preferentemente los isótopos más abundantes de cada elemento.
- **La ausencia de interferencias isobáricas.** Se elegirá, si es posible, el isótopo sin interferencias isobáricas.
- **El mínimo teórico de interferencias poliatómicas.** Esto es, las interferencias que aparecen reflejadas en la Tabla A.1 del Anexo que son las que teóricamente se formarían por combinación de elementos mayoritarios en las muestras geológicas, o bien aquellas generadas por el Ar, O, N, Li o B, todos ellos presentes en las muestras analizadas debido a los reactivos utilizados.

Además, la elección del modo de medida del espectrómetro para cada isótopo es función de la probabilidad de interferencias poliatómicas. El modo estándar es el más sensible y da los mejores resultados en la determinación de elementos presentes en muy baja concentración y con posibles interferencias poliatómicas mínimas, por ejemplo, las REE. El modo de CCT es adecuado para cuantificar los isótopos con moderadas interferencias poliatómicas, especialmente si éstas son resultado de reacciones del plasma o del disolvente. Se utiliza principalmente para medir los elementos de transición y algunos álcalis. El modo de KED es el más eficiente para eliminar interferencias pero debido a la sensibilidad reducida se utiliza para isótopos afectados por interferencias importantes y cuyas concentraciones esperadas son altas (por ejemplo, Si).

### II.6.3. Rutina de trabajo

#### II.6.3.1. Sintonización (*tuning*) y verificación del equipo

Previamente a la realización de cualquier experimento es necesario proceder al ajuste o sintonización (*tuning*) del ICP-MS a fin optimizar los siguientes parámetros: sensibilidad, calibración de masas, óxidos y los iones doblemente cargados en cada modo de funcionamiento. A tal efecto se utiliza una disolución conteniendo 10 ppb de diversos elementos que abarcan un rango elevado de masas, típicamente Be, Co, In, Ce y U, para sintonizar los modos Standard y CCT, mientras que para el modo KED el ajuste se realiza, como ya se ha indicado, utilizando una disolución que contiene 400 ppm de Ca y 10 ppb de Cu.

Las condiciones de trabajo típicas (parámetros de medida y de adquisición) para cada configuración experimental, así como sus especificaciones mínimas se presentan en la Tabla II.2.

La elección de las condiciones instrumentales más adecuadas implica lograr un compromiso entre: Sensibilidad máxima, nivel de óxidos mínimo, y cantidad de dobles cargas mínima.

Es necesario que haya un equilibrio entre todos estos parámetros ya que cada uno de ellos influye por separado en la calidad del análisis. Así, no sirve de mucho disponer de una sensibilidad de  $> 700.000$  cps para el  $^{115}\text{In}$  (elemento de referencia clásico en este tipo de métodos) si, por ejemplo, tenemos una relación 0.1 de  $^{156}\text{CeO}/^{140}\text{Ce}$ . En ese caso, los analitos que se vean afectados por las interferencias generadas debido a la formación de óxidos de otros analitos en el plasma estarían casi con toda seguridad mal analizados.

**Tabla II.2.** Especificaciones mínimas para cada configuración y parámetros de adquisición (cps, cuentas por segundo).

	<b>STANDARD</b>	<b>CCT</b>	<b>KED</b>
Sensitivity (1 ppb)	<sup>59</sup> Co 20000 cps <sup>115</sup> In 40000 cps <sup>238</sup> U 40000 cps	15000 cps 30000 cps 30000 cps	<sup>63</sup> Cu 1000 cps
<sup>156</sup> CeO/ <sup>140</sup> Ce	< 3 %	< 6 %	
<sup>140</sup> Ce <sup>++</sup> / <sup>140</sup> Ce	< 3 %	< 3 %	
<sup>59</sup> Co			< 100 cps
<sup>80</sup> Se		< 200 cps	
<sup>59</sup> Co/ <sup>80</sup> Se		1000 cps	
<sup>220</sup> Bkg	<100 cps	<100 cps	<100 cps
Additional gas (H <sub>2</sub> + He)	0	4.5 – 5.9 l min <sup>-1</sup>	2.7 – 3.1 l min <sup>-1</sup>
Plasma power		1400 W	
Coolant gas flow		14.5 l min <sup>-1</sup>	
Auxiliary gas flow		0.8-0.95 l min <sup>-1</sup>	
Nebuliser gas flow		0.83 – 0.90 l min <sup>-1</sup>	
Sample uptake rate		1 ml min <sup>-1</sup>	
Delay time	20 s	30 s	20 s
Adquisition mode		Peak jumping	
Channels		1	
Dwell time		10 ms	
Sweeps		100	
Adquisition time		75 s	
Dead time		45 ns	
Wash time		60 s	
Uptake time		45 s	

### II.6.3.2. Diseño del experimento

Los tres modos de funcionamiento se aplican secuencialmente a la muestra precisando un intervalo de tiempo (delay time) entre cada modo para permitir que el sistema se estabilice en las nuevas condiciones. Las condiciones de sintonización de cada modo, el delay time y los parámetros del ICP-MS se muestran en la Tabla II.2.

Una vez comprobado que la sintonización del equipo es la adecuada, se configuran las condiciones del experimento y se disponen las muestras como sigue:

- Blanco de procedimiento. Para asegurar el acondicionamiento de los conos
- Blanco de procedimiento para la calibración
- Recta de calibrado (3 CRMs)
- Solución para control de la deriva (DCS, *Drift Correction Standard, CRM*)
- 4 ó 5 muestras problema
- DCS
- 4 ó 5 muestras problemas
- DCS
- ...

### Calibración externa mediante materiales de referencia (CRM)

Dado que el propósito del estudio era la determinación directa de un gran número de elementos de cualquier serie de muestras, se rechazó el uso de procedimientos de calibración mediante el método de adición estándar, debido a los altos tiempos y costes requeridos. Para la puesta a punto del método se ha utilizado la calibración externa, esto es, se miden una serie de muestras de composiciones conocidas al comienzo del experimento, de modo que sea posible establecer una curva de calibrado en la que se enfrentan concentración vs. intensidad medida. Una vez obtenidos los datos correspondientes a las muestras problema, la intensidad de estas es representada en la curva de calibrado y calculada la concentración.

En los métodos de calibración externa, ampliamente usados en determinaciones por ICP-MS (Jarvis et al., 2003), una serie de estándares externos son preparados diluyendo soluciones estándar monoelementales comerciales, conteniendo todos los analitos de interés y abarcando el intervalo de concentraciones esperadas. Sin embargo, el uso de soluciones de calibración de este tipo en análisis geoquímicos implica serios inconvenientes, en particular:

- la casi imposibilidad de reproducir en el laboratorio el gran número de elementos con concentraciones extremadamente variables (que fluctúan desde pocos ppt a ppm) que se pueden encontrar en muestras reales, y
- la gran diferencia en la composición de la matriz entre soluciones estándar sintéticas y las fusiones de materiales geológicos; los intentos realizados para superar este problema mediante la adición de fundente a las soluciones de calibración han demostrado un comportamiento significativamente diferente entre esta mezcla y las muestras naturales (Hall y Plant, 1992).

En el caso de los métodos desarrollados en laboratorios de Geoquímica, a menudo se suele preferir el uso de materiales de referencia internacionales (CRM) lo más similares posible a las muestras problema para la calibración de los equipos de ICP-MS, al igual que se hace, por ejemplo, en el caso de los análisis mediante XRF (Murray et al., 2000).

Por lo tanto, con el fin de garantizar la similitud de la matriz entre los patrones de calibración y las muestras, se han usado CRMs geológicos para la calibración externa, disueltos por el mismo método de fusión + disolución (Apartado II.5.1) que las muestras problema. Los CRMs fundidos están más estrechamente ajustados en cuanto a la la matriz (matrix matched) que los patrones simples o mixtos. Además, la respuesta del equipo y las correcciones de interferencias isobáricas y poliatómicas son más consistentes (Eggins et al., 1997; Murray et al., 2000; Lawrence et al., 2006). La elección concreta de CRMs para cada experimento se hará en función de la composición esperada de las muestras. Esto es, para analizar supuestas rocas básicas, se utilizarán basaltos o andesitas en la recta de calibración; mientras que rocas más silíceas, o sea granitos y granodioritas, son elegidos para hipotéticas rocas ácidas.

A lo largo de los experimentos realizados se ha comprobado que el uso de materiales de referencia internacionales (o incluso internos, en algunos casos) ofrece una serie de ventajas definitivas frente al uso de soluciones sintéticas multielementales (Eggins et al., 1997; Murray et al., 2000; Lawrence et al., 2006) de entre las que cabe destacar:

- Los patrones de calibración tipo CRM poseen una matriz idéntica a la de las muestras a analizar, lo que implica correcciones de interferencias moleculares e isobáricas internamente consistentes. Evidentemente, para ello los CRM deben prepararse exactamente igual, esto es, con iguales niveles de TDS y el mismo tipo de ácido que los materiales a analizar.

- El proceso de preparación utilizado es simple, idéntico y reproducible para las muestras y los estándares.
- Se evita la contaminación potencial de los analitos producida por las impurezas de las soluciones estándar sintéticas, sobre todo en las soluciones de REE.
- Las muestras naturales presentan el efecto Oddo-Harkins (Lawrence et al., 2006) y, en principio, también deberían de hacerlo los estándares sintéticos multielementales para poder ser utilizados con fiabilidad. Según esta ley, en la naturaleza son más abundantes las concentraciones de los elementos con número atómico par que las de los de número atómico impar. Este hecho es sumamente difícil de reproducir en los patrones sintéticos confeccionados a partir de soluciones monoelementales por lo que, en la práctica, no se pueden comparar con igual validez con las soluciones de las muestras geológicas.
- La composición de las rocas utilizadas como patrones de calibración es constante, siendo dichos patrones fácilmente asequibles a los investigadores interesados, ya sea para su uso en las medidas cuantitativas mediante ICP-MS o bien para trabajos de intercomparación entre laboratorios.

El uso de CRMs acarrea ciertas dificultades debidas a que:

- para muchos CRMs solo se disponen de valores recomendados (RV) o propuestos y no de valores certificados;
- estos valores a veces fueron obtenidos por métodos analíticos que, para algunos elementos, especialmente los menos abundantes, implican altos límites de detección y alta incertidumbre, y
- los valores recomendados y propuestos han sido obtenidos para diferentes tratamientos de muestra, resultando una notable diferencia en los valores para algunos elementos, sobre todo, aquellos que son más difíciles de mantener en solución como los HFSE, habiendo sido normalmente subestimados (Panteeva et al., 2003).

En resumen el principal inconveniente se deriva de la posibilidad de incorporación de un error sistemático en las medidas al asumir como verdaderos los valores de los CRMs usados para la calibración. Por ello, a la hora de interpretar los datos analíticos obtenidos es importante tener en cuenta que las concentraciones certificadas, tanto las usadas para la construcción de las rectas de calibrado como las usadas con función de test (esto es, simulando muestras desconocidas) tienen un determinado error que, en algunos casos, es asumible pero, en otros, puede llevar a resultados inexactos si no se toman algunas precauciones como se expone a continuación.

### **Selección de los materiales de referencia (CRM)**

A pesar del esfuerzo invertido por diferentes organismos en la elaboración de los materiales de referencia, a menudo es difícil saber para algunos elementos cuáles son los valores que más se acercan a la composición real del CRM y, por tanto, cuáles son los valores que se deben utilizar. Por lo general esto es debido a la ausencia de datos certificados para dichos elementos e incluso, cuando estos existen, a las discrepancias entre los resultados obtenidos por diferentes laboratorios y métodos de análisis, en ocasiones atribuidos a heterogeneidad de la muestra. Por este motivo, antes de decidir qué valores recomendados se deben utilizar para el calibrado se ha realizado un estudio previo para analizar el nivel de fiabilidad de dichos valores, garantizando la ausencia de artefactos en la recta de calibración. Se ha efectuado esta verificación para todos los CRM utilizados a lo largo del estudio. En la Tabla II.3 únicamente se exponen los CRM que, después de un estudio exhaustivo, se decidió que tenían los valores suficientes y fiables, por lo tanto idóneos para el estudio aquí presentado. Se descartaron otros materiales por no disponer de valores para todos los elementos investigados en este trabajo o encontrarse una gran disparidad entre los diferentes autores.

**Tabla II.3.** Listado de materiales utilizados para la implementación del método. Se incluye la clasificación de los mismos, el organismo que los proporciona y los datos tomados como referencia.

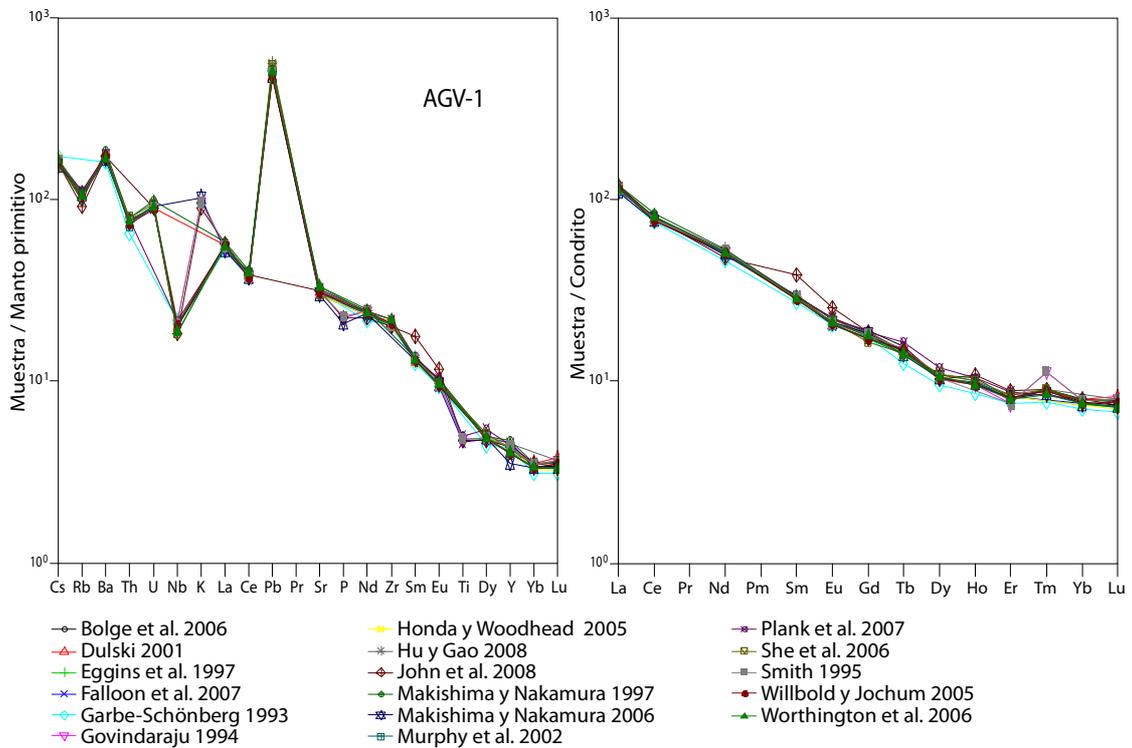
<b>CRM</b>	<b>Tipo de material</b>	<b>Procedencia</b>	<b>Valores Referencia</b>
BE-N	basalto	CNRSPG	Govindaraju (1994)
MA-N	granito	CNRSPG	Govindaraju (1994)
AGV-1	andesita	USGS	Jochum and Nehring (3/2007)
AGV-2	andesita	USGS	Jochum and Nehring (3/2007)
BCR-1	basalto	USGS	Jochum and Nehring (11/2006)
BCR-2	basalto	USGS	Jochum and Nehring (11/2006)
BIR-1	basalto	USGS	Jochum and Nehring (11/2006)
BHVO-2	basalto	USGS	Jochum and Nehring (11/2006)
G-2	granito	USGS	Govindaraju (1994)
JA-2	andesita	GSJ	Imai et al. (1995)
JG-1a	granodiorita	GSJ	Imai et al. (1995)

Con esta finalidad, y para visualizar fácilmente las diferencias e inconsistencias, los valores recomendados por los distintos autores para los CRM (recopilados de la base de datos GeoRem en <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/> © MPI für Chemie, Mainz, Germany) se han representado en diagramas normalizados en los que se incluyen los elementos de interés en estudios geoquímicos. En el eje X se representan los elementos y en el eje Y la relación de las concentraciones de estos frente a una relación conocida y constante (ej., condrito, OIB, manto primordial,...). A título de ejemplo se presentan 2 diagramas diferentes para cada material de referencia. Uno de ellos es un *spider* multielemental en el que se representan un amplio espectro de elementos frente al manto primitivo (diagrama de Sun y McDonough, 1989), el otro es el diagrama para los contenidos en REE normalizados frente al contenido condritico de Nakamura (1974). Obviamente, en este trabajo no se pretende estudiar el significado desde un punto de vista petrogenético de las tendencias definidas por los diferentes materiales de referencia en dichos diagramas, sino establecer la coherencia geoquímica de los mismos con vistas a la utilización de los datos disponibles de composición de dichos CRM para la elaboración de las rectas de calibrado.

En las Figuras II.7 a la II.17 se muestra la proyección de las composiciones de los siguientes materiales de referencia: AGV-1, AGV-2, BCR-1, BCR-2, BE-N, BIR-1, BVHO-2, G-2, JA-2, JG-1a, MA-N en los diagramas multielementales y de REE mencionados. Como puede observarse, los gráficos revelan que algunos de los valores 'certificados' no son asumibles y deben desecharse en la construcción de las rectas de calibrado.

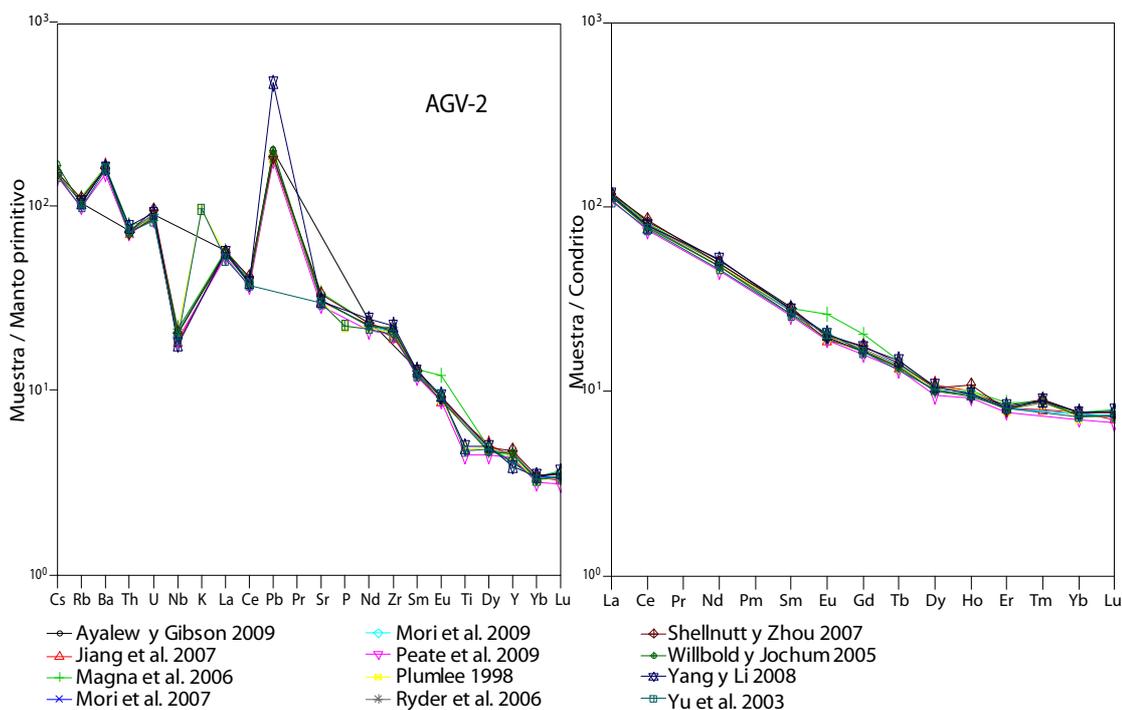
Las variaciones encontradas en los materiales de referencia empleados en este estudio y sus implicaciones se exponen a continuación.

**Patrón AGV-1:** Los valores encontrados para el patrón AGV-1 se muestran en la Figura II. 7. Los valores de Sm y Eu de John et al. (2008) son notablemente más altos que los del resto de autores. Smith (1995) y Govindaraju (1994), ambos presentan un valor de 0.34 ppm para el Tm, siendo 0.27 ppm el promedio de los demás.



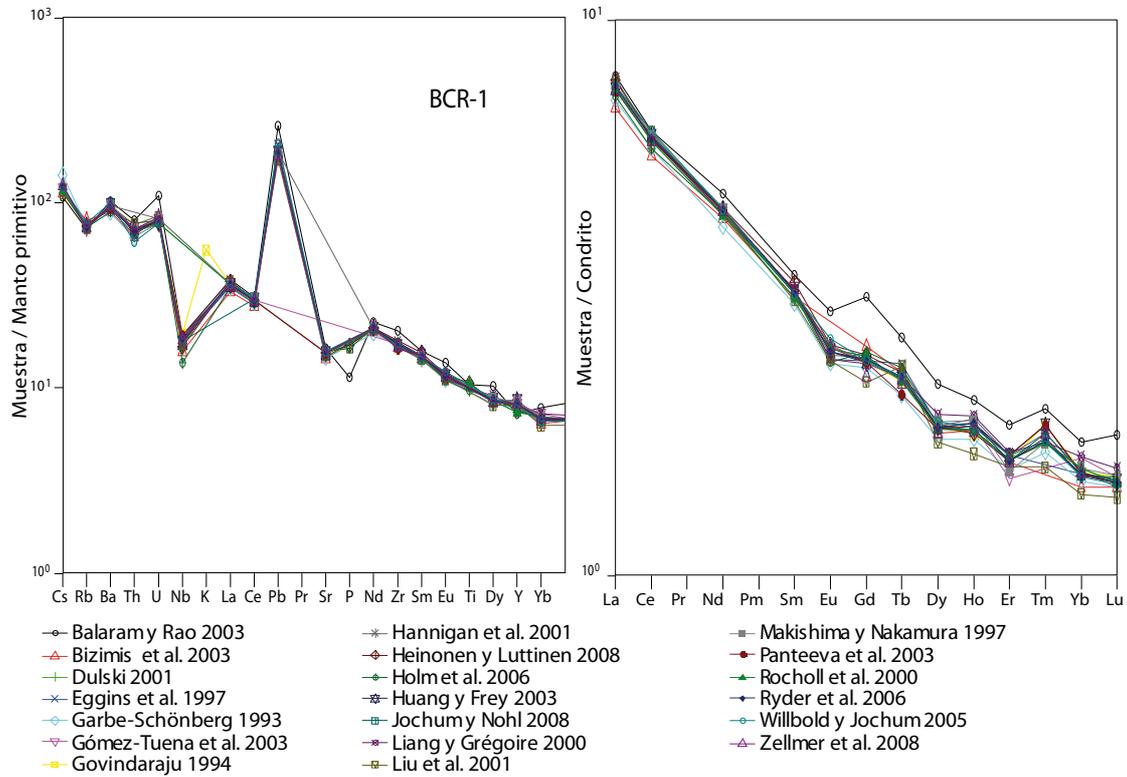
**Figura II.7.** Diagramas normalizados en los que se representan los valores recomendados por diferentes autores para el patrón AGV-1. A: diagrama multielemental con valores normalizados frente al manto primitivo (Sun y McDonough, 1989); B: diagrama de REE con valores normalizados frente al contenido condritico (Nakamura, 1974).

**Patrón AGV-2:** En la Figura II.8 se exponen los valores propuestos por 12 autores diferentes para el patrón AGV-2. En este patrón simplemente cabe señalar dos discrepancias significativas. La primera sería el dato de Pb que sugieren Yang y Li (2008), y que es 3 veces superior a los expuestos por los demás autores. La segunda discrepancia se visualiza mejor en el diagrama de REE, la cantidad de Eu y Gd apuntadas por Magna et al. (2006), 2.04 y 5.6 ppm, respectivamente, son más cuantiosas que el resto, siendo la media para el Eu de 1.53 ppm y de 4.65 para el Gd ppm. Por lo demás no se aprecian grandes diferencias para los diferentes elementos entre los diferentes autores, por lo que este material se podría considerar bien caracterizado y buen candidato para la construcción de rectas de calibración u otras aplicaciones.



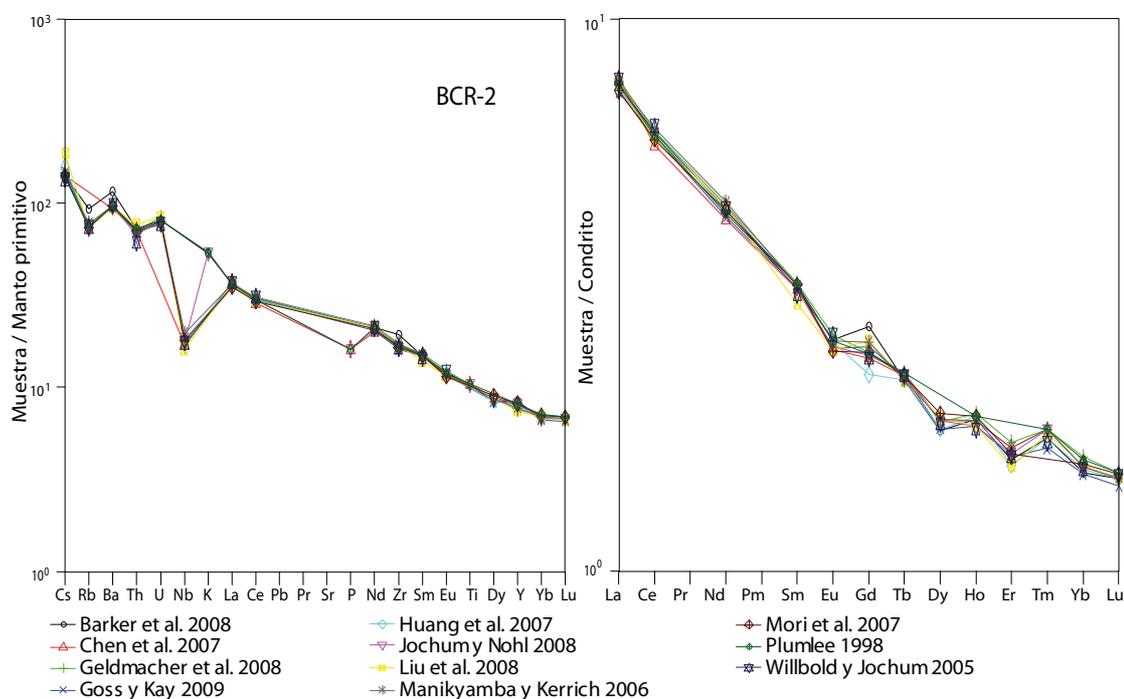
**Figura II.8.** Diagramas normalizados en los que se representan los valores recomendados por diferentes autores para el patrón AGV-2. A: diagrama multielemental con valores normalizados frente al manto primitivo (Sun y McDonough, 1989); B: diagrama de REE con valores normalizados frente al contenido condritico (Nakamura, 1974).

**Patrón BCR-1:** En la Figura II.9 se representan una recopilación de diferentes valores publicados para el patrón BCR-1. En este caso simplemente habría que destacar el caso de Balaram y Rao (2003), en el que la concentración de P es más baja, y tanto las REE como el U son un poco más altas que la media. Por lo demás no se observan discrepancias significativas entre los valores publicados por los diferentes autores. Además, existe una gran cantidad de análisis concordantes publicados lo que le convierte en un patrón excelente para la utilización en las rectas de calibrado, o bien como solución de control o de deriva.



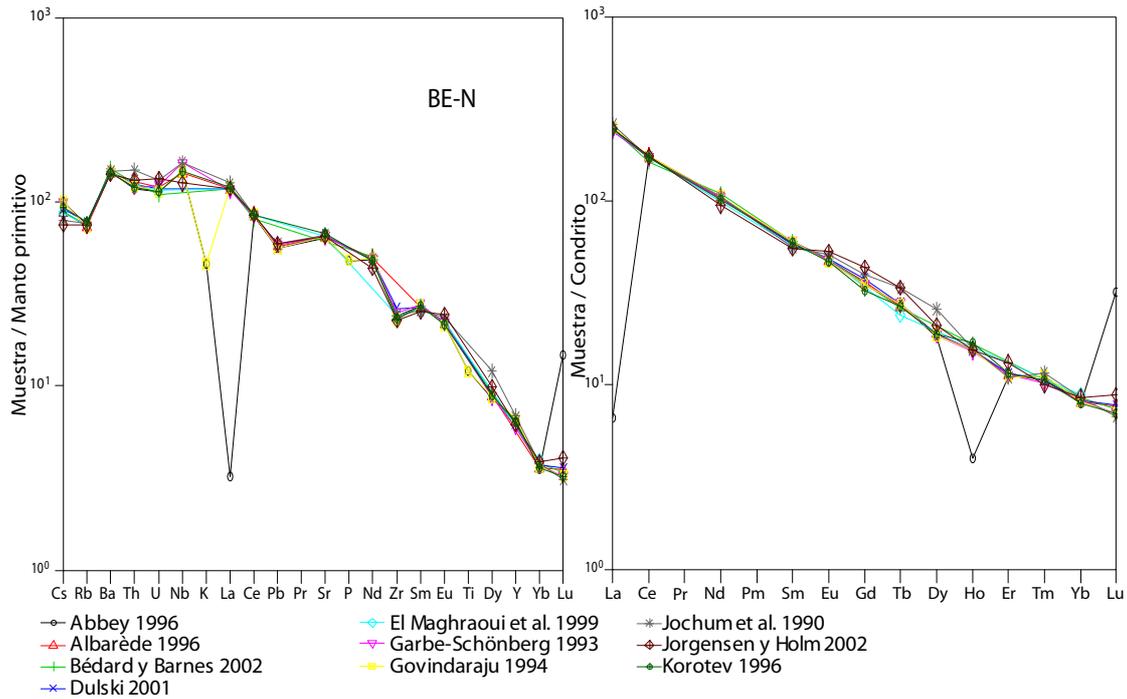
**Figura II.9.** Diagramas normalizados en los que se representan los valores recomendados por diferentes autores para el patrón BCR-1. A: diagrama multielemental con valores normalizados frente al manto primitivo (Sun y McDonough, 1989); B: diagrama de REE con valores normalizados frente al contenido condritico (Nakamura, 1974).

**Patrón BCR-2:** La compilación de datos para el material BCR-2 se presenta en la Figura II.10. Se observa que no hay disconformidad notable entre los distintos autores, cabría destacar una pequeña divergencia en los valores de Gd, sin ser de gran relevancia, con una desviación estándar de 0.4. Por lo tanto al igual que el BCR-1, es un buen candidato para el uso en la recta de calibrado, como solución control o de deriva.



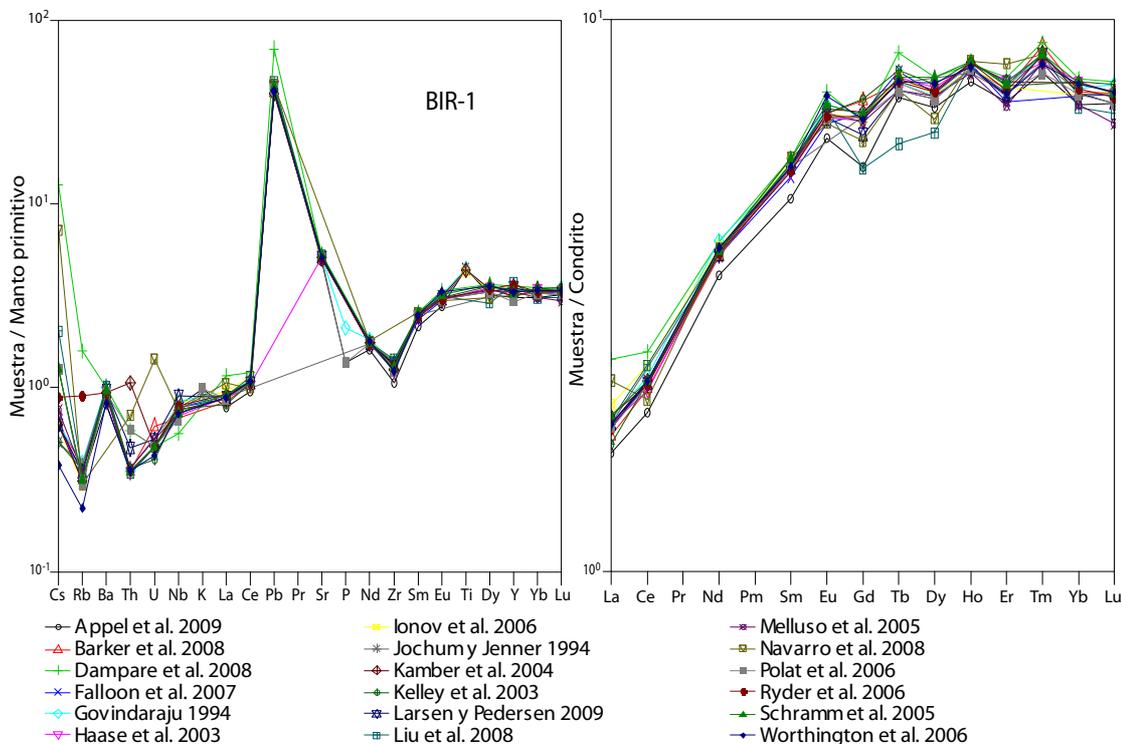
**Figura II.10.** Diagramas normalizados en los que se representan los valores recomendados por diferentes autores para el patrón BCR-2. A: diagrama multielemental con valores normalizados frente al manto primitivo (Sun y McDonough, 1989); B: diagrama de REE con valores normalizados frente al contenido condritico (Nakamura, 1974).

**Patrón BE-N:** Los contenidos recopilados para el patrón BE-N se muestran en la Figura II.11. Los valores de La y Ho de Abbey (1996) son notablemente más bajos que los del resto de autores, en cambio el valor del Lu presenta una clara anomalía positiva, difícilmente explicable por procesos naturales. Las medias de los valores recopilados para Ho, La y Lu son: 1.10; 82.5 y 0.25 ppm, respectivamente, mientras que los datos de Abbey (1996) son: 0.28; 2.2 y 1 ppm, respectivamente. También se observan variaciones significativas en elementos como Zr, Th y Dy. En este caso, la concentración de Zr en la muestra estaría por encima de los límites de detección de las técnicas utilizadas, sin embargo, es sabido que el porcentaje de recuperación del Zr en muestras silicatadas está claramente relacionado con la técnica de ataque de la muestra, lo que explicaría las diferencias observadas (Panteeva et al., 2003).



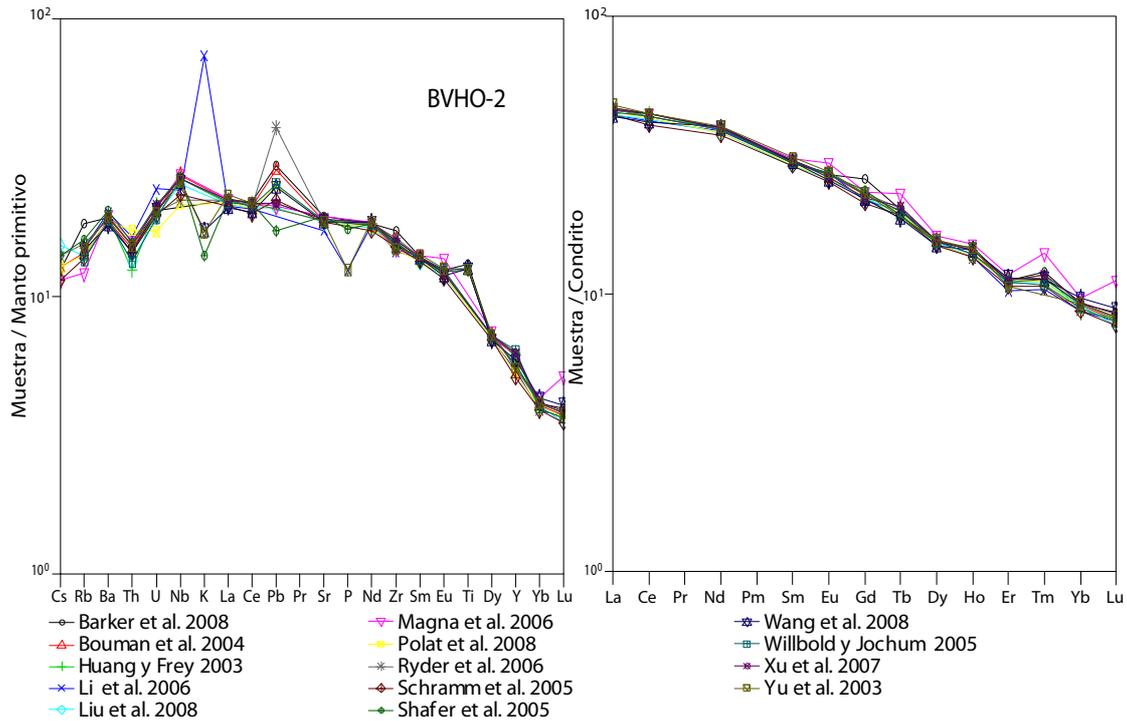
**Figura II.11.** Diagramas normalizados en los que se representan los valores recomendados por diferentes autores para el patrón BE-N. A: diagrama multielemental con valores normalizados frente al manto primitivo (Sun y McDonough, 1989); B: diagrama de REE con valores normalizados frente al contenido condritico (Nakamura, 1974).

**Patrón BIR-1:** En la Figura II.12 se exponen una selección de diferentes valores publicados para el patrón BIR-1. A pesar del número elevado de datos encontrados, los análisis de ciertos elementos muestran gran dispersión, es el caso del Cs, Th en el diagrama multielemental. En el caso de las REE, la tendencia general también es de gran dispersión, lo que se podría explicar por las concentraciones tan bajas de dichos elementos en este material.



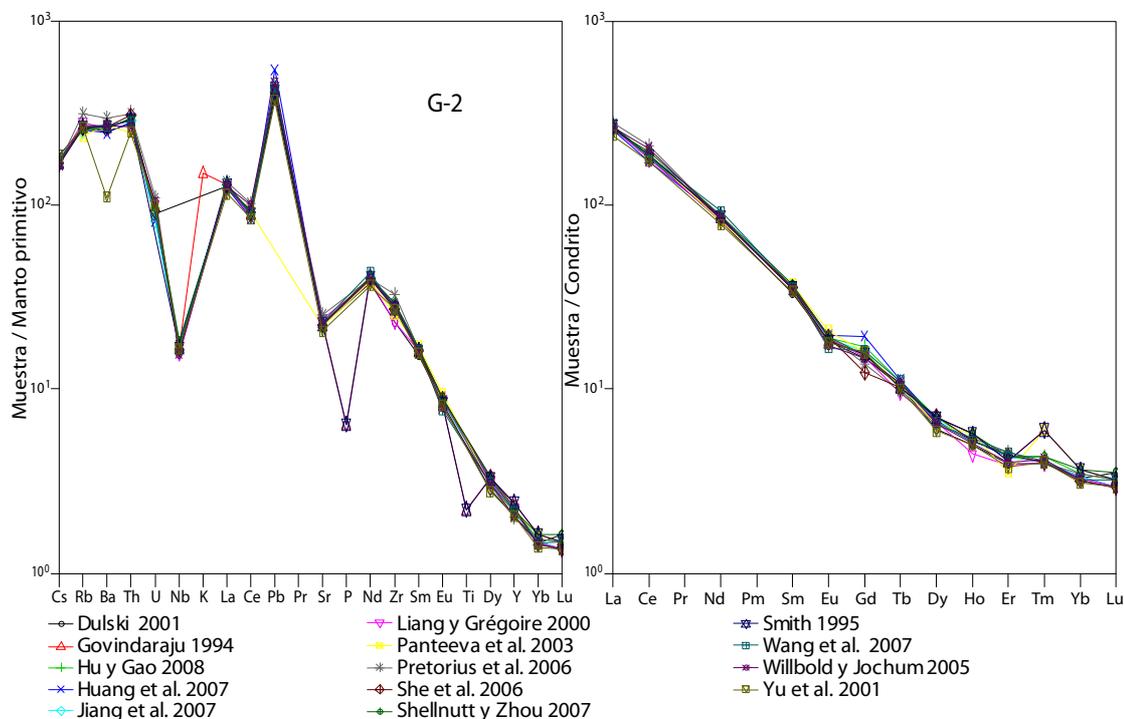
**Figura II.12.** Diagramas normalizados en los que se representan los valores recomendados por diferentes autores para el patrón BIR-1. A: diagrama multielemental con valores normalizados frente al manto primitivo (Sun y McDonough, 1989); B: diagrama de REE con valores normalizados frente al contenido condritico (Nakamura, 1974).

**Patrón BVHO-2:** En el gráfico de la Figura II.13 se representan las concentraciones publicadas para el patrón BVHO-2. Lo más significativo es la dispersión que se observa para los datos de Pb, con datos que varían desde 1.22 a 2.89 ppm. En el caso del P solamente se dispone de 3 valores, Li et al. (2006) y Yu et al. (2003) proponen una concentración de 1178 ppm y en cambio Shaffer et al. (2005) dan un valor de 1658 ppm, siendo difícil discernir cuál de ellos se debe elegir como apropiado. Li et al. (2006) presenta una concentración de K aproximadamente 4 veces mayor a las propuestas por los demás autores. Con respecto al diagrama de las REE se debe destacar la tendencia más alta de los valores presentados por Magna et al. (2006). En términos generales el patrón BVHO-2 tiene buenas condiciones para usarse en la recta de calibrado o como control de deriva.



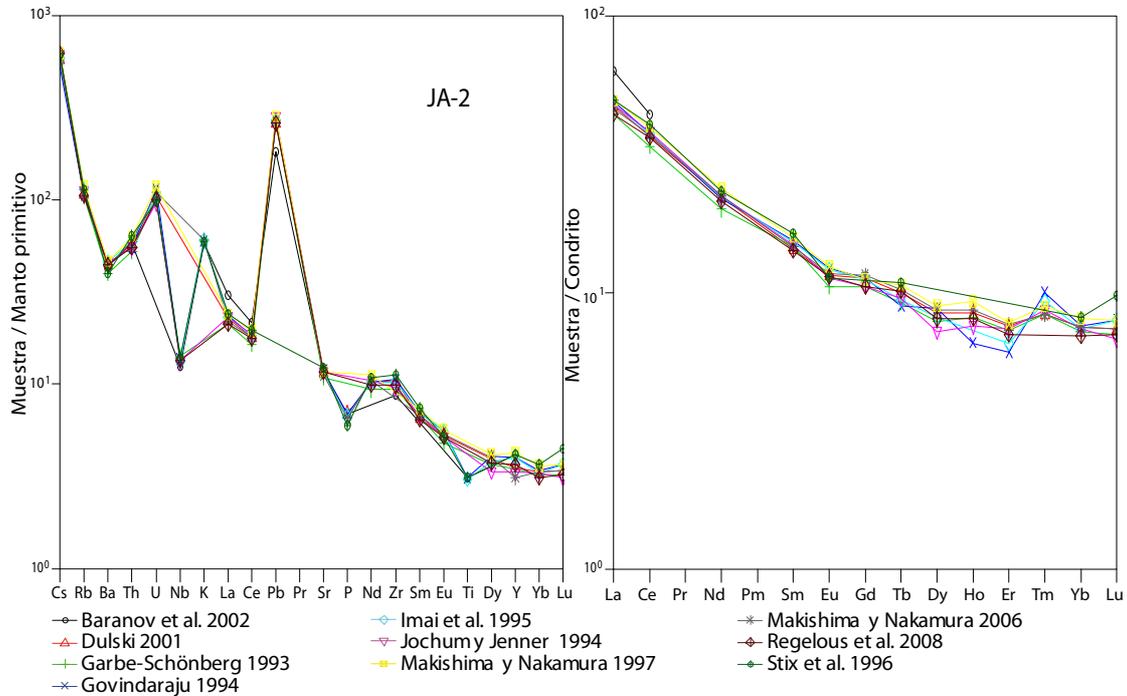
**Figura II.13.** Diagramas normalizados en los que se representan los valores recomendados por diferentes autores para el patrón BVHO-2. A: diagrama multielemental con valores normalizados frente al manto primitivo (Sun y McDonough, 1989); B: diagrama de REE con valores normalizados frente al contenido condritico (Nakamura, 1974).

**Patrón G-2:** En el caso del patrón G-2 (Figura II.14) los diagramas multielementales muestran de manera general homogeneidad para todos elementos. Hay que recalcar la clara anomalía que tiene el valor de Ba de Yu et al. (2001), por lo que este dato no se debería tomar en cuenta. Por lo demás, conviene fijarse en la variación en los datos de Gd y notar las dos tendencias claras que presentan los diferentes autores en los valores de Tm. Una de ellas presenta una evidente anomalía positiva y la otra tendencia totalmente plana.



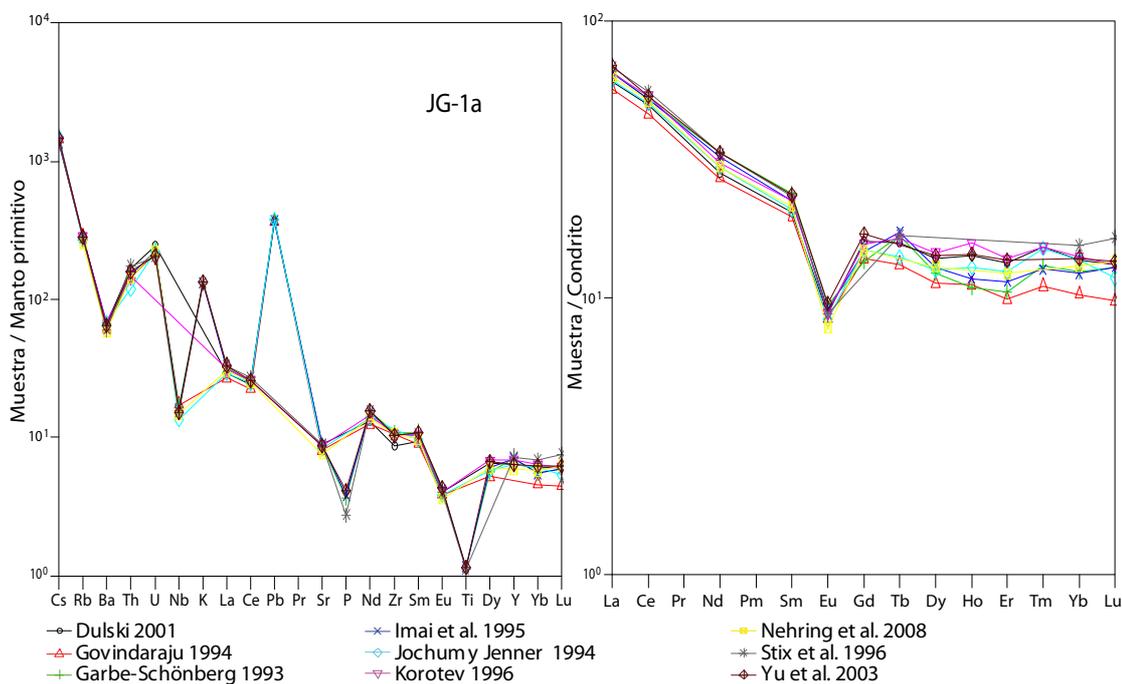
**Figura II.14.** Diagramas normalizados en los que se representan los valores recomendados por diferentes autores para el patrón G-2. A: diagrama multielemental con valores normalizados frente al manto primitivo (Sun y McDonough, 1989); B: diagrama de REE con valores normalizados frente al contenido condritico (Nakamura, 1974).

**Patrón JA-2:** En las Figura II.15 se muestra el gráfico obtenido para el material de referencia JA-2. Como puede observarse en este caso no existen discrepancias significativas entre los valores publicados por los diferentes autores. Además, existe una gran cantidad de análisis publicados los cuales son concordantes, lo que le convierte en un patrón excelente para la utilización en las rectas de calibrado, o bien como solución de control o de deriva. Simplemente señalar los datos para La de Baranov et al. (2002) y para Lu de Stix et al. (1996) con cifras más elevadas que el resto de los autores.



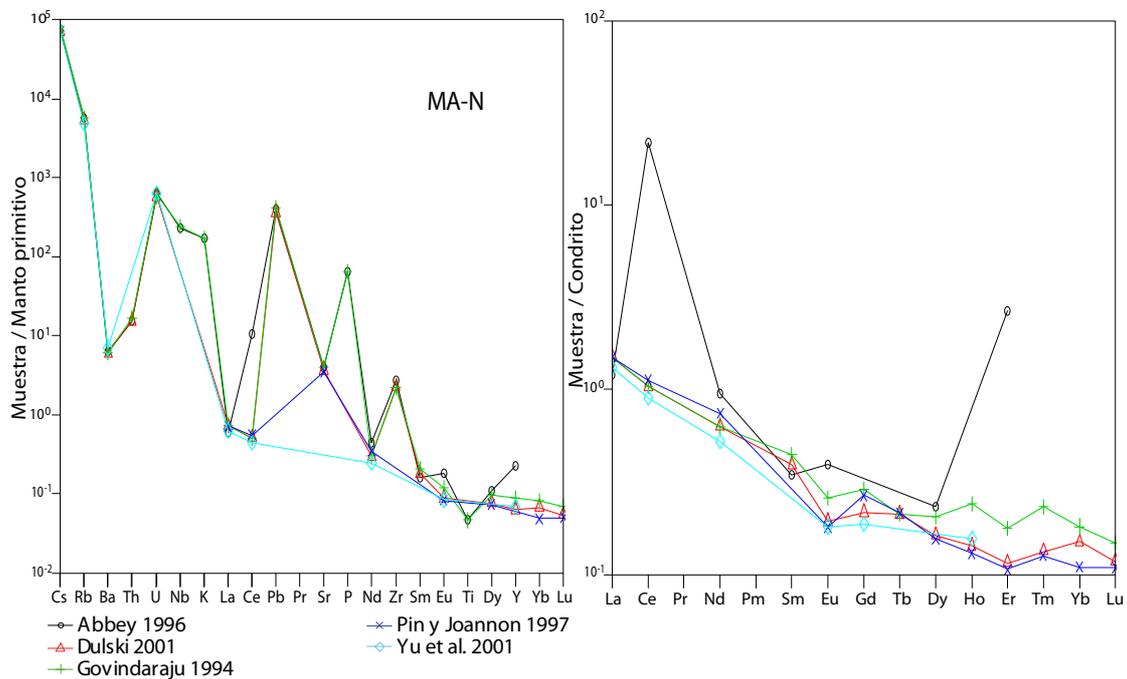
**Figura II.15.** Diagramas normalizados en los que se representan los valores recomendados por diferentes autores para el patrón JA-2. A: diagrama multielemental con valores normalizados frente al manto primitivo (Sun y McDonough, 1989); B: diagrama de REE con valores normalizados frente al contenido condritico (Nakamura, 1974).

**Patrón JG-1a:** En la Figura II.16 se representan los valores recopilados para el granito JG-1a. Puede apreciarse cómo las variaciones en la concentración afectan de manera generalizada a todas las REE.



**Figura II.16.** Diagramas normalizados en los que se representan los valores recomendados por diferentes autores para el patrón JG-1a. A: diagrama multielemental con valores normalizados frente al manto primitivo (Sun y McDonough, 1989); B: diagrama de REE con valores normalizados frente al contenido condritico (Nakamura, 1974).

**Patrón MA-N:** Los valores recopilados para el material MA-N aparecen representados en la Figura II.17. El primer punto a recalcar es el hecho que los datos encontrados son escasos y en cierta medida antiguos. En el diagrama multielemental se puede percibir notablemente el hecho de que los datos de Abbey (1996) para Ce e Y son anómalos. Las concentraciones medias de los demás autores para estos elementos son 0.89 ppm y 0.33 ppm, respectivamente; los propuestos por Abbey (1996) en cambio son 19 ppm y 1 ppm. Igualmente en el caso de las REE son anómalos el valor de Er (0.6 ppm), así como el de Eu. En este último caso la tendencia de los demás autores es a una pequeña anomalía negativa, en cambio, según Abbey muestra anomalía positiva. Además, en el diagrama de REE se aprecia que los datos de Govindaraju (1994) para las REE pesadas se sitúan por encima de los del resto de autores. Estas diferencias tan notables para las HREE (de 0.024 a 0.04 ppm de Er, ó 0.038 a 0.07 ppm de Tm, por ejemplo) pueden ser debidas a las bajas concentraciones de dichos elementos en este tipo de roca (basalto), unido a unos límites de detección insuficientes en las medidas más antiguas.



**Figura II.17.** Diagramas normalizados en los que se representan los valores recomendados por diferentes autores para el patrón MA-N. A: diagrama multielemental con valores normalizados frente al manto primitivo (Sun y McDonough, 1989); B: diagrama de REE con valores normalizados frente al contenido condritico (Nakamura, 1974).

---

En conclusión, del estudio comparativo de los datos composicionales publicados para los materiales de referencia de uso más frecuente y con mayor disponibilidad de datos, se deduce lo siguiente:

- Las concentraciones publicadas por distintos autores son en ocasiones sensiblemente diferentes entre sí, mostrando enriquecimientos o empobrecimientos generalizados (caso de las REE en JG-1a, por ejemplo), o bien puntuales (ej., Lu en el patrón BE-N).
- Las diferencias entre los datos publicados por diferentes autores para algunos elementos superan ampliamente los errores aceptables. Es el caso por ejemplo de Gd y Tm en el G-2.
- El hecho de disponer de un mayor número de análisis para una misma muestra permite discriminar más fácilmente aquellos valores anómalos que no deben ser tenidos en cuenta para la calibración instrumental.

Además de las diferencias e inconsistencias en los valores de los valores propuestos que, por lo general, son debidas a los malos límites de cuantificación del método, se debe reparar en el hecho de que en ocasiones los valores publicados contienen errores inaceptables, ej., La en el MA-N:  $24.9 \pm 25.87$  ppm y Zn en BE-N:  $120 \pm 99$  ppm (Govindaraju, 1995), este hecho no se refleja en los diagramas y, por tanto, debe ser tenido en cuenta mediante un examen cuidadoso de los datos de referencia utilizados. El desarrollo de la base de datos geoquímicos GeoReM (Jochum et al., 2005; Jochum y Nohl, 2008) ha resuelto en parte este problema para algunos CRM. En GeoReM se proponen valores nuevos para numerosos CRM mientras que los valores antiguos con errores inaceptables son corregidos. En la Tabla II.3 se listan los CRMs usados en este estudio, así como los valores usados de referencia en cada caso.

Con el objeto de minimizar la posibilidad de los errores introducidos por el uso de valores “no reales” de los CRMs, se han elaborado sistemáticamente curvas de calibración utilizando 3 CRM y un blanco de procedimiento. Esto permite eliminar puntos con valores anómalos de cualquier recta de calibrado, manteniendo la exactitud de la calibración. De esta forma, si uno de los elementos con gran variabilidad según los distintos autores se desvía claramente de la recta de calibrado, este punto es desechado para la cuantificación del elemento en cuestión y la calibración del experimento no se ve afectada de manera significativa. (cf. Figura II.18). Esto sucede a menudo con las rectas de calibrado construidas a partir de valores mal establecidos de HREE o de los denominados “valores de información” de los HFSE.

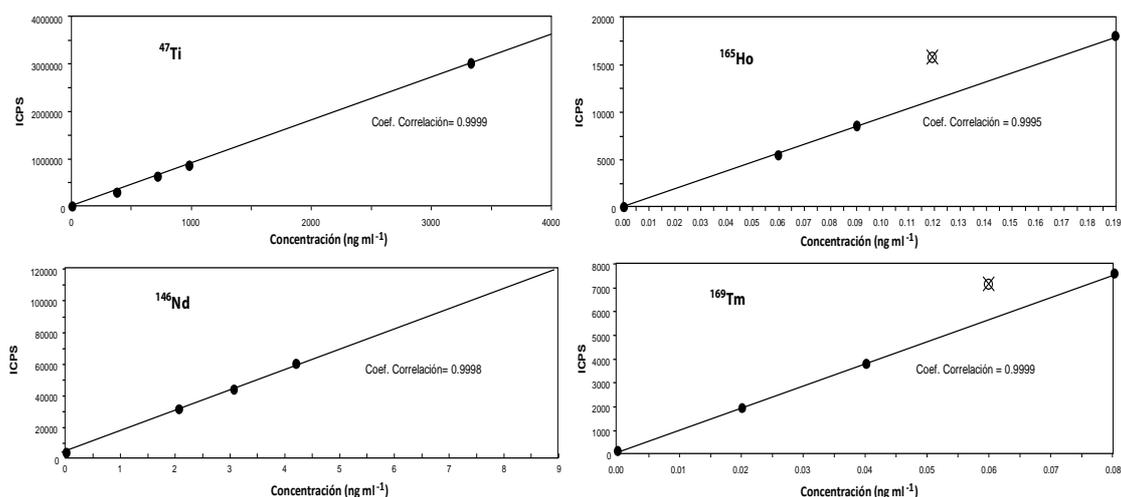
Esta técnica de calibración, empleando varios CRM diferentes, supone una variación con respecto a las clásicamente empleadas en los análisis por ICP-MS, donde lo habitual es utilizar varias disoluciones de un único CRM (Eggins et al., 1997; Lawrence et al., 2006). El problema que conlleva el procedimiento convencional es que, ante un valor de concentración anómalo como los mencionados anteriormente, no sería posible su corrección y, por lo tanto, todos los resultados obtenidos tendrían la misma tendencia errónea que el patrón de calibración. Estos problemas se evitan al usar varios materiales de referencia para la calibración. Además, la utilización de un único material de referencia con diferentes diluciones implica la utilización de patrones de calibración con notables diferencias de TDS, lo que se traduce en evidentes diferencias entre la matriz de las muestras y los patrones.

De lo expuesto anteriormente se puede deducir la importancia de realizar una buena selección de los CRMs que se utilizarán en la recta basándose en un exhaustivo estudio previo de los valores proporcionados para cada material. Además, debe tenerse en cuenta que los materiales a analizar pueden presentar concentraciones altamente variables. En base a esta heterogeneidad de los resultados esperados es conveniente elegir los

patrones de calibración más ajustados a las muestras a analizar. Aunque teóricamente las rectas de calibrado del ICP-MS son lineales hasta incluso 10 órdenes de magnitud, es preferible tratar de incluir todas las muestras dentro de la curva de calibrado definida al comienzo del experimento. En la práctica, esto es, en la aplicación del método a casos concretos de análisis de rocas, los materiales de referencia para la calibración se han elegido atendiendo a la clasificación petrológica de las muestras a analizar: CRM con altos contenidos en sílice para el análisis de muestras graníticas y afines, y materiales tipo rocas intermedias a básicas para las muestras basálticas s.l. Cada grupo se analiza en diferentes experimentos utilizando patrones de calibración de composición más o menos comparable a la de las muestras. Esto garantiza la similitud de la matriz entre la muestra y el estándar y, por lo tanto, niveles de viscosidad de la solución comparables y efectos de matriz mínimos.

En la Figura II.18 se muestran varias rectas de calibrado obtenidas en diferentes experimentos para distintos elementos analizados. Todas las rectas empleadas para la calibración en los experimentos de este estudio presentan índices de correlación  $R^2 > 0.999$ .

Todos los materiales utilizados en este estudio, tanto los usados para la calibración, como los empleados como disoluciones para la corrección de la deriva, y los analizados como muestras problemas para la validación del método están resumidos en la Tabla II.3.



**Figura II. 18.** Rectas de calibrado para diferentes elementos usando blanco de procedimiento y CRMs preparados como las muestras problemas. En caso de diferencias importantes entre los valores recomendados y los reales, el correspondiente punto es eliminado de la curva de regresión (ej.; Ho y Tm).

#### II.6.4. Corrección de la deriva

La deriva instrumental es un proceso relativamente importante en los análisis por ICP-MS, especialmente en el análisis de materiales silicatados fundidos ya que está estrechamente unida al efecto matriz generado por matrices complejas. En el tratamiento de rocas por fusión + disolución, la adición de Li es el principal responsable de la existencia de una deriva que conlleva una pérdida de señal de aproximadamente el 30 % durante un experimento de 2 horas (Figura II.19). Este elemento puede depositarse en los componentes de la interfase y en el sistema de lentes, provocando una obturación progresiva de los conos con la consecuente pérdida de señal.

Los efectos de la deriva fueron minimizados mediante el acondicionamiento de los componentes del ICP-MS previamente a la sintonización. Para ello se llevó a cabo la aspiración continua de una solución de LiBO<sub>2</sub> fundido

en la misma concentración que las muestras durante aproximadamente 30 minutos (Beres et al., 2004). Esto produce un recubrimiento uniforme del sistema de lentes y conos con esta matriz. El Li es un elemento de bajo potencial de ionización (5.4 eV) lo que facilita la reionización del depósito, por lo que parte de lo que se deposita sobre dichos componentes se reioniza subsecuentemente durante el experimento (Beres et al. 2004). Al introducir una disolución de  $\text{LiBO}_2$  en el equipo antes de comenzar a medir, llega un momento en el que se produce una compensación de tal modo que la cantidad de Li que se deposita es igual a la que se reioniza, con lo que se minimiza la deriva durante el experimento. Después de este acondicionamiento no se observó pérdida de señal durante el experimento debido a la deposición de Li, mientras que los resultados analíticos revelaron una deriva experimental más reducida y más lineal, de aprox. 40 % durante un experimento de 4 horas (Figura II.19). Sin embargo, estos valores aún se consideraron elevados por lo que se buscó una mayor reducción de los niveles para el trabajo de rutina en los estudios geoquímicos. Se observó que la pérdida de señal entre muestras era evidente, algo que no ocurría entre las medidas de una misma muestra (Fig. II.19), lo que se atribuyó a la desestabilización del equilibrio depósito-reionización del Li durante el lavado de las muestras. Para resolver el problema se ha utilizado una disolución de lavado inter-muestra con la misma composición y matriz:  $65 \text{ mg l}^{-1}$  de  $\text{LiBO}_2$ . De este modo, la deriva total mejoró notablemente, incluso durante experimentos de larga duración:  $<20\%$  en medidas de más de 8 horas de duración (Fig. II.19).

Otro factor que influye claramente en la deriva es la cantidad de sólidos disueltos (TDS) en la muestra. En este caso, la deriva es minimizada reduciendo hasta donde sea posible la concentración de TDS. En primera instancia se optimizaron las proporciones y cantidades de muestra y fundente. El ratio muestra:fundente se optimizó en función de la estimación de la deriva a lo largo del tiempo durante la repetición de análisis de un mismo material de referencia (BCR-1) con controles continuos de recuperación del estándar interno (Figura II.19). Los ratios propuestos en trabajos previos, por ejemplo 1:7; 1:5; 1:3 (Crock et al., 1984, Totland et al., 1995, Ramsey et al., 1995), originan valores de deriva inaceptables:  $> 40\%$  durante un típico experimento de corta duración. Se llegó de este modo a establecer como valor operativo de referencia un ratio muestra:fundente de 1:2. Posteriormente se estableció un compromiso entre dicho ratio muestra:fundente (1:2) y el factor de dilución a fin de disminuir todo lo posible los TDS sin llegar a bajar las concentraciones de los analitos de interés por debajo de los límites de cuantificación del equipo (ver Apartado II.6.5). En este caso, el valor operativo de referencia para el factor de dilución es 1:6500.

El efecto del Li y el de la proporción de TDS en la deriva se representan con gran claridad en la Figura II.19. Mediante los procedimientos indicados se consigue minimizar significativamente la deriva hasta situarse en valores  $< 20\%$  a lo largo del experimento de 8 horas de duración como se ha indicado. No obstante, y debido a que el efecto matriz no se elimina por completo, aún es necesario controlar y corregir la deriva después de cada experimento. Con este fin, dentro de la rutina de análisis establecida se utilizan dos procedimientos. Primeramente, mediante el procedimiento clásico de la adición de estándar interno (In y Bi) que, básicamente, permite examinar la linealidad de la deriva y detectar problemas mayores durante el experimento. Al mismo tiempo, se aplica una corrección externa más precisa. Esto se logra mediante el análisis de un material de referencia que denominamos Drift Correction Standard o DCS, colocado a intervalos constantes entre los lotes de muestras (véase Apartado II.6.3.2), por lo general cada 4 ó 5 muestras.

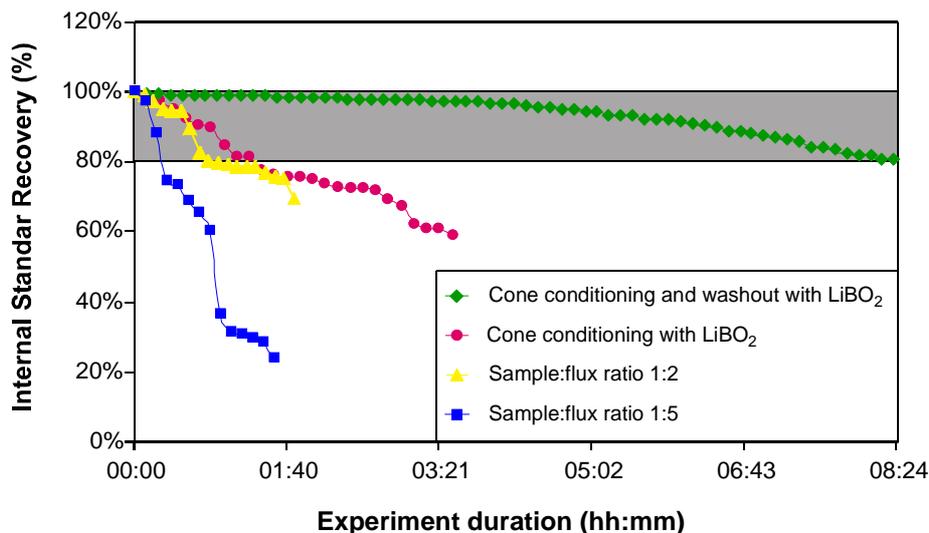


Figura II.19. Perfil de la deriva experimental usando diferentes métodos de preparación.

**Corrección mediante estándar interno:** La utilización de uno o varios estándares internos para la corrección de la deriva es una técnica ampliamente extendida en la realización de análisis por ICP-MS. En este trabajo se han incluido en las soluciones a medir In y Bi como estándares internos, y además se ha medido el B introducido en la fusión. Tanto el In como el Bi se añaden tanto a las muestras como a los patrones de calibrado justo antes de la antorcha mediante un kit para la adición on-line.

Cabe señalar, no obstante, que la deriva experimental es dependiente, por un lado, de la masa del analito y, por otro, del modo de trabajo empleado para su determinación, por lo que las correcciones realizadas en función del factor de recuperación del estándar interno presentan un error a menudo no asumible (Elliot, 1997). Además, el interés por determinar la mayor cantidad posible de elementos y la existencia de prácticamente toda la tabla periódica en las muestras geológicas, dificulta la elección de estándares internos adecuados. Por todo ello, en este estudio la adición del estándar interno se ha empleado preferentemente para examinar la linealidad de la deriva y como un indicador rápido de posibles problemas en el equipo, tales como obturación de los tubos de muestreo, problemas en la introducción de la muestra por obturación del nebulizador, etc.

**Corrección mediante DCS:** Una corrección más rigurosa y, por tanto, una mejora en la calidad de los resultados es la realizada externamente mediante el uso de una muestra específica o DCS (Drift Correction Standard; Elliot, 1997; Lawrence et al., 2006; Murray et al. 2000). Durante el experimento la DCS es medida cada 4-5 muestras problema. La deriva es establecida en función de la señal detectada (cuentas  $s^{-1}$ ) para los distintos isótopos de la DCS en las subsecuentes medidas. De esta manera, y considerando que la deriva de cada elemento es lineal en el intervalo de 4-5 muestras, se establece un porcentaje de deriva correspondiente a cada muestra. Este porcentaje, establecido elemento a elemento, constituye el factor de corrección a aplicar a cada muestra (Elliot, 1997). El análisis de un CRM en cada lote de muestras como DCS permite, además de corregir la deriva, hacer una evaluación preliminar de los resultados.

El uso de un elevado factor de dilución, el lavado inter-muestras con  $LiBO_2$ , y la interfase matriz-tolerante, permiten un análisis rutinario de 50 muestras sin la necesidad de llevar a cabo una limpieza de conos. Esto se traduce en un aumento de la vida útil de los conos y, dado que el  $LiBO_2$  es soluble en agua, el proceso de

limpieza es más sencillo y menos perjudicial.

### **II.6.5. Límites de detección y de cuantificación del método**

Los límites de detección del método (MDL del inglés Method Detection Limits) y de determinación o cuantificación (LOQ del inglés Limit Of Quantification) dependen de diversos factores, tales como: la sensibilidad del instrumento o límite de detección instrumental (LDI), las interferencias espectrales y la contaminación por los reactivos analíticos. Los límites correspondientes al procedimiento implementado en este estudio se han establecido de modo empírico en función del análisis de los blancos (Jarvis et al., 2003), como se expone a continuación.

Los MDL están definidos como 3 veces la desviación estándar ( $\sigma$ ) de la medida de 11 blancos de procedimiento. Estos blancos han sido preparados y analizados en diferentes días y de manera no consecutiva. La Tabla II.1 resume los MDL para cada elemento, los cuales implican el factor de dilución, y el límite de detección instrumental (LDI), el cual solo contempla la viabilidad de la medida con el ICP-MS. Los valores de LDI presentan variabilidad y dependencia claras con el modo de medida, de forma que, los analitos determinados en modo CCT y KED presentan mayores LDI debido a la baja sensibilidad de estos modos en comparación con el modo estándar.

Además, a lo largo del estudio se han definido los LOQ del método (Tabla A.3 del Anexo), los cuales se han determinado como 10 veces la desviación estándar de los mismos 11 blancos de procedimiento.

## **II.7. Validación del método**

Para la validación del método expuesto en los apartados precedentes se ha procedido al análisis de materiales geológicos de referencia de diferentes composiciones no incluidos en la elaboración de las correspondientes rectas de calibración (cf. Tabla II.3). Los resultados obtenidos se exponen a continuación.

### **II.7.1. Incertidumbre de los resultados**

La incertidumbre de los resultados obtenidos ha sido establecida teniendo en cuenta todos los pasos del procedimiento seguido en el tratamiento de la muestra. Cada paso de este procedimiento acarrea un error, entre los que destacan los relacionados con: (i) el tratamiento de la muestra, (ii) las condiciones del equipo, y (iii) los valores recomendados de los CRM.

La magnitud del error introducido por cada uno de estos factores es variable, siendo el primero de los mencionados, el tratamiento de la muestra, el que menos aporta a la incertidumbre del resultado, ya que es mínimo, debido a que la dilución se ha realizado con técnicas gravimétricas y el error introducido por la balanza es muy bajo.

Otro de los factores de escasa importancia es el error instrumental debido a la deriva o señal de la estabilidad y la repetitividad de la medición, ya que se controla antes y durante el experimento. En ningún caso se obtiene un RSD instrumental  $> 3\%$ . Sin embargo, es necesario destacar que la incertidumbre instrumental es diferente en función del modo de trabajo empleado. Los datos de analitos determinados con celda de colisión, ya sea en modo CCT o KED, muestran mayor dispersión que los medidos sin ella (modo *Standard*). Las configuraciones CCT y KED tienen menor sensibilidad y, por consiguiente, menor señal lo que supone un mayor error para estos modos.

El principal error sistemático viene representado por la incertidumbre de los valores recomendados para los CRM utilizados en las rectas de calibrado, factor que incrementa notablemente la incertidumbre calculada para los elementos analizados. Como ya se ha comentado anteriormente, los valores publicados para los CRM por diferentes autores presentan una dispersión notable, especialmente marcada para los elementos menos abundantes. Con lo cual, al utilizar estos valores para las rectas de calibrado la incertidumbre del resultado obtenido será mayor cuanto mayor sea la dispersión del dato de referencia usado.

Por otra parte, en ocasiones los datos de los valores recomendados para algunos analitos no constatan el error asociado. En estos casos se ha optado por asignar un error arbitrario consistente en la desviación estándar de la media de los valores publicados para el analito en cuestión.

Las incertidumbres presentadas en este trabajo se han obtenido empleando la ecuación de propagación de errores (Miller y Miller, 2004) teniendo en cuenta los siguientes focos de error: (i) errores de pesada, (ii) error instrumental, y (iii) errores de los valores de los CRM.

Teniendo en cuenta todos estos datos puede establecerse la incertidumbre del resultado obtenido experimentalmente.

Por último, es necesario tener en cuenta también la reproducibilidad de los resultados obtenidos, que ha sido igualmente incluida en la ecuación de propagación de la incertidumbre una vez se consiguió tener un número de medidas lo suficientemente amplio.

La incertidumbre de los resultados recogidos en la Tabla A.2 del Anexo corresponde al 95 % de confianza e incluye todos los posibles errores introducidos en el proceso. La incertidumbre de los datos viene expresada como  $2\sigma$  del número de réplicas (n) de cada muestra. La incertidumbre final obtenida es generalmente <10 %.

## II.7.2. Resultados

El objetivo del estudio era, como ya se indicó en un principio, el de poner a punto un método que permitiese aumentar el número de elementos analizados en una muestra geológica a través de un único experimento de análisis mediante ICP-MS. El resultado final ha sido la obtención del análisis fiable de 42 analitos por muestra en un mismo experimento, incluyendo elementos mayores y traza. A lo largo de los experimentos realizados se ha comprobado que mediante este método también es posible determinar cuantitativamente y con una fiabilidad razonable otros elementos de interés (ej., As, Cd, Mo, W, Tl, etc.) en los estudios geoquímicos. Sin embargo, por diferentes razones, entre las que destacan la ausencia/inconsistencia de los valores de referencia para los CRMs (errores, dispersión de los datos, etc.), los elevados límites de detección del equipo para dichos elementos, etc., se ha optado por no incluirlos en la exposición y discusión de los resultados obtenidos.

Para la puesta a punto del método se ha procedido según lo expuesto en los apartados anteriores. La aplicación y validación del mismo se ha llevado a cabo analizando como muestras problema una serie de materiales de referencia internacionales de diferente composición. En la Tabla A.2 del Anexo se presentan los valores medios obtenidos para varios de estos CRM junto con el error asociado, los valores usados para su verificación e igualmente se indica el autor de los mismos. Por último se presentan los factores de recuperación obtenidos en este trabajo con respecto a estos valores recomendados.

Se han seleccionado para su exposición y discusión los resultados obtenidos para aquellos CRM de los cuales existe un mayor número de análisis publicados de diferentes elementos. Los datos obtenidos para otros CRM

investigados a lo largo del estudio no serán objeto de discusión.

Los resultados obtenidos para los diferentes CRM analizados como desconocidos tienen buena concordancia con los valores recomendados, con recuperaciones entre 95 % y 105 % (Tabla A.2 del Anexo, Figura II.20). Para una visualización más sencilla de la desviación de los resultados propuestos, los valores resumidos en la Tabla A.2 del Anexo se han representado en dos tipos de gráficos: gráficos de concentración de este estudio vs. concentración CRM (Figura II.20) y diagramas normalizados (Figura II.21 y Fig. II.22). Estos últimos se han realizado utilizando como valores de normalización los propuestos para el manto primitivo por Sun y McDonough (1989, Figura II.21) para los diagramas multielementales, y para el condrito por Nakamura (1974) para las REE (Figura II.22), los mismos usados en el Apartado II.6.3.2 para la selección de CRMs.

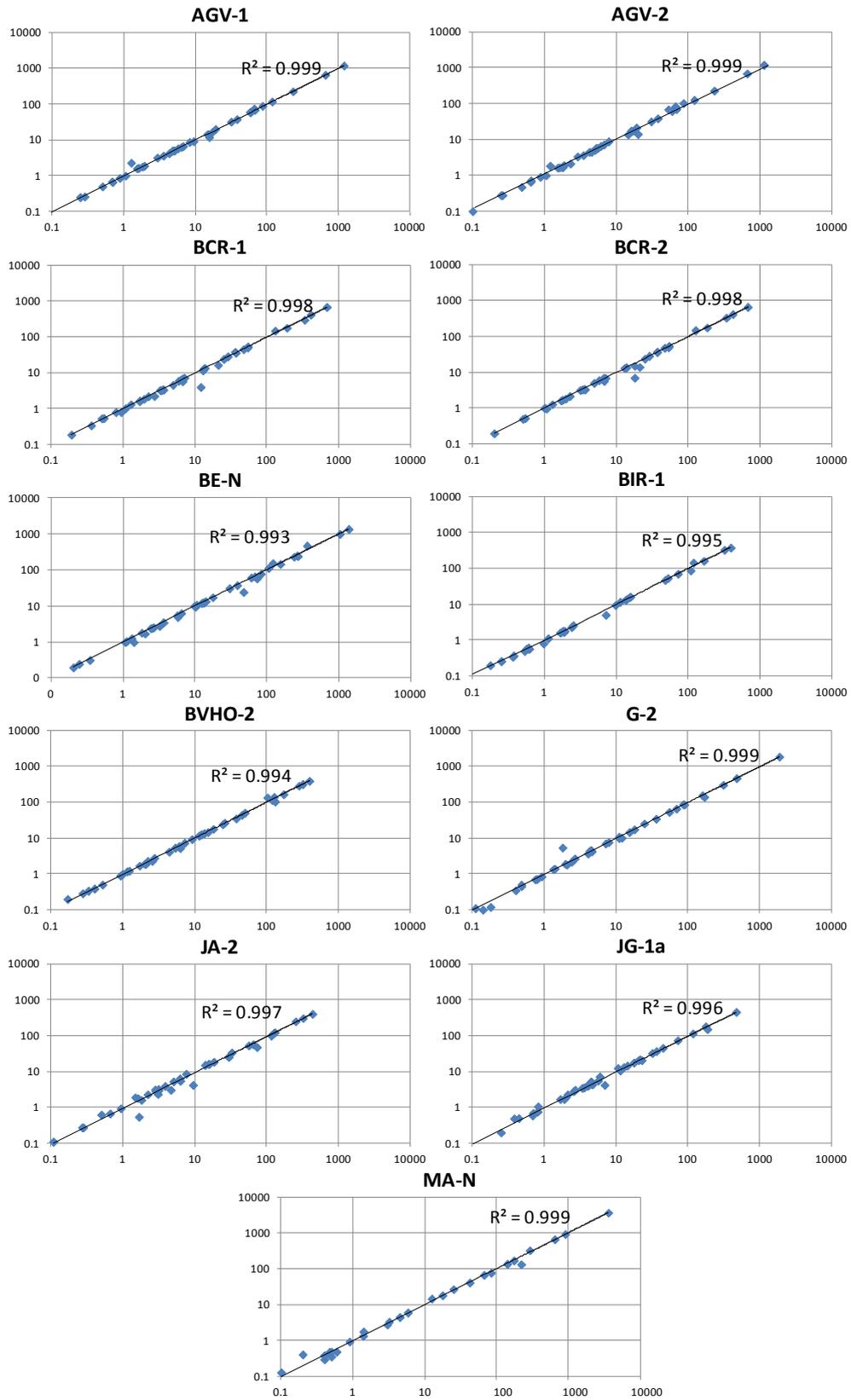
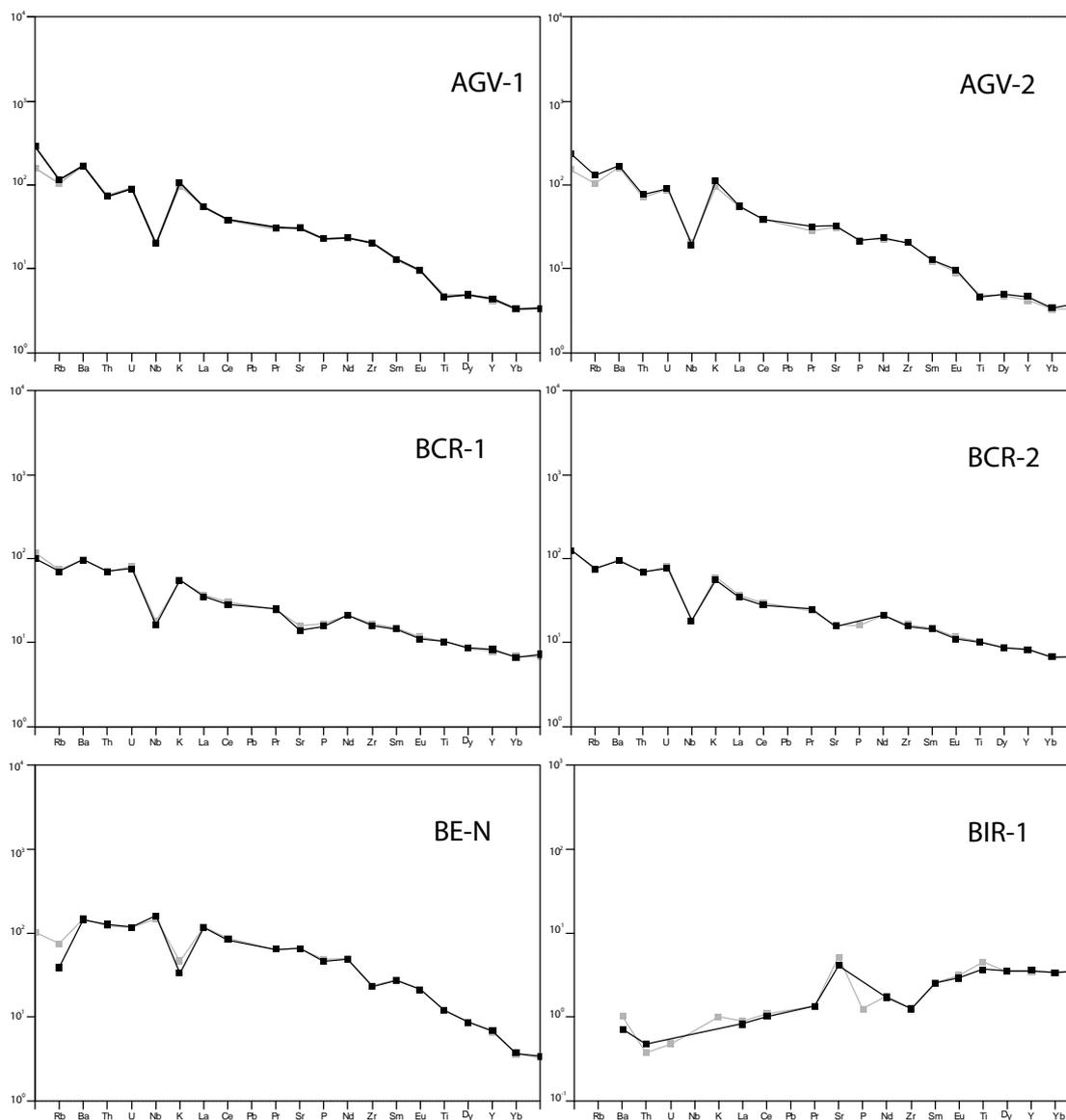
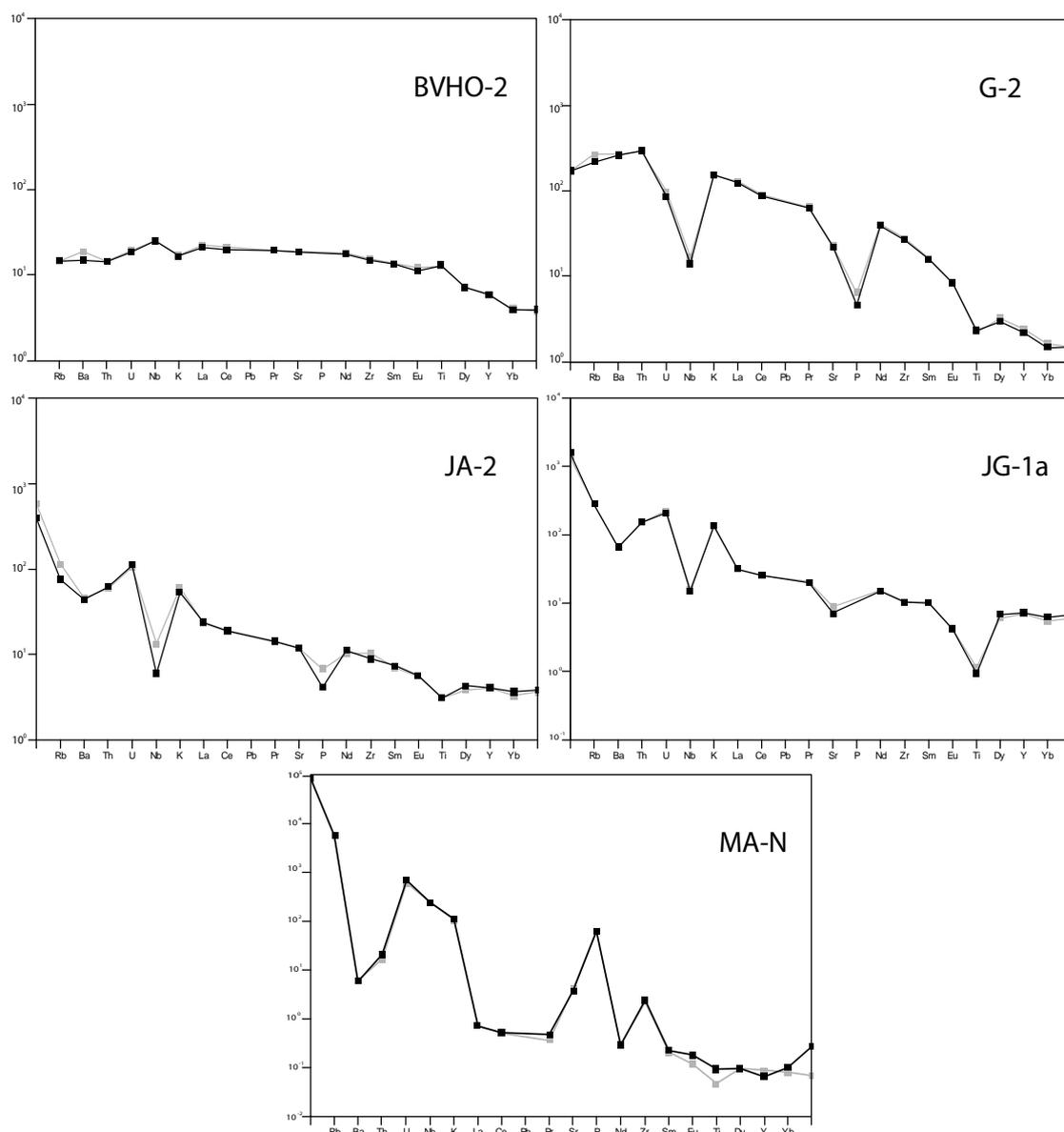


Figura II.20. Relación entre los valores certificados y los medidos en este trabajo para diferentes CRMs.

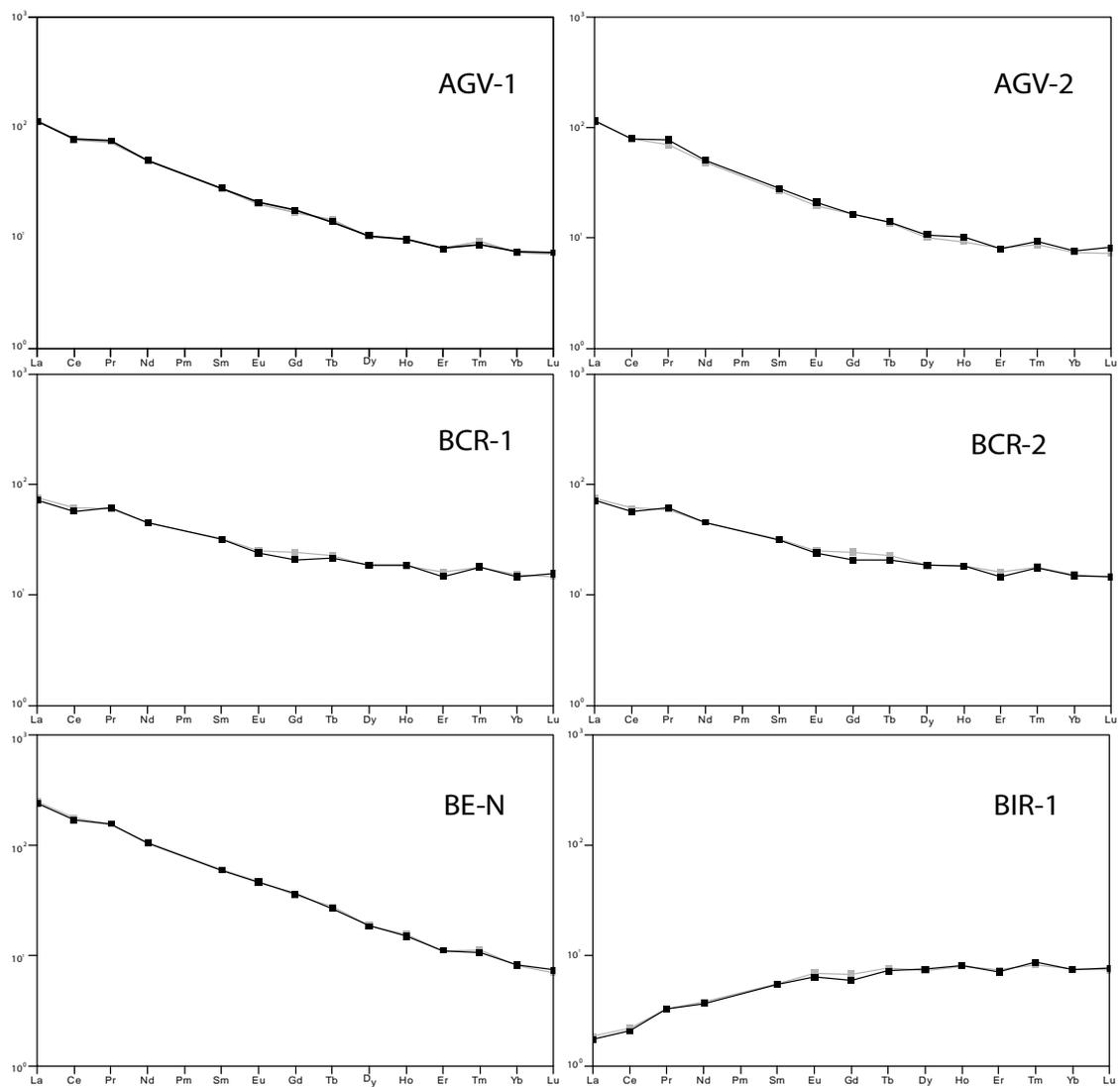
En general, en ambos tipos de diagramas se observa una elevada concordancia entre las concentraciones de las muestras obtenidas en este trabajo y las recomendadas. Los factores de correlación, expresados en forma de  $R^2$ , de los diagramas XY (Figura II.20) son superiores a 0.993 aunque, para la mayoría de los materiales, es de 0.999, lo cual indica gran analogía entre los resultados. Los diagramas normalizados, tanto los multielementales como los de REE (Figura II.21 y Figura II.22), reflejan pautas análogas a las definidas por los valores recomendados, con pequeñas diferencias en las concentraciones que se encuentran en el intervalo de confianza de los valores recomendados. De hecho, las diferencias son más evidentes en el caso de elementos presentes en proporciones muy bajas, como por ejemplo HREE, o elementos que presentan heterogeneidad en los valores propuestos por diferentes autores, con lo cual, los valores recomendados son menos fiables. La primera suposición se vería reflejada en las bajas concentraciones de las REE del granito MA-N (Figura II.22), las discrepancias podrían deberse a que los valores para estos elementos estarían próximos a los límites de detección de las técnicas empleadas para el establecimiento de los valores recomendados. Un ejemplo evidente de la última de las suposiciones es el diagrama de REE del material JG-1a (Figura II.22). En la Figura II.17 se puede apreciar que los datos recomendados de Imai et al. (1995) para las HREE son más bajos que los de otros autores. Es decir, los resultados obtenidos en este estudio son similares a los obtenidos por otros autores. Puesto que los datos presentados en esta memoria no presentan una dispersión marcada, y existe similitud de los mismos con los presentados para este mismo material por diversos autores, cabe pensar que los datos de Imai et al. (1995), resultado de una compilación, corresponden a concentraciones de HREE inferiores a las reales.



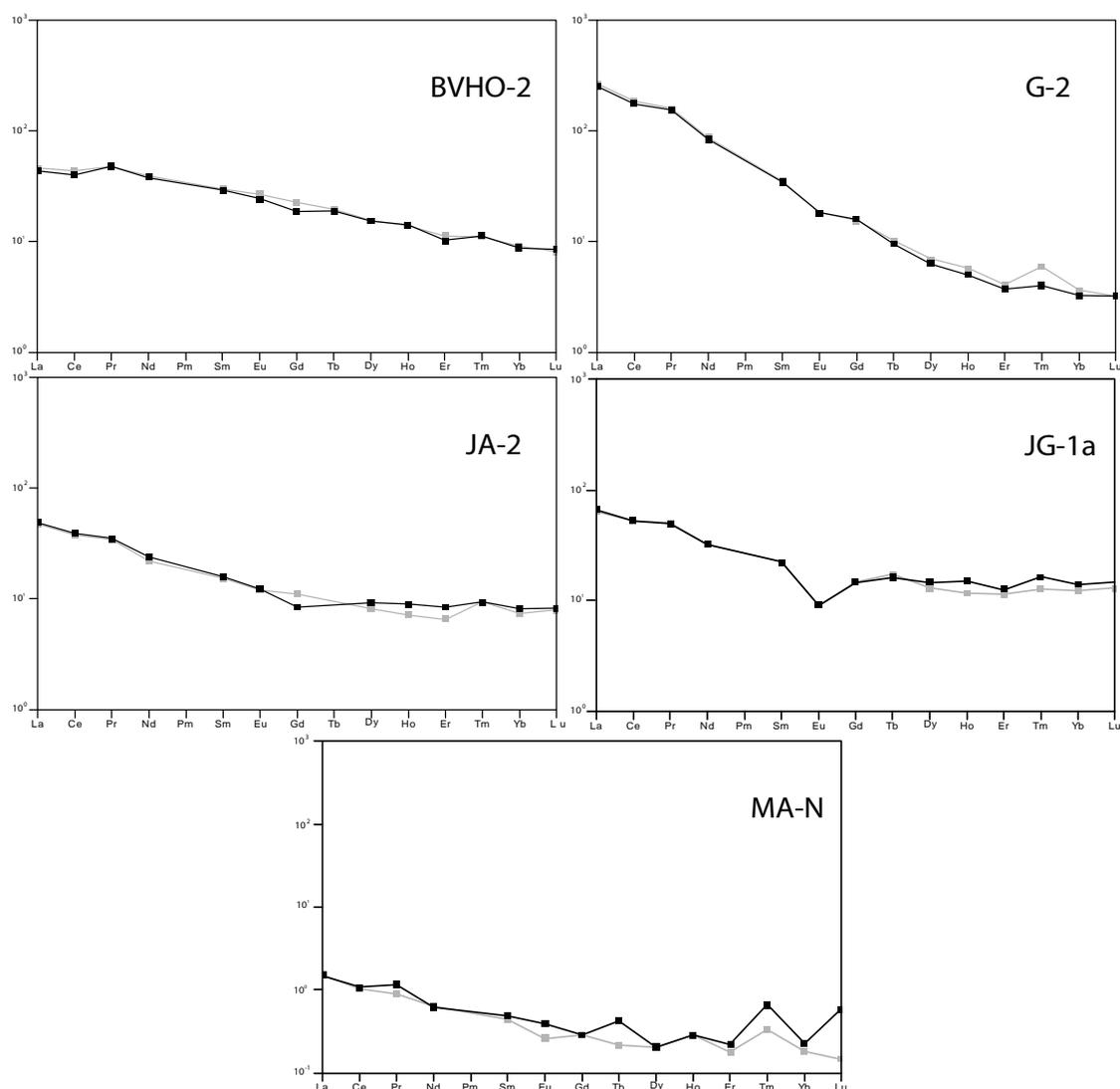
**Figura II.21.** Diagramas normalizados multielementales para varios CRMs internacionales empleados en este estudio. Se han representado los valores certificados o recomendados (en gris) frente a los obtenidos en este estudio (en negro).



**Figura II.21 (continuación).** Diagramas normalizados multielementales para varios CRMs internacionales empleados en este estudio. Se han representado los valores certificados o recomendados (en gris) frente a los obtenidos en este estudio (en negro).



**Figura II.22.** Diagramas normalizados de REE para varios CRMs internacionales empleados en este estudio. Se han representado los valores certificados o recomendados (en gris) frente a los obtenidos en este estudio (en negro).



**Figura II.22 (continuación).** Diagramas normalizados de REE para varios CRMs internacionales empleados en este estudio. Se han representado los valores certificados o recomendados (en gris) frente a los obtenidos en este estudio (en negro).

### II.7.2.1. Análisis de rocas con composiciones empobrecidas (depleted)

A pesar de las numerosas ventajas expuestas, se ha encontrado que el método no permite cuantificar adecuadamente todos los elementos de interés en algunos casos. Este sería el caso de las rocas conocidas como 'empobrecidas' (depleted), es decir, con concentraciones muy bajas en elementos traza como Rb, Th, o algunos HFSE (ej., BIR-1, < 0.25 ppm Lu). Los valores de referencia de estos materiales se encuentran en el entorno de los límites de detección del método y por lo tanto los errores en las concentraciones medidas son altos. Considerando que estos elementos tienen gran interés en los estudios geoquímicos, se buscó mejorar la cuantificación de los mismos en todo tipo de rocas, incluyendo las más empobrecidas como las peridotitas mantélicas o los basaltos de dorsal oceánica. Esto se consiguió realizando una pequeña modificación en el procedimiento aquí expuesto, aunque manteniendo lo básico, es decir, sin utilizar métodos de dilución isotópica, extracción cromatográfica u otras técnicas que requieren mucho más tiempo y son más costosas (Sands y Rosman, 1997; Pin y Joannon, 1997, 2001).

En la rutina estándar descrita, los límites de determinación para los elementos como Rb, Nb, Ta o Hf son

elevados, 10 veces mayor para Nb que para las REE, por ejemplo, lo que en casos específicos como el de las rocas empobrecidas impide su cuantificación. Dado que los MDL están determinados en gran medida por el factor de dilución y la señal para el blanco de procedimiento, una disminución en el factor de dilución debería permitir MDL inferiores y la cuantificación de los elementos problemáticos. En efecto, dos factores, 1:4000 y 1:3000, permitieron obtener resultados satisfactorios en lo que respecta a valores de recuperación, límites de cuantificación y de deriva asumible. Usados en experimentos cortos, con un único modo de medida y para un número reducido de elementos, se consiguen valores de deriva <20 % y recuperaciones cercanas a las obtenidas usando factores de dilución 1:6500 en muestras no empobrecidas. Por otra parte, aunque los LOQ utilizando el factor de 1:4000 son satisfactorios, cuando se utiliza el factor 1:3000 son siempre mejores y permiten el análisis de todos los elementos de interés incluso en las muestras más problemáticas, por ejemplo, <0.05 mg l<sup>-1</sup> de U en un CRM empobrecido clásico como es el basalto de Islandia BIR-1 (Tabla A.3 en Anexo).

## ***II.8. Adaptación de la técnica a los avances instrumentales***

A lo largo de este capítulo se ha descrito detalladamente el método validado y puesto a punto en este estudio y que a posteriori se aplicó a las muestras del problema geológico que mas adelante se tratará (véase Capítulo IV). El método se ha utilizado asimismo para la realización de análisis en muestras de variada procedencia por parte del personal técnico del Servicio de Geocronología y Geoquímica Isotópica de los SGIker de la UPV/EHU. Sin embargo, es sabido que los avances en la instrumentación son constantes y en la dirección de la mejoría de los resultados analíticos. Es por ello, que, una vez validado e implementado tal como se ha descrito se han realizado algunas modificaciones basadas en los nuevos dispositivos incorporados al equipamiento de ICP-MS.

En primer lugar, cabe señalar la transformación sufrida en el uso de la celda de colisión. Esto es, el modo convencional de la CCT prácticamente ha dejado de utilizarse y, por el contrario, el uso de de la celda de colisión como filtro de energía se ha desarrollado obteniéndose mejores límites de detección, descenso en las interferencias provocadas por la existencia de óxidos y aumento de la intensidad de la señal.

Otra modificación interesante que se ha empezado a aplicar recientemente está vinculada con la dilución de la muestra siendo este, tal como se ha indicado, uno de los grandes problemas a solucionar en las muestras con altos contenidos en TDS como son las geológicas. A tal fin, se ha empezado a utilizar un procedimiento de dilución por gas que incluye la utilización de un micronebulizador, una cámara de nebulización con una entrada adicional de gas y un controlador de flujo másico adicional en el espectrómetro. De este modo, se ha logrado minimizar la cantidad de muestra que alcanza el espectrómetro y, con ello, las interferencias derivadas de la matriz, solvente, etc. La consecuencia ha sido una reducción de la deriva experimental y de los problemas derivados, mejorando la precisión de los datos y los límites de detección para algunos elementos.

Es evidente que este tipo de mejoras, una vez resueltos los problemas principales relacionados en particular con el tratamiento de las muestras y la calibración adecuada mediante CRMs, no se van a detener aquí y serán a su vez superadas a medida que vayan surgiendo mejoras tecnológicas. En cualquier caso, el objetivo principal del estudio, esto es, la obtención de resultados fiables de concentración de elementos mayores a ultratraza de interés en estudios geoquímicos, a partir de un único tratamiento de la muestra y utilizando un solo equipo instrumental se considera que han sido ampliamente alcanzados.

## II.9. Conclusiones

Del estudio efectuado se desprenden las siguientes conclusiones:

- El tratamiento de la muestra mediante fusión alcalina con  $\text{LiBO}_2$  constituye una parte importante en el establecimiento de una nueva rutina analítica que permite analizar simultáneamente de modo cuantitativo la gran mayoría de los elementos de interés en los estudios geoquímicos.
- La optimización del proceso de fusión-disolución (cantidades y relación muestra:fundente, tiempos, etc.) está claramente relacionada con los analitos que se quieren analizar y los niveles de sólidos totales disueltos (TDS) que admite el ICP-MS.
- La disolución de las muestras en  $\text{HNO}_3$ , más la adición de una pequeña cantidad de HF tras la fusión con  $\text{LiBO}_2$ , constituyen el mejor método para garantizar que todos los analitos de interés se ponen en solución y se mantienen en la misma para su análisis instrumental.
- La muestra fundida se diluye aplicando un factor de dilución de 1:6500. Este factor, controlado gravimétricamente, representa un compromiso entre los TDS admisibles por el equipo y las concentraciones más bajas de los elementos que quieren analizarse, reduciéndose, asimismo, el efecto matriz.
- La correcta aplicación de los avances en espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), esto es, interfase Xt o medioambiental con alta tolerancia a los TDS, el aumento de sensibilidad con la antorcha apantallada y la reducción eficaz de las interferencias con el uso de la celda de colisión en su modo convencional y como filtro electrostático, hacen posible el análisis simultáneo y preciso de un mínimo de 42 analitos en una única disolución de la muestra. Los analitos en cuestión incluyen desde los denominados elementos mayores (Si, Al, Ca, K, Na, Al, etc.) hasta los elementos traza y ultra-traza (lantánidos, elementos con alto potencial iónico, etc.) de interés geológico.
- El uso de varios materiales de referencia certificados (CRMs) y un blanco de procedimiento para la construcción de las curvas de calibrado es la opción recomendada para el análisis de materiales geológicos. El método presenta ventajas substanciales sobre el de los patrones sintéticos multielementales o la dilución múltiple de un solo material de referencia y de esta forma se amplía, además, el rango de concentraciones medibles para los elementos presentes en muy baja proporción.
- Como paso previo a la elección de los materiales de referencia para su utilización como patrones de calibrado es conveniente hacer un estudio pormenorizado de los valores publicados para dichos materiales de referencia. Esto es, de las concentraciones elementales que van a utilizarse en las rectas comparando los valores propuestos o recopilados por diferentes autores. Este paso permite desechar aquellos valores que presenten tendencias anómalas o resultados incoherentes.
- La deriva provocada por el Li incorporado en la fusión puede minimizarse mediante la aspiración de metaborato de litio durante la estabilización del equipo previamente a su ajuste, lo que permite lograr un equilibrio en la interfase del ICP-MS. A fin de mantener este equilibrio, es necesaria la utilización de soluciones específicas de lavado entre muestras. En el caso considerado, es conveniente utilizar la misma disolución de  $\text{LiBO}_2$  que se utilizad para la estabilización.
- La deriva generada por los altos contenidos en TDS se reduce aplicando un alto factor de dilución y utilizando una interfase como la Xt. Para obtener un control aún mayor y resultados analíticos fiables es conveniente efectuar una corrección externa mediante una disolución específica de corrección de la deriva (DCS).
- El método descrito implica límites de cuantificación relativamente altos en comparación con los límites clásicos de rutinas analíticas mediante ICP-MS aplicables al análisis de elementos específicos. Sin embargo, los factores de recuperación, precisión y repetitividad son comparables a los obtenidos por equipos y métodos convencionales con la ventaja de su aplicabilidad a un número mucho mayor y variado de analitos.

- Los resultados obtenidos para los materiales de referencia investigados como muestras problema corresponden, casi en su totalidad, a datos exactos y precisos, presentando una incertidumbre perfectamente asumible en los estudios geoquímicos realizados actualmente en Ciencias de La Tierra. Cabe señalar que los datos existentes para algunos elementos en los materiales de referencia presentan ya un grado de incertidumbre que dificulta su utilización fiable, siendo este uno de los problemas de la Geoquímica que aún está por resolver en la actualidad.
- En el caso de rocas empobrecidas (depleted), se propone la utilización de distintos factores de dilución lo que permiten el análisis de algunos elementos traza y ultra-traza, presentes en concentraciones por debajo de los MDL ordinarios, de este modo se obtienen resultados con buena precisión y exactitud.

Se ha puesto a punto y validado un método que permite determinar simultáneamente, de modo rápido y de forma precisa los contenidos de elementos mayores y traza (incluyendo REE y HFSE) de interés en Geoquímica utilizando únicamente el ICP-MS como equipo de análisis instrumental y un solo tratamiento de la muestra. Sin embargo el interés creciente, tanto en estudios geológicos como medioambientales, en el análisis de elementos no determinados hasta la fecha de manera rutinaria, como puede ser el Pb, invita a seguir optimizando este método a fin de posibilitar la determinación de otros analitos.

---

*Capítulo III:*

*Implementación de un nuevo método de análisis de isótopos de Sm y Nd ( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  y  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ )*

---

## III. Implementación de un nuevo método de análisis de isótopos de Sm y Nd ( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ y $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ )

### III.1. Introducción

La geoquímica isotópica nació a comienzos del siglo XX a partir de los trabajos de Rutherford sobre la radiactividad y de los trabajos de Thomson sobre la naturaleza de los isótopos. Sin embargo, hubo que esperar hasta los años 40-50 para que se produjese una importante expansión de esta disciplina merced al del uso de materiales radioactivos en armamento o en centrales nucleares.

En la actualidad, en relación con la geoquímica isotópica, y dentro del campo de la geología se pueden separar dos tipos de investigación:

**Geocronología:** centra sus esfuerzos en establecer una escala de tiempo “absoluta”, que confirme y precise las escalas “relativas” establecidas con anterioridad por medio de la estratigrafía y la paleontología.

**Caracterización geoquímica:** permite, a partir de la determinación de la composición isotópica de las rocas y minerales, obtener información sobre la génesis y la evolución sufrida por los materiales geológicos.

El conjunto de ambos tipos de estudios nos permite aportar interesantes datos sobre el origen de las rocas de una región y el momento de su formación o metamorfismo, lo cual será utilizado en modelos geodinámicos que nos darán una visión de los diferentes procesos geológicos que afectaron a dicha región.

#### III.1.1. Principios teóricos básicos

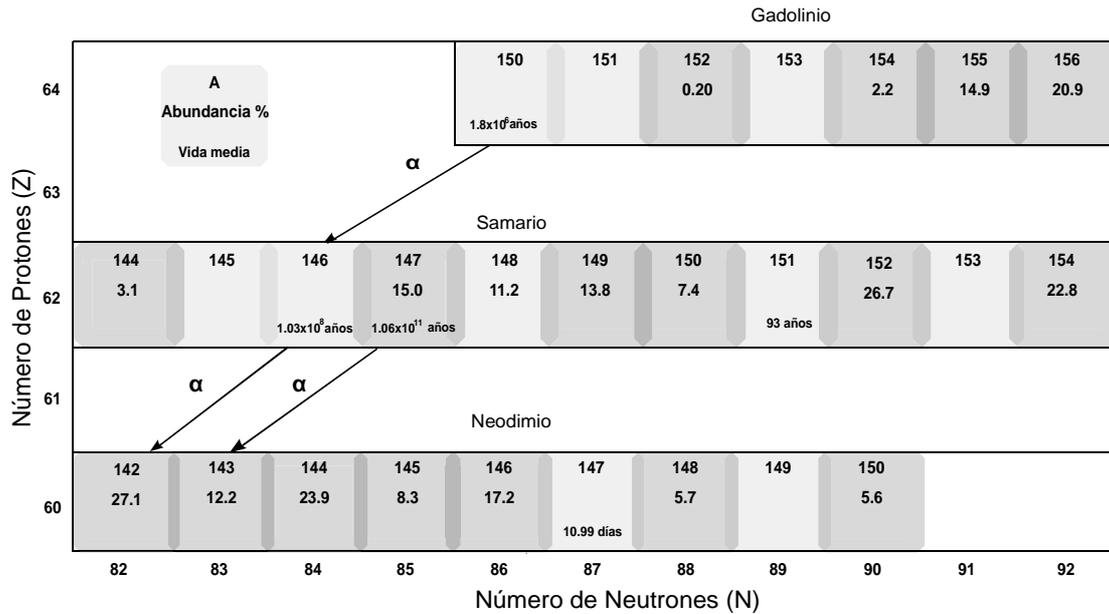
En la naturaleza existen poco más de 100 elementos químicos o átomos diferentes, definidos por su símbolo químico, su número atómico o número de protones (Z) y su masa atómica, o suma de electrones y neutrones (A). En relación a ellos podemos definir como isótopos los diferentes átomos de un mismo elemento que presentan igual número de protones (Z), pero diferente masa atómica (A) que otro átomo del mismo elemento (Figura III.1). Ejemplo: el Samario, donde  $^A_Z\text{Sm}$  corresponde a:  $^{144}_{62}\text{Sm}$ ,  $^{147}_{62}\text{Sm}$ ,  $^{148}_{62}\text{Sm}$ ,  $^{150}_{62}\text{Sm}$ ,  $^{152}_{62}\text{Sm}$ ,  $^{154}_{62}\text{Sm}$ . En el caso del Neodimio tenemos  $^{142}_{60}\text{Nd}$ ,  $^{143}_{60}\text{Nd}$ ,  $^{144}_{60}\text{Nd}$ ,  $^{145}_{60}\text{Nd}$ ,  $^{146}_{60}\text{Nd}$ ,  $^{148}_{60}\text{Nd}$ ,  $^{150}_{60}\text{Nd}$  aunque por una mayor comodidad en lo que sigue solo se indicará la masa atómica.

El número de isótopos es variable para cada uno de los elementos, pudiéndose diferenciar dos tipos de isótopos:

**Isótopos estables:** En condiciones normales no sufren desintegración radiactiva, ni aumento de su número de átomos por desintegración de otros elementos. Se puede decir que su cantidad no varía con el tiempo.

**Isótopos inestables, radioactivos y/o radiogénicos:** En condiciones normales sufren las consecuencias de un proceso de desintegración radiactiva, con variación del número de átomos bien por destrucción (radioactivos), bien por nueva formación (radiogénicos).

En muchos casos, un mismo elemento puede presentar isótopos de ambos tipos. Así, el Samario presenta 7 isótopos, tres de ellos estables ( $^{144}\text{Sm}$ ,  $^{148}\text{Sm}$ ,  $^{149}\text{Sm}$ ,  $^{150}\text{Sm}$ ,  $^{152}\text{Sm}$ ,  $^{154}\text{Sm}$ ) y uno inestable, el  $^{147}\text{Sm}$



**Figura III.1.** Isótopos de Gadolinio, Samario y Neodimio en coordenadas de Z (número de protones) y N (número de neutrones). Los cuadrados oscuros corresponden a isótopos naturales, los claros corresponden a inestables.

En la naturaleza los isótopos o átomos, denominados “radioactivos”, sufren una transformación a otros denominados, “radiogénicos”, mediante un proceso que se efectúa a velocidad constante, conocido con el nombre de desintegración radiactiva. Esta transformación puede cuantificarse de forma general como sigue:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (1)$$

Donde:  $N$  = número de átomos radioactivos,  $\lambda$  = constante de desintegración radiactiva, y el símbolo negativo indica que la cantidad de átomos radioactivos disminuye con el tiempo.

Derivando esta fórmula, obtenemos:

$$N_t = N_o \times e^{-\lambda t} \quad (2)$$

En la que,  $N_o$  es el número de átomos radioactivos inicialmente, y  $N_t$  es el número de átomos radioactivos en el momento dado ( $t$ ).

Esta misma ecuación nos permite determinar el número de elementos radiogénicos obtenidos ( $N'_t$ ) si tenemos en cuenta que:

$$N_o = N_t + N'_t \quad (3)$$

y sustituyendo en la ecuación (2) obtendremos

$$N'_t = N_t (e^{\lambda t} - 1) \quad (4)$$

En la ecuación (4) al despejar  $t$  obtendremos la fórmula que permite calcular la edad de un mineral o una roca:

$$t = \frac{1}{\lambda} \times \ln \left( \frac{N'_t}{N_t} + 1 \right) \quad (5)$$

Para su resolución necesitaríamos conocer el valor de la constante del método utilizado ( $\lambda$ ) y la relación  $\left(\frac{N_t}{N_i}\right)$ , determinada mediante el espectrómetro de masas. No obstante, en geología, a la hora de aplicar estas ecuaciones, se debe tener en cuenta los siguientes problemas:

La existencia inicialmente de una cierta cantidad de isótopo, similar al radiogénico, que no se ha formado a partir de su correspondiente par radioactivo, lo cual hace que la ecuación (4) se transforme. Por ejemplo para el método Sm-Nd quedaría:

$$^{143}\text{Nd} = ^{143}\text{Nd}_i + ^{147}\text{Sm} \times (e^{\lambda t} - 1) \quad (6)$$

Debido a que los espectrómetros de masas proporcionan relaciones isotópicas y no el número de átomos de cada isótopo, la ecuación (6) debe modificarse. Por ejemplo en el caso del Nd, se divide toda la fórmula por el isótopo  $^{144}\text{Nd}$ , ya que este no es radiogénico, y por lo tanto se mantiene constante.

$$\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} = \frac{^{143}\text{Nd}_i}{^{144}\text{Nd}_i} + \left( \frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}} \times (e^{\lambda t} - 1) \right) \quad (7)$$

**Ecuación (7).** Desintegración del  $^{147}\text{Sm}$ . (Lugmair y Marti, 1978)

Partiendo de esta ecuación hallaríamos la edad.

La desintegración del isótopo radioactivo produce uno radiogénico estable como producto final. Sin embargo, en el transcurso de este proceso se producen otras desintegraciones intermedias que deben de ser consideradas. En el caso del sistema Sm/Nd esta situación no se da.

Tanto desde el punto de vista metodológico como geológico existen diversos requerimientos para aplicar este tipo de ecuaciones, como son:

- a) Conocer con precisión las constantes de desintegración utilizadas.
- b) Los resultados analíticos deben ser correctos y sin errores sistemáticos.
- c) Los valores asumidos como composición inicial han de ser correctos.
- d) El sistema debe haber permanecido cerrado a la migración o incorporación de isótopos, incluso los intermedios de la cadena.
- e) Conocer si hay o no homogeneidad isotópica en el momento de iniciarse la desintegración radiactiva.
- f) Saber si han existido procesos de mezcla de magmas cuyo origen y composición isotópica sean diferentes.
- g) Conviene utilizar diferentes sistemas o pares isotópicos para un mismo estudio. Esto permite confirmar la exactitud de las edades obtenidas e investigar la existencia de uno o varios procesos geológicos.

En la Tabla III.1 se presentan los principales pares de isótopos (radioactivo-radiogénico) comúnmente utilizados en geoquímica isotópica con sus respectivas constantes de desintegración. De estos, los más empleados son:

- **U-Pb:** Su principal aplicación es la datación de diferentes episodios geológicos a partir de minerales accesorios (circón, monacita, titanita,...) principalmente con la aplicación del diagrama Concordia debido a la existencia de dos pares de desintegración. Su utilización a la hora de caracterizar rocas geoquímicamente es algo reducida.

- **Rb-Sr:** Dadas las diferencias entre la naturaleza de ambos elementos, el Sr es un alcalinotérreo y Rb es alcalino, se producen importantes reacciones fluido-rocas, etc. Por ello no es muy útil para datar materiales antiguos, especialmente si estos han sido afectados por episodios geológicos más recientes (metamorfismo,...) o circulación de fluidos. Sin embargo, en el caso de la caracterización geoquímica es muy útil, sobre todo al asociarlo con los resultados de Nd.
- **Sm-Nd:** Ambos elementos presentan un comportamiento similar en diferentes ambientes. Por otra parte, son elementos poco movilizables pudiendo sufrir metamorfismos importantes sin que el sistema isotópico se vea muy perturbado. Sus principales aplicaciones se basan en la caracterización geoquímica y en la datación de rocas antiguas, permitiendo informar sobre el crecimiento de la corteza continental.

**Tabla III.1.** Algunos pares isotópicos utilizados en geoquímica isotópica.

Pares	Periodo t (años)	Cte. de desintegración $\lambda = \log 2/t$ (1/años)
$^{147}\text{Sm} - ^{143}\text{Nd}$	$6.54 \times 10^{-12}$	$1.06 \times 10^{11}$
$^{87}\text{Rb} - ^{87}\text{Sr}$	$1.42 \times 10^{-11}$	$4.88 \times 10^{10}$
$^{232}\text{Th} - ^{208}\text{Pb}$	$4.9475 \times 10^{-11}$	$1.40 \times 10^{10}$
$^{238}\text{U} - ^{206}\text{Pb}$	$1.55125 \times 10^{-10}$	$4.47 \times 10^9$
$^{235}\text{U} - ^{207}\text{Pb}$	$9.8485 \times 10^{-10}$	$7.03 \times 10^8$
$^{187}\text{Re} - ^{187}\text{Os}$	$1.52 \times 10^{-11}$	$4.56 \times 10^{10}$
$^{176}\text{Lu} - ^{176}\text{Hf}$	$1.94 \times 10^{-11}$	$3.57 \times 10^{10}$

### III.1.2. El sistema isotópico Sm-Nd

El Samario y el Neodimio pertenecen al grupo de los lantánidos, también llamados tierras raras o REE (del inglés Rare Earth Elements). Se trata de un grupo de elementos bastante ubicuos presentes en concentraciones de trazas en sistemas naturales y caracterizados por propiedades físicas cerradas y una extrema coherencia química. No obstante, las REE exhiben diferencias en su comportamiento en minerales y rocas debidas a los pequeños cambios en el radio iónico con el número atómico. Esto proporciona una herramienta poderosa para el estudio de una amplia gama de procesos naturales (Henderson, 1984). En comparación con muchos otros pares de elementos de interés radiogénico (por ejemplo, K-Ar, Rb-Sr, U-Pb), una gran ventaja práctica de las REE es su limitada solubilidad en medio acuoso, lo que representa una buena resistencia a la erosión, a los procesos de alteración y al metamorfismo de bajo grado en las circunstancias geológicas más comunes. Uniendo esto a la comprensión de los procesos de fraccionamiento de las REE en el manto y la corteza, esta movilidad limitada durante la última etapa de la evolución explica porqué el sistema Sm-Nd se ha convertido en un elemento esencial de la geoquímica, tanto para la datación como trazador de procesos petrogenéticos en Ciencias de la Tierra y planetarias (Faure y Mensing, 2004, Dickin, 2005). El método Sm-Nd es, si no el más apropiado, uno de los más útiles para datar las rocas ígneas máficas y ultramáficas. Además, las REE son menos móviles que los metales y tierras alcalinas durante el metaformismo regional, la alteración hidrotermal y la meteorización química, por lo que también se usa para dataciones de rocas resultantes de este tipo de procesos y alteraciones.

El Samario tiene siete isótopos presentes en la naturaleza mientras que el Neodimio tiene siete isótopos estables. Uno de los isótopos del Samario ( $^{147}\text{Sm}$ ) es radioactivo y se desintegra a través del decaimiento  $\alpha$  a un

isótopo estable del Neodimio ( $^{143}\text{Nd}$ ). Esta desintegración viene descrita en la ecuación (7). En la que  $i$  es la relación inicial,  $t$  es la edad del sistema y  $\lambda$  es la constante de desintegración del  $^{147}\text{Sm}$  ( $6.54 \times 10^{-12} \text{ año}^{-1}$ ; Lugmair y Marti, 1978, Tabla III.1.). El  $^{144}\text{Nd}$  es usado como isótopo de referencia porque el número de átomos del  $^{144}\text{Nd}$  por unidad de peso en roca o mineral permanece invariable mientras el sistema en el que reside permanezca cerrado para el Nd.

Para la determinación de la edad por el método Sm-Nd, además de establecer analíticamente las relaciones  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  y  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  actuales, es necesario determinar la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  inicial, que no se puede obtener mediante análisis, sino que debe calcularse a partir de las relaciones isotópicas actuales medidas. Habitualmente la datación se realiza sobre conjuntos de rocas cogenéticas y/o minerales separados que tengan relaciones Sm/Nd lo suficientemente variables como para definir una isocrona en un gráfico  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  vs.  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ . En este gráfico, la intersección de la isocrona con el eje de abscisas determina la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  inicial (Dickin, 2005). Es decir, La determinación precisa y exacta de los ratios  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  y  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  es por tanto un requisito fundamental en estudios de geoquímica isotópica y en geocronología.

Tradicionalmente, durante décadas, la única alternativa eran las medidas mediante espectrometría de masas por terminización, TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometer), donde se obtiene directamente la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  y, recurriendo a la técnica de dilución isotópica (Heumann, 1988), se establece el ratio elemental padre/hijo,  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ . Con este objetivo, la muestra es dopada con una disolución conocida de  $^{149}\text{Sm}$  o  $^{147}\text{Sm}$  y  $^{150}\text{Nd}$  y las medidas se hacen mediante TIMS después de una separación y purificación de las fracciones de Sm y Nd. Este método requiere un tratamiento largo de la muestra incluyendo una separación química, montaje de filamentos, la carga de las fracciones de Sm y Nd y dos análisis espectrométricos por muestra. Además implica la necesidad de emplear un trazador isotópico o spike, cuya laboriosa preparación y correcta adición condicionan completamente la calidad de los resultados obtenidos. Cualquier error en la composición isotópica del trazador usado en la dilución isotópica se propaga en la determinación de la composición isotópica de la muestra como resultado de la resta de la aportación del trazador a los datos de la mezcla trazador-muestra. El principal error en la determinación de la composición del trazador es debido a la fraccionación de masas, la cual no puede ser fácilmente corregida en ausencia de un ratio de referencia interno. Normalmente, los métodos de corrección externa son usados para la corrección de fraccionación de las medidas de los isótopos del trazador (Wasserburg, 1981). Sin embargo, la precisión de los métodos de corrección externa es típicamente peor que los de corrección interna.

La alta eficiencia de ionización y la posibilidad de una introducción simple de la muestra a presión atmosférica que permite la técnica de la espectrometría de masas con fuente de plasma y multicolección (MC-ICP-MS) ofrece a priori una sencilla alternativa al TIMS para la medida precisa de ratios isotópicos, incluso aunque el efecto de la fraccionación de masas instrumental (típicamente de una magnitud mayor que la observada en los TIMS) pueda dificultar algo la precisión máxima alcanzable por este método. Además, para ese tipo de análisis en principio no se requiere un alto grado de purificación del elemento a analizar (Yang et al., 2010). En efecto, debido a las altas temperaturas alcanzadas, la fuente de iones tipo ICP no es selectiva y es capaz de ionizar en un alto grado un rango amplio de elementos (Houk, 1986), en marcado contraste con el TIMS donde la eficiencia de la ionización es dependiente del elemento. Esto abre la posibilidad de la medida de ratios isotópicos interelementales, al menos en circunstancias favorables, de un gran número de elementos. Debido a la proximidad química y a sus similitudes físicas, además del gran interés geoquímico de sus ratios isotópicos, el análisis del Sm y del Nd es un buen objetivo, y la posibilidad de medir sus relaciones ya fue investigada por Longerich et al. (1990) con un espectrómetro de masas ICP cuadrupolar de primera generación. Los isótopos  $^{146}\text{Nd}$  y  $^{147}\text{Sm}$ , libres de

interferencias, fueron utilizados, junto con procedimientos de calibración externa en los que se usaba una solución estándar con ratio Sm/Nd conocida, para corregir el grado de ionización, la fraccionación de masas y, especialmente, la formación de óxidos. La tasa de formación de estos últimos es apreciablemente mayor para el Nd (4 %) que para el Sm (0.7 %), acorde con las energías de disociación de los monóxidos de REE, concretamente, 6.16 +/- 0.2 eV para SmO vs. 7.48 +/- 0.2 eV para NdO (Ames et al. 1967). Siguiendo el trabajo pionero, Pin et al. (1995) utilizaron un sistema criogénico de desolvatación (Alves et al. 1992) acoplado a un nebulizador ultrasónico con el fin de eliminar cuantitativamente el disolvente del aerosol acuoso de las soluciones rocosas y mantener las diferencias en la formación de óxidos a niveles bajos. Posteriormente, Montero y Bea (1998) utilizaron  $^{103}\text{Rh}$  como patrón interno y un ajuste cuadrático para calibrar las concentraciones vs. intensidad de la señal, sin separación de las REE, obteniendo ratios  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  exactos de dos materiales de referencia de rocas basálticas. Mediante el uso de un equipo tipo MC-ICP-MS de primera generación (P54, Fisons VG) y un sistema criogénico desolvatación, Le Fèvre (2002) midió simultáneamente las relaciones  $^{143}\text{Nd}/^{145}\text{Nd}$  y  $^{147}\text{Sm}/^{146}\text{Nd}$  (eludiendo así la interferencia isobárica de  $^{144}\text{Sm}$  de  $^{144}\text{Nd}$ ), pero la inestabilidad instrumental impidió la consecución de una alta precisión en las medidas. Nowell y Parrish (2002) describieron un procedimiento para la adquisición simultánea de composiciones isotópicas y ratios padre/hijo para los sistemas isotópicos Lu-Hf y Sm-Nd mediante MC-ICP-MS. Para el sistema Sm-Nd, corrigieron la interferencia isobárica del Sm mediante el uso de la intensidad de isótopo  $^{147}\text{Sm}$ , libre de interferencia y el ratio  $^{144}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$  real corregida la fraccionación de masas, estimada a partir de la relación  $^{149}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$  medida. Las relaciones  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}$  obtenidas en aquel trabajo eran precisas pero inexactas, lo que implicaba fraccionación elemental, que era corregida midiendo repetidamente soluciones gravimétricas de ratio Sm/Nd conocido. En la misma línea, se han obtenido buenos resultados de medidas con MC-ICP-MS para la relación únicamente de  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  en soluciones parcialmente purificadas, tanto con uso de trazador isotópico (Kleinhanns et al., 2002; Yang et al., 2011), como sin él (Makishima et al., 2008; Yang et al., 2008a; Yang et al., 2010). En ausencia del trazador isotópico, la determinación de relaciones isotópicas mediante MC-ICP-MS requiere un método robusto para la corrección de la fraccionación de masas, lo que ha sido ampliamente estudiado por diversos autores (Vance y Thirlwall, 2002; Lapen et al., 2004; Foster y Vance, 2006; Lu et al., 2007; McFarlane y McCulloch, 2007; Fisher et al., 2011) obteniéndose resultados comparables a los obtenidos por métodos ID-TIMS para numerosos sistemas isotópicos.

En los últimos años, varios grupos de investigación han descrito métodos perfeccionados para la determinación precisa y exacta *in situ* de ratios isotópicos Nd/Nd y Sm/Nd elemental en minerales accesorios ricos en LREE (Light Rare Earth Elements), usando como introducción de muestra el sistema de Ablación Láser acoplado a instrumentos MC-ICP-MS de segunda generación (Foster y Vance, 2006; McFarlane et al., 2007, 2008; Yang et al., 2008b; Fisher et al., 2011)

Como previamente se ha indicado, la posibilidad de análisis isotópicos de Sm y Nd ha sido ya establecida por diferentes autores. Sin embargo, la reducida sensibilidad de los equipos empleados por éstos, unido a los problemas de corrección de interferencias espectrales y de fraccionación de masas, reducen claramente las posibilidades analíticas de estas metodologías. Es por ello razonable pensar que un equipo MC-ICP-MS de gran sensibilidad, el uso de sistemas de desolvatación mejorados que reducirían la tasa de óxidos interferentes y la aplicación de métodos más robustos de corrección para evitar el uso de trazador isotópico, podrían permitir la medida de la relación más problemática,  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ , con suficiente precisión para la demanda de las aplicaciones geoquímicas. De esta manera, la capacidad ya demostrada del MC-ICP-MS para la determinación de la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  unida a la posibilidad de la medida de relaciones Sm/Nd debería permitir la cuantificación simultánea de todas las relaciones interesantes para la aplicación de este sistema isotópico en los

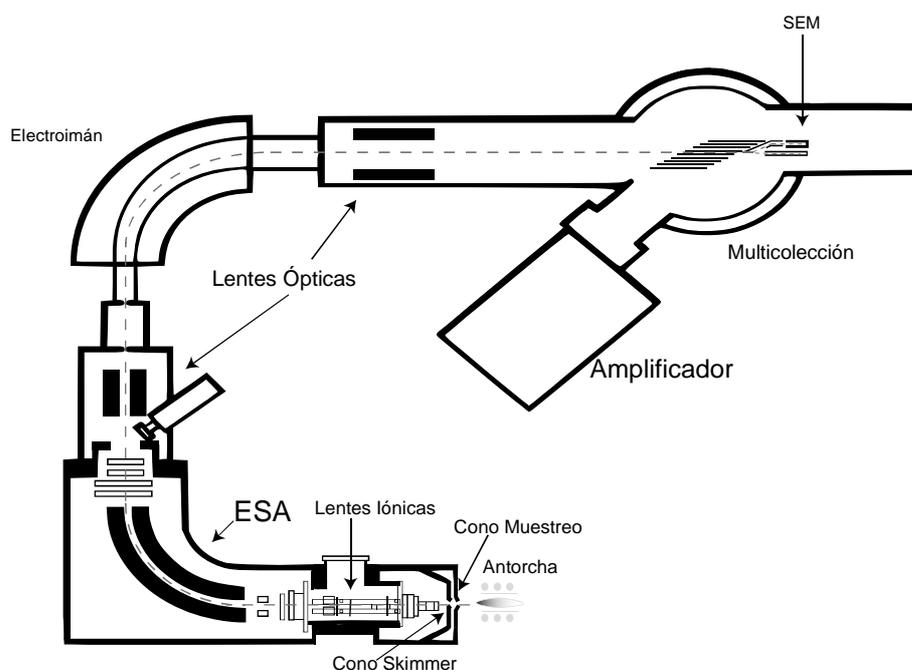
estudios geoquímicos y geocronológicos.

Las ventajas de tal método son obvias. En ausencia de un trazador, no debería haber problemas con el equilibrio muestra-trazador y no habría propagación de incertidumbres del trazador en los resultados finales. Asimismo, la preparación química de la muestra podría simplificarse, reduciéndose a una separación de las LREE de la matriz sin necesidad de obtener fracciones aisladas de Sm y de Nd. Finalmente, la productividad podría verse incrementada ya que una simple solución es analizada en pocos minutos por MC-ICP-MS comparadas con las aproximadamente 2 horas para el análisis de 2 filamentos cargados mediante TIMS.

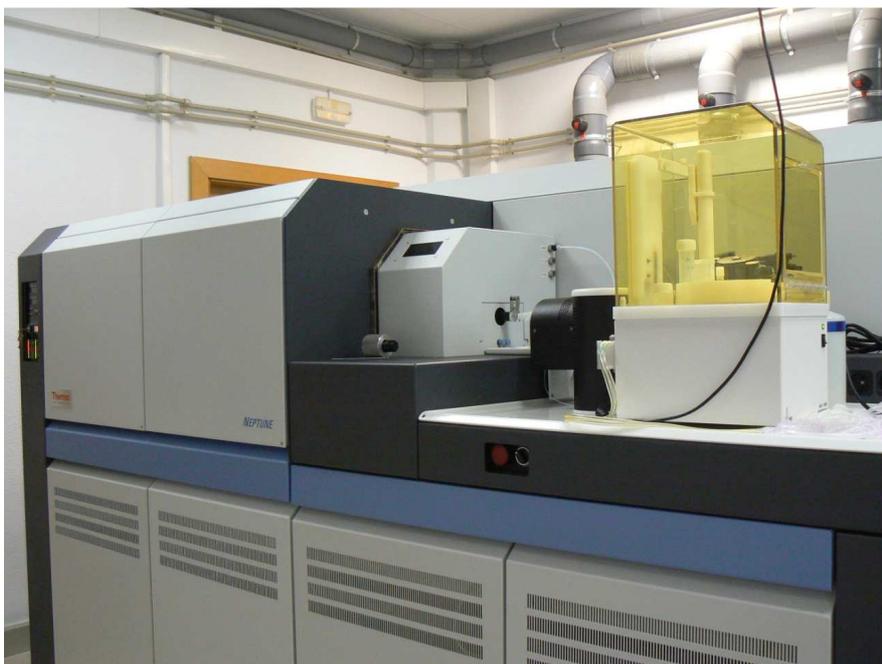
En este capítulo se presenta el procedimiento implementado para la separación química y la medida precisa y exacta de los ratios isotópicos  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  y  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  en soluciones de rocas silicatadas mediante espectrometría de masas de alta resolución con fuente de plasma y multicolección MC-ICP-MS (Neptune, Thermo Fisher Scientific), sin dilución isotópica y sin la necesidad de aislar el Nd del Sm. Este método pretende proporcionar una rutina de trabajo alternativa a los métodos convencionales de ID-TIMS.

### ***III.2. Espectrometría de masas de alta resolución con multicolección (MC-ICP-MS)***

Para la implementación del nuevo método de análisis isotópico y su aplicación en la medida de muestra problema procedentes de la Formación de la Serie Negra (Zona Ossa-Morena, Macizo Ibérico, cf. Capítulo IV) se ha utilizado un espectrómetro Neptune fabricado por Thermo Scientific (Foto III.1). Este equipo pertenece a la Unidad de Geocronología y Geoquímica Isotópica de los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la Universidad del País Vasco UPV/EHU. El espectrómetro está instalado en un laboratorio dotado de climatización y presurización con aire filtrado (prefiltros y filtros terminales HEPA) y está equipado con una unidad de alimentación ininterrumpida (SAI). A continuación se detallan las características fundamentales de este equipo (Figura III.2), haciendo hincapié en los aspectos de mayor relevancia para la puesta a punto y desarrollo del método objeto del presente estudio.



**Figura III.2.** Esquema básico de un equipo tipo MC-ICP-MS

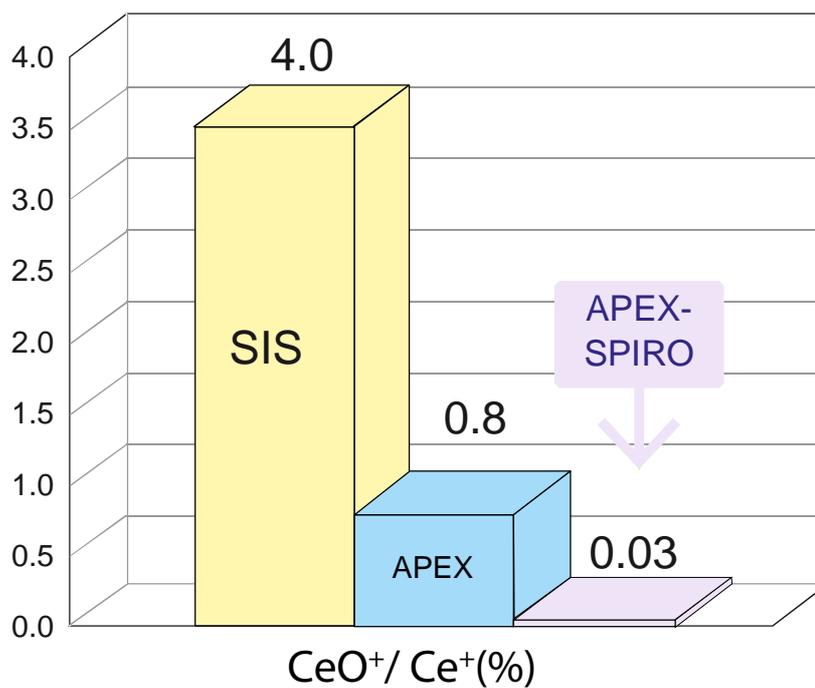


**Foto III.1.** Espectrómetro MC-ICP-MS Neptune del Servicio General de Geocronología y Geoquímica Isotópica de la UPV/EHU.

### III.2.1. El sistema de introducción de la muestra

Como ya se ha expuesto previamente, en los análisis de las relaciones isotópicas de Sm/Nd existe un problema recurrente con la formación de óxidos. Por lo que, con el objetivo de minimizar esta tasa hasta niveles insignificantes se utilizó un sistema de introducción de muestra alternativo al estándar.

Este sistema alternativo permite una reducción de la tasa de óxidos, expresada como  $^{156}\text{CeO}/^{140}\text{Ce}$ , que va desde el 3.5 % con el sistema estándar hasta el 0.03 % con el sistema utilizado en la realización de esta Tesis (Figura III.3). El sistema de desolvatación usado en este trabajo es el sistema de introducción de muestra de alta sensibilidad Apex IR combinado con un equipo de desolvatación por membrana Spiro ambos de Elemental Scientific (Omaha, USA, Foto III.2), que reduce o elimina el agua y por lo tanto el oxígeno presente en la solución analizada. Estos sistemas se usan para mejorar la sensibilidad y eliminar las interferencias por partículas poliatómicas y óxidos (cf. Apartado II.2.7). El Apex consiste en una cámara a temperatura elevada de aerosol de cuarzo con micronebulizador concéntrico de PFA (Foto III.3) el cual produce un flujo de aproximadamente 50  $\mu\text{l}/\text{min}$ , un condensador enfriado por Peltier y una cámara adicional de mezcla fabricada en cuarzo para la realización de medidas estables y de alta exactitud. Este sistema es completado con un dispositivo de membrana macroporosa de desolvatación de PTFE Teflon® denominada Spiro con el objetivo de reducir al máximo la cantidad de óxidos, interferencias poliatómicas y aumentar la sensibilidad del analito en el sistema.



**Figura III.3.** Reducción de la tasa de óxidos con doble sistema de desolvatación en comparación con el sistema de introducción standard (SIS) del Neptune .



**Foto III.2.** Sistema de doble desolvatación Apex-Spiro



Foto III.3. Micronebulizador concéntrico de bajo flujo

### III.2.2. Antorcha

Para la realización de este estudio se utilizó una antorcha desmontable de cuarzo con inyector de zafiro apantallada mediante un “guard electrode” (Foto III.4). La geometría es similar a la descrita para la antorcha del espectrómetro cuadrupolar Thermo XSeries 2 (cf. Capítulo II), la diferencia fundamental son los flujos del gas. Por el tubo exterior el flujo del gas plasmógeno es de ca.  $15 \text{ l min}^{-1}$  y por el intermedio el gas auxiliar fluye a  $0.45 \text{ l min}^{-1}$ . La bobina de inducción del espectrómetro conectada al generador de radiofrecuencia es también de cobre y refrigerada por agua.

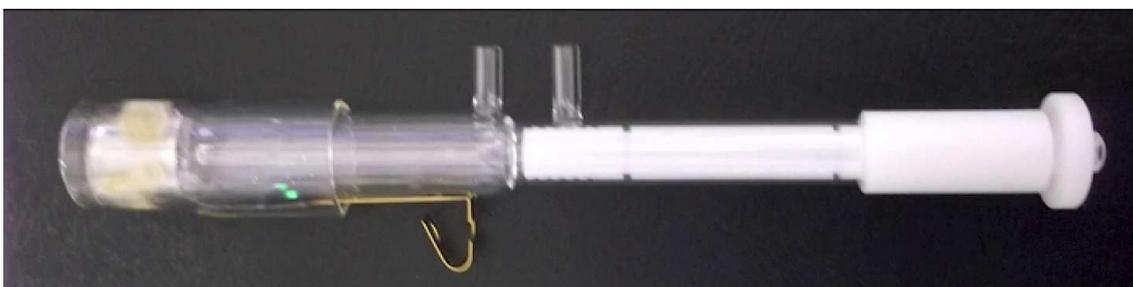


Foto III.4. Antorcha con guard electrode

### III.2.3. La interfase del MC-ICP-MS

La interfase de este equipo está compuesta por los conos “sample” y “skimmer” estándar, fabricados en níquel. La bomba que mantiene el vacío en esta región también es una bomba rotatoria, y la válvula deslizante en este equipo se le denomina “skimmer valve” (Figura II.3 y Foto III. 5).

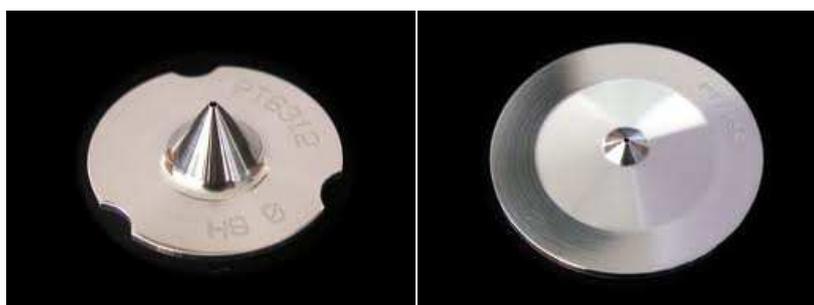


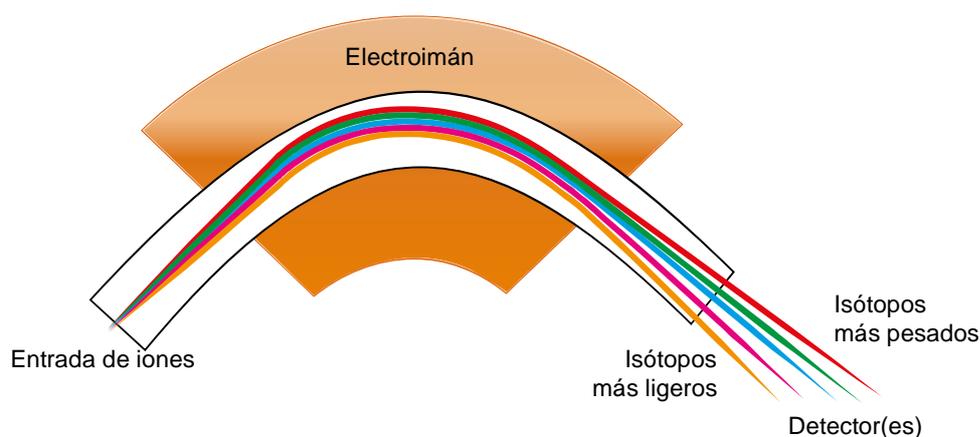
Foto III.5. Conos de la interfase standar

### III.2.4. Sistema de focalización de iones

Como se ha comentado anteriormente al tratar el Q-ICP-MS, el sistema de focalización de la trayectoria de iones está compuesto por una serie de lentes iónicas metálicas a las que se les aplica un voltaje determinado. Se trabaja a condiciones de alto vacío y también se realiza una selección de los iones mediante la lente de extracción.

### III.2.5. Espectrómetro de masas de sector magnético

El uso de un ICP con un espectrómetro de masas de alta resolución fue descrito en primer lugar en 1989 (Morita et al., 1989). Los espectrómetros de masas de alta resolución se basan normalmente en un sistema de doble focalización que incorpora un campo magnético.



**Figura III.4.** Esquema del analizador correspondiente a un espectrómetro de sector magnético.

Estos espectrómetros de masas de alta resolución están formados por un analizador electrostático (ESA) y un analizador magnético (Figura III.2 y Figura III.4). Además de los dos analizadores, un aspecto importante de los instrumentos de alta resolución es el uso de estrechas rendijas de entrada y salida (slits) que controlan la resolución y el número de iones que pasan hacia el detector en cada momento. Los iones procedentes de la fuente de plasma pasan a través de una rendija de entrada lo que permite que solo los iones correctamente alineados en un plano particular lo atraviesen, el resultado es un haz plano en el que los iones se desplazan todos paralelos entre sí. El analizador electrostático está formado por dos placas curvas a las que se les aplica corriente continua, esto permite que la placa interna, con polaridad negativa, atraiga los iones con carga positiva mientras que la placa externa, cargada positivamente, los repele. El haz de iones pasa entre las dos placas, es enfocado por ambas y curvado formando un ángulo de  $40^\circ$ . Así, solo los iones con un rango reducido de energía cinética son capaces de atravesar el ESA, esto es, las placas actúan como un filtro de energía eficiente que permite que iones de todas las masas de interés pasen hasta el analizador magnético situado a continuación. Una vez que alcanzan el campo de energía del electroimán, los iones se separan por su relación masa/carga ya que los iones de diferente masa siguen trayectorias circulares diferentes. De este modo, configurando adecuadamente el campo magnético del imán, es posible seleccionar solo los iones con una relación masa/carga específica. El haz de iones seleccionado pasa a continuación a través de una estrecha rendija de salida situada en el punto central del imán.

En este tipo de analizadores, para cambiar la masa que llega al detector es necesario modificar el campo magnético aplicado al electroimán, por lo que la realización de un barrido completo de todos los isótopos de

interés lleva más tiempo que en el caso de un sistema cuadrupolar.

### III.2.6. Sistema de detección

Los sistemas de detección del tipo multiplicador de electrones constituyen detectores muy sensibles para los espectrómetros con fuente de plasma. Como alternativa de rutina, y para señales superiores a  $10^6$  cuentas por segundo, se usan las cajas de Faraday. Los iones que entran en este último tipo de detector son posteriormente amplificados y contados. La ventaja del detector tipo cajas de Faraday es su estabilidad y ausencia de desviaciones de masa, lo que permite medir con gran precisión relaciones isotópicas. Sin embargo, su menor sensibilidad para los análisis de elementos en muy bajas concentraciones (traza-ultratraza) hace que sean detectores poco apropiados para el análisis multielemental.

El espectrómetro Thermo Scientific Neptune con el que se elaboró este estudio dispone de una configuración especial formada por 9 detectores de Faraday, 8 contadores iónicos y 1 multiplicador de iones secundarios, lo cual le confiere la posibilidad de diferentes alternativas de detección para la medida de gran variedad de relaciones isotópicas en diferentes proporciones.

### III.2.7. Problemas asociados con el ICP

Además de los problemas e interferencias de tipo instrumental comentados en capítulos anteriores y de los problemas inherentes a la muestra, uno de los principales problemas asociados a la espectrometría de masas en el caso que nos ocupa es la discriminación de masas, lo que produce una detección diferencial en función de la masa de los isótopos. La medida de relaciones isotópicas de isótopos estables de elementos ligeros permitió, ya hacia 1950, descubrir pequeñas diferencias o variaciones en la abundancia de las masas medidas. Estas variaciones se relacionaron con el denominado proceso de "fraccionación isotópica".

El fraccionamiento o fraccionación se produce debido a que, aunque los isótopos del mismo elemento tienen las mismas propiedades químicas poseen diferentes propiedades físicas, a causa de su diferente masa. Por lo tanto, las moléculas que contengan el isótopo pesado de un determinado elemento, comparadas con las que portan el isótopo ligero, tendrán diferente peso, volumen, punto de ebullición, velocidad de reacción, etc. Todo esto conduce al enriquecimiento o empobrecimiento isotópico en procesos naturales de evaporación, precipitación, filtración, etc.

Además de en los procesos naturales, en el análisis de relaciones isotópicas mediante espectrometría de masas, durante la ionización de la muestra, los elementos más ligeros se evaporan con mayor rapidez que los más pesados. Con el tiempo, la proporción de los isótopos ligeros y pesados varía y, por ello se va produciendo una diferencia entre la relación isotópica real de la muestra y la medida en el espectrómetro. En el caso de los sistemas isotópicos del Sr y Nd, la corrección de este fenómeno suele efectuarse de manera interna debido a la existencia de una relación isotópica invariable. En otros casos es necesario disponer de patrones cuyas composiciones isotópicas sean perfectamente conocidas para el control y eventual corrección del fraccionamiento de masas.

En el caso de los análisis no isotópicos, esto es elementales, el fraccionamiento no tiene consecuencias tan importantes ya que únicamente se cuantifica un isótopo por cada elemento, aunque debe ser también tenida en cuenta y, en la medida de lo posible, minimizada (cf. Capítulo II).

### III.3. Contaminación

A la hora de poner a punto un método de trabajo para análisis en geoquímica isotópica deben tenerse en cuenta, entre otras cosas, cuáles son los niveles de contaminación aceptados como válidos. Mientras que en el caso del sistema Rb-Sr estos niveles son fácilmente alcanzables, en el caso del U-Pb los materiales y reactivos a utilizar deben purificarse de manera continua y laboriosa, para evitar la contaminación de las muestras y mantener unos niveles de contaminación óptimos. En este sentido, el sistema Sm-Nd se asemeja bastante al sistema de Rb-Sr.

Para controlar y eliminar la contaminación, primeramente se deben identificar las diferentes fuentes de contaminación existentes, de entre las que cabe destacar:

- a) **Contaminación en la trituración y molienda y/o en trituración y separación mineral:** Hay que limpiar todos los materiales antes y después de su utilización para evitar la contaminación cruzada. En especial, tamices y trituradoras, ya que pueden quedar minerales aislados que pasen de una muestra a otra siguiente.
- b) **Contaminación directa por la atmósfera:** Principalmente en grandes ciudades con aire contaminado, se reduce la contaminación al trabajar en salas acondicionadas con sobrepresión de aire filtrado (salas blancas). En la zona donde se realizan los análisis de este trabajo, según estudios recientes en material atmosférico particulado (Inza, 2011), se ha llegado a máximos de  $0.56 \text{ ng m}^{-3}$  y  $0.10 \text{ ng m}^{-3}$  para el Nd y Sm, respectivamente, en una zona industrial (Sondika), y de  $2.23 \text{ ng m}^{-3}$  para el Nd y  $0.40 \text{ ng m}^{-3}$  para el Sm en una zona portuaria (Pasajes).
- c) **Contaminación introducida por el investigador:** Mediante partículas adheridas al cuerpo, cabellos, etc., se evita con el uso de trajes y gorros adecuados, así como hábitos de trabajo correctos (evitando pasar cualquier tipo de objeto o material por encima de recipientes abiertos, etc.)
- d) **Contaminación por los reactivos y materiales de laboratorio:** Los reactivos utilizados presentan importantes contenidos en Pb, Sr, Nd que hay que eliminar por destilación en aparatos de cuarzo o Teflon en condiciones de "subebullición" (Mattison, 1972). En ciertos casos, se producen problemas debido al almacenaje de reactivos en botellas, ya que se produce una contaminación por el "lavado" (leaching) del recipiente donde se almacenan. Por otra parte, pueden producirse "efectos memoria", esto es, contaminación por restos de muestras anteriores, en recipientes usados para el ataque de las muestras si no son lavados adecuadamente tras su utilización.
- e) **Problemas del espectrómetro:** Durante la generación del aerosol y la ionización de la muestra gran cantidad de iones se depositan en los componentes del espectrómetro donde acontecen estos fenómenos. Estos depósitos con el tiempo pueden producir una emisión "secundaria" que interfiere en los análisis. Para minimizarlo, debe realizarse una limpieza periódica de estos componentes.

En este trabajo, a fin de minimizar la contaminación de las muestras y estándares, todo el tratamiento químico (disolución, evaporación, cromatografía, etc.) se ha realizado en un entorno restringido y protegido, dentro de cabinas de flujo laminar vertical de polipropileno resistentes al ácido (LFE-1500BT, Salare Inc.). Las cabinas se hallan a su vez en una sala acondicionada con sobrepresión de aire filtrado, sala blanca de clase 1:10.000.

En el caso del material de laboratorio usado en todo el proceso de tratamiento químico, en el Apartado III.4.2 se especifica cuáles son los protocolos de limpieza utilizados en función del material en concreto.

### III.4. Preparación de muestras, reactivos y limpieza.

#### III.4.1. Reactivos

Los reactivos utilizados en el proceso de disolución y separación química de las muestras son ácidos

inorgánicos. Como se ha expuesto en el Apartado III.3, estos pueden ser un foco importante de contaminación, por lo que a fin de minimizarla los ácidos son destilados por el sistema denominado "sub-boiling" o destilación por "subebullición" (Mattison, 1972).

Los reactivos utilizados, y su proceso de destilación, son los siguientes:

- H<sub>2</sub>O usada para todos los pasos del procedimiento es ultrapura de resistividad > 18 MΩ.cm. Es producida mediante desionización del agua de red con un equipo Elix (Milipore) y purificación por osmosis inversa con un equipo Easypure II (Barnstead).
- Ácido fluorhídrico, HF 50.2 %, es calidad Pro Analyti (Merck) y destilado por el método de sub-ebullición (Mattison, 1972) en recipientes de Teflón ® PFA de Savillex (Menéndez, 2001; García de Madinabeitia, 2004).
- Ácido nítrico, HNO<sub>3</sub> 69.8 %, y ácido clorhídrico, HCl 37 %, son también de calidad Pro Analyti (Merck), y ambos son destilados mediante destiladores de cuarzo (Acidest).
- Ácido perclórico, HClO<sub>4</sub> 70-72 %, de Merck calidad Suprapur, es usado como se recibe del proveedor.

#### III.4.2 Materiales

El material también es un foco importante de contaminación a tener en cuenta. Para solucionar este problema o por lo menos minimizarlo, los recipientes utilizados en el tratamiento químico de las muestras son recipientes de 15 ml de PFA (Savillex Corp, Minnetonka, MN, USA). El lavado de estos se ha realizado en agua regia caliente y aclarados en agua caliente. El ciclo es repetido 2 veces.

Cuando es posible se emplea material desechable, como las puntas de las micropipeta de polipropileno de 1 ml y de 5 ml (Eppendorf), tubos de centrifuga de poliestireno (Deltalab), así como botes de muestra de polipropileno (Gosselin), que previamente a su utilización son lavados dos veces durante 24 horas en frío en HNO<sub>3</sub> diluido y posteriormente aclarados con H<sub>2</sub>O ultrapura.

Para la limpieza de la resina de intercambio catiónico utilizada, Dowex AG50W X4 200-400 mesh (Fluka), se ha utilizado en primer lugar HCl y después H<sub>2</sub>O miliQ. El ciclo de limpieza se ha repetido varias veces, poniendo en suspensión la resina con un agitador magnético durante ca. 30 minutos en cada proceso. Esta limpieza es previa a la primera utilización. El lavado de la resina después de la cromatografía química de la muestras consiste en la adición de HNO<sub>3</sub>, HCl concentrados y H<sub>2</sub>O miliQ a las columnas cromatográficas, quedando de esta forma preparadas para la siguiente separación. En el caso de la TRU (Eichrom), la resina es renovada para cada muestra y previamente enjuagada en HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O.

La solución usada para la sintonización (tuning) y evaluación del MC-ICP-MS es la Multi Element ICP Estándar solution (8E) de Chem-Lab (Chem-Lab NV, Bélgica). La cual contiene Li, Fe, Sr (NBS 987), Nd, Hf, Pb (NBS 981), Tl y U (NIST 3164). Esta disolución es el equivalente comercial de la solución certificada de puesta a punto y evaluación de concentración conocida y composición isotópica de un número de elementos proporcionada por Thermo Fisher con el espectrómetro.

Para la validación de los resultados se han utilizado disoluciones mixtas de Nd y Sm preparadas a partir de metales puros obtenidos de AMES Laboratory (Iowa, USA), disoluciones de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de Johnson Matthey (JMC321) y del estándar isotópico de neodimio JNdi-1 (Tanaka et al., 2000).

Los materiales de referencia (CRM, Certified Reference Material) geológicos utilizados fueron suministrados por instituciones como el Centro de Investigación en Petrografía y Geoquímica francés y los servicios geológicos de

Japón y Estados Unidos. En el Apartado III.7 se tratarán con más detalle estos materiales y los valores usados como referencia.

### III.4.3 Preparación de las muestras

La preparación de las muestras tiene una gran importancia, puesto que de ella también va depender que el método sea apropiado. La preparación de los materiales de referencia geológicos empleados para la verificación del método analítico incluye dos procesos químicos: disolución con ácido fluorhídrico y extracción por técnicas cromatográficas de columna de las tierras raras ligeras (LREE) de la matriz de la muestra disuelta. En este punto se describen los procesos empleados en este trabajo.

#### III.4.3.1. Disolución de las muestras

- 1 Se pesa una cantidad de muestra (ca.100 mg) en un recipiente de 15 ml de PFA.
- 2 Se hace un ataque ácido de la muestra en un sistema cerrado durante 12 horas (una noche) con 1 ml de  $\text{HNO}_3$  14 mol  $\text{l}^{-1}$  y 2 ml de HF 29 mol  $\text{l}^{-1}$  a 70 °C.
- 3 Se lleva a sequedad para volatilizar el exceso de fluoruros de silicio, aumentando la temperatura ca. 100 °C.
- 4 Una vez evaporado todo el ácido fluorhídrico, se le añade 0.1 ml de  $\text{HClO}_4$  11 mol  $\text{l}^{-1}$  para prevenir la hidrólisis y la formación de fluoruros insolubles al ácido, que pueden llegar a “enmascarar” las REE (Sulcek y Povondra, 1989). Para evaporar el ácido perclórico se necesita una temperatura superior, por lo que se lleva a sequedad con la ayuda del calor generado por un epirradiator de vidrio de sílice además de la placa calentadora a 170 °C.
- 5 Una vez evaporado todos los ácidos (HF,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HClO}_4$ ), se retoma la muestra en 1 ml de  $\text{HNO}_3$  14 mol  $\text{l}^{-1}$  durante otra noche a temperatura moderada a fin de destruir algunos fluoruros que pudieran aún permanecer, después se lleva a sequedad evaporando el ácido.
- 6 EL residuo es disuelto en 5 ml de HCl 6 mol  $\text{l}^{-1}$ , durante una noche a 70 °C sobre la placa, convirtiendo así todos los nitratos en cloruros. Se evapora el ácido hasta su eliminación completa.
- 7 Las sales de la muestra se retoman en 2 ml de HCl 1.25 mol  $\text{l}^{-1}$ , dejándose a ca. 50 °C durante 2-3 horas.
- 8 La solución resultante se transfiere a un tubo apropiado y se centrifuga durante 10 minutos a 3500 rpm para aislar residuos insolubles que, si existieran, requerirían un tratamiento específico para su completa disolución mediante bombas de alta presión (Pin y Zalduegui, 1997).

#### III.4.3.2 Separación de las tierras raras

El propósito del método es determinar el ratio isotópico de Nd,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , así como el ratio mixto  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  en una misma muestra sin el uso de trazador isotópico. Así pues, disuelta la muestra, y antes del análisis con MC-ICP-MS y el sistema de introducción de muestra de alta eficiencia con desolvatación del aerosol, es necesario deshacerse de los elementos de la matriz y obtener una solución que contenga el Sm y el Nd presentes en la muestra, sin que se produzca una fraccionación mutua de estos elementos.

A tal fin, y una vez verificada la disolución correcta, las muestras son sometidas a una cromatografía iónica para la obtención de las fracciones de Sm y Nd. En este caso se requiere una única disolución que contenga todo el Sm y Nd de la muestra original, por lo tanto solamente se requerirá la separación de las LREE del resto de la muestra. Para llevar a cabo este proceso, tanto las muestras como los CRM son sometidas a dos procesos de

separación con resinas diferentes, basadas en intercambio iónico y extracción cromatográfica, respectivamente. El procedimiento para la separación de las REE se ha basado en el descrito por Pin y Zalduegui (1997), modificando y ajustando el protocolo a las columnas empleadas mediante sucesivas calibraciones.

Las columnas utilizadas en el primer paso de separación están realizadas en vidrio de cuarzo de 0.7 cm de diámetro interior y 8 cm de altura, con un "frit" de polietileno en el fondo. Se cargan con 2 ml (ca. 5.5 cm) de resina Dowex AG50W X4 200-400 en medio H<sub>2</sub>O. Como ya se ha comentado anteriormente, esta resina es regenerada posteriormente a cada uso

La segunda fase de separación se hace también en columnas de vidrio de cuarzo de 0.5 cm de diámetro interior, 3.5 cm de altura y con "frit" polietileno en el fondo. En cada proceso de separación se utilizan 83 mg de resina TRU nueva.

Durante el ajuste del método, las columnas fueron calibradas con soluciones de materiales de referencias geológicos, recogiendo todas las fracciones de reactivos utilizados para comprobar si se recuperaba todo el Sm y Nd de cada muestra. Para estas calibraciones se hicieron medidas semi-cuantitativas de los elementos de interés mediante espectrómetro de masas cuadrupolar, Q-ICP-MS (Thermo XSeries 2).

El objetivo de la primera columna de intercambio catiónico es eliminar la mayor parte de los elementos mayoritarios y especialmente el Fe<sup>3+</sup> que podría interferir con las LREE en la extracción con la resina TRU (Horwitz, 1992; Pin y Zalduegui, 1997). En la Figura III.5 se puede ver la evolución del Fe y de algunas REE, más concretamente, el comportamiento del Sm y Nd en las columnas Dowex AG50W X4 200-400. En la Figura. III.6, se expone gráficamente el proceso de evolución del Sm y el Nd en las columnas TRU en un esquema correspondiente a la calibración de esta resina. Por consiguiente, para obtener todo el Sm y el Nd se debe recoger el volumen de muestra correspondiente al espacio marcado en la figura.

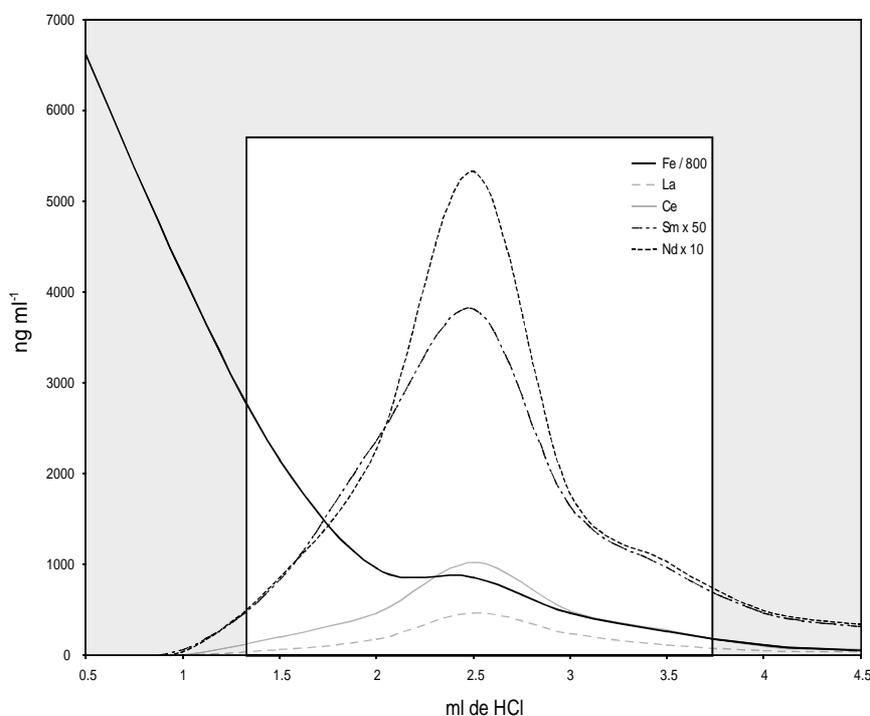
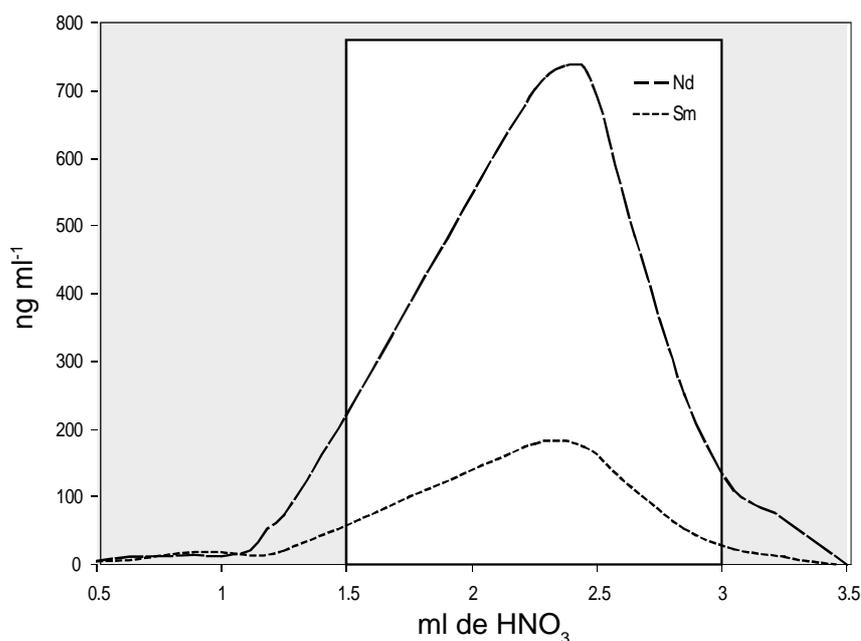


Figura III.5. Evolución Fe y REE en las columnas Dowex AG50W X4 200-400.



**Figura. III.6.** Separación de Sm y Nd. En el eje X la concentración en ppb y en el eje x el volumen en ml.

El procedimiento de separación completo usado en este estudio se esquematiza en la Figura III.7 y se describe más detalladamente a continuación:

Eliminación de elementos mayoritarios (incluido  $\text{Fe}^{3+}$ ) por intercambio catiónico con Dowex AG50W X4 200-400:

- Limpieza de la resina.
  - 1 ml de  $\text{HNO}_3$  7 mol  $\text{l}^{-1}$
  - 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}$
  - 1 ml de  $\text{HCl}$  6 mol  $\text{l}^{-1}$
  - 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}$
- Acondicionamiento de la resina. 2 x 1 ml de  $\text{HCl}$  1.25 mol  $\text{l}^{-1}$
- Carga de la muestra. La muestra disuelta está en 2 ml de  $\text{HCl}$  1.25 mol  $\text{l}^{-1}$ . Se realiza en 4 pasos de 0.5 ml.
- Elución de la mayor parte de la matriz de la muestra. 6 ml de  $\text{HCl}$  1.25 mol  $\text{l}^{-1}$ . Esta fase se realiza en 6 pasos de 1 ml. En esta fase se eluye gran parte del Fe y otros muchos elementos mayores (Na, K, Ti, Mn, Mg) y U.

Hasta este momento no se recoge ninguna fracción.

- Recogida de la muestra. En esta fase las LREE y el Th (junto con Ca, Ba, Sr, Zr,...) son extraídas al añadir 3 ml de  $\text{HNO}_3$  5 mol  $\text{l}^{-1}$  distribuidos en 6 tandas de 0.5 ml cada una. Esta fracción es recogida.
- Evaporación de la muestra. La fracción recogida en el paso previo es llevada a sequedad. A continuación es retomada en 2 ml de  $\text{HNO}_3$  1 mol  $\text{l}^{-1}$  para posteriormente ser usada en la segunda separación con la resina TRU.

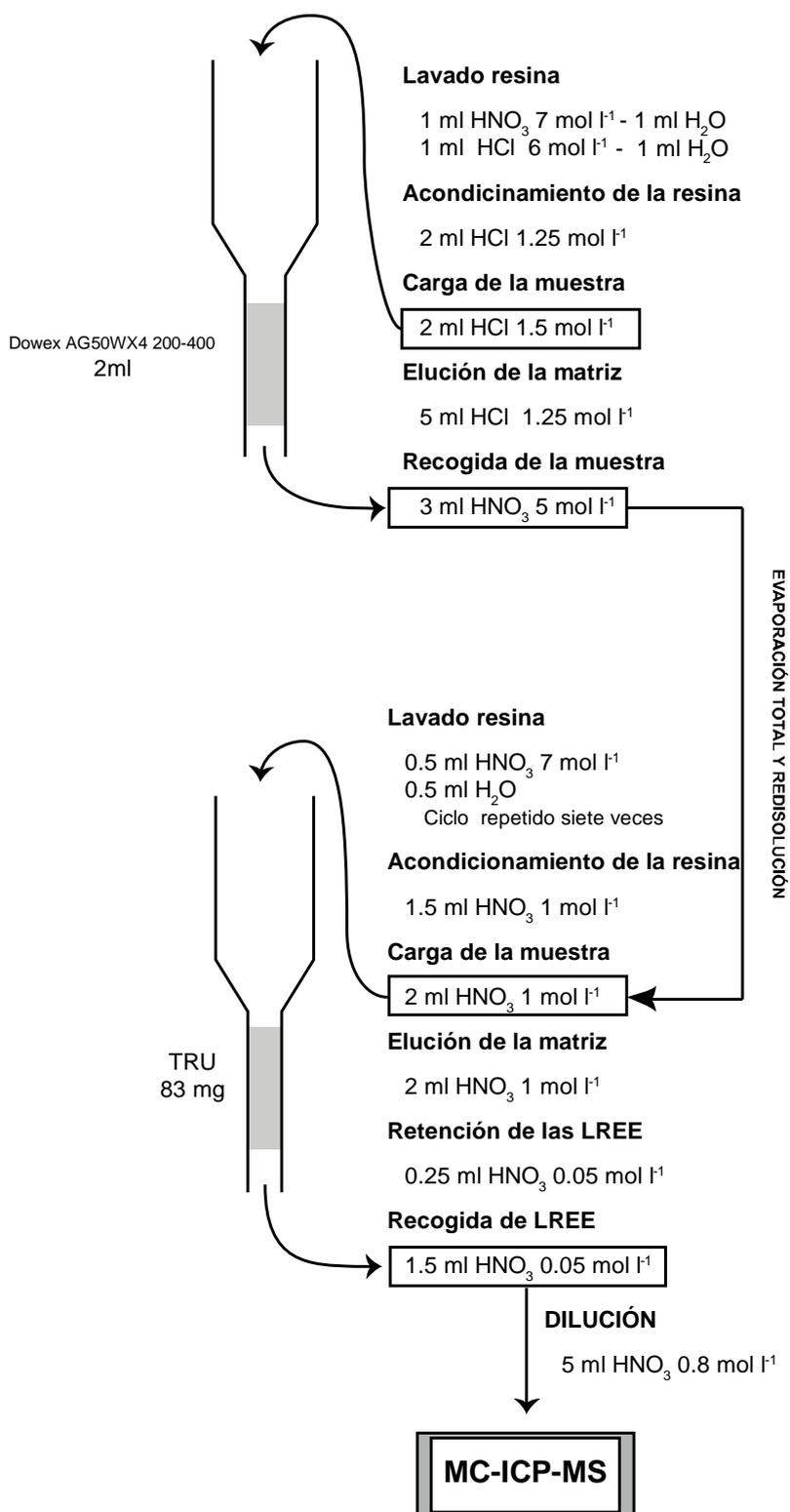


Figura III.7: Esquema de la separación cromatográfica.

Extracción cromatográfica de LREE con resina TRU.

- Preparación de resina. Se pesan 83 mg de la resina, y se carga en la columna.

- Lavado de la resina.
  - 0.5 ml de  $\text{HNO}_3$  7 mol  $\text{l}^{-1}$
  - 0.5 ml de  $\text{H}_2\text{O}$

Este ciclo se repite varias veces para certificar la correcta limpieza de la resina.

- Acondicionamiento de la columna. 1.5 ml de  $\text{HNO}_3$  1 mol  $\text{l}^{-1}$  dividido en 3 pasos de 0.5 ml.
- Cargado de la muestra. La muestra recogida en la primera etapa de separación se carga en este paso. Se realiza en 4 veces, cargándose en cada vez 0.5 ml de la muestra que está en 2 ml de  $\text{HNO}_3$  1 mol  $\text{l}^{-1}$ .
- Elución de elementos no deseados. 2 ml de  $\text{HNO}_3$  1 mol  $\text{l}^{-1}$  repartidos en 0.5 ml cada paso. Seguido de 0.25 ml  $\text{HNO}_3$  0.05 mol  $\text{l}^{-1}$ .
- Elución de las REE. Se consigue la elución de las REE añadiendo 6 veces 0.25 ml de  $\text{HNO}_3$  0.05 mol  $\text{l}^{-1}$ . Esta es la última fase del proceso de separación, se recoge la muestra en un recipiente para muestra de 7 ml de polipropileno y con la adecuada dilución es la que se medirá en el espectrómetro de masas.
- Dilución de las muestras. Exceptuando casos extraordinarios en el que las muestras poseían elevadas o muy bajas concentraciones, a las muestras se les ha añadido 5 ml de  $\text{HNO}_3$  0.8 mol  $\text{l}^{-1}$ .

Mediante este protocolo se logran rendimientos cuantitativos consistentes de al menos un 97 %. Los blancos de procedimientos totales, incluida la disolución de la muestra y el proceso de separación de elementos, son < 1 ng para el Sm y Nd.

#### III.4.4 Procedimiento de ID-TIMS

Con el propósito de validar correctamente los resultados obtenidos con el nuevo método, algunos materiales de referencia de los usados en este estudio se analizaron también mediante el método convencional de espectrometría de masas con fuente de ionización térmica y dilución isotópica (ID-TIMS), utilizando un trazador isotópico mixto (spike)  $^{150}\text{Nd}/^{149}\text{Sm}$ . El tratamiento de la muestra seguido ha sido el descrito por Pin y Santos-Zalduegui (1997), los blancos obtenidos para el Sm y el Nd son insignificantes. Como ya se ha comentado anteriormente, para este tipo de medidas se necesita que los dos elementos se encuentren aislados entre sí. Una vez obtenidas las fracciones purificadas de Sm y Nd fueron cargadas separadamente en filamentos simples y dobles respectivamente, y medidas, con un espectrómetro Finnigan MAT262 en modo multicolección estático, utilizando para la corrección de la fraccionación del Sm y Nd los ratios  $^{152}\text{Sm}/^{147}\text{Sm} = 1.517036$  (Wasseburg et al., 1981) y  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$  (O'Nions et al., 1977). La incertidumbre de la relación  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ , debida fundamentalmente al uso del trazador para la calibración, se estima en  $\pm 0.2$  %; mientras que la incertidumbre de  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  (95 % nivel de confianza) se indica en la Tabla III.4 para cada medición. Durante este estudio se realizaron 22 medidas del estándar isotópico de Nd La Jolla obteniéndose un valor para la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511855$  (2 SD = 0.000014).

### III.5. Análisis instrumental

#### III.5.1 Capacidades y limitaciones del MC-ICP-MS

La excelente combinación del alto potencial de ionización de la fuente de plasma con los espectrómetros de masas de doble enfoque de tipo multicolección permite la medida simultánea de haces iónicos de cima plana, lo

que posibilita la determinación precisa, con un alto rendimiento de la muestra, de relaciones isotópicas de muchos elementos utilizados en los estudios de isótopos estables o radiogénicos (Felton, 2003; Rehkämper et al., 2003). Estas mismas características ofrecen la posibilidad de medida precisa de relaciones interelementales, como Rb/Sr o Sm/Nd, como investigaron primeramente Halliday et al. (1995).

Sin embargo, la utilización del MC-ICP-MS está afectada por los efectos instrumentales dependientes de la masa, conocidos como fraccionación isotópica, por lo general, al menos un orden de magnitud mayor que los observados en el TIMS. Por otra parte, en la ionización térmica los iones se producen a partir de la cantidad finita de la muestra cargada, lo que implica una variación distinta en el fraccionamiento de masas con el tiempo; mientras que en la fuente de plasma en la que se emplea un flujo continuo de muestra, la fraccionación no depende esencialmente del tiempo. La corrección de esta fraccionación es relativamente sencilla, incluso cuando se hace con una normalización interna con respecto a un valor de referencia constante (no radiogénico) del elemento de interés (Vance y Thirlwall, 2002; Wombacher y Rehkämper, 2003; Thirlwall y Anczkiewicz, 2004). Esto es así probablemente porque el fraccionamiento no refleja un solo fenómeno físico (comparado con la evaporación del depósito finito de átomos en el TIMS), pues en realidad surge de la combinación de varios factores independientes. Entre ellos, dos procesos físicamente no relacionados entre sí pero ambos funcionando a expensas de las especies ligeras como son:

- El efecto electrostático, por los efectos de la carga espacial que ocurren en el sistema óptico de lentes iónicas (Apartado III.2.4.), como consecuencia de la separación de carga en el plasma inicialmente cuasi-neutro y repulsión mutua de los iones positivos dentro del haz de iones; esto produce un fuerte desenfoque de las especies ligeras con respecto a las pesadas (Gillson et al., 1988; Tanner, 1992; Allen et al., 1997);
- El efecto dinámico del gas, que ocurre en la expansión supersónica del plasma a través del vacío de la interfase (Apartado III.2.3.; Becker et al., 1967; Campargue, 1970; Andrén et al., 2004), durante el cual las especies neutras más ligeras y las especies iónicas con menor energía cinética son preferentemente perdidas en el sistema de bombeo.

El origen compuesto de este fraccionamiento de masas hace que la determinación de la función de la fraccionación de masas específica sea bastante difícil de obtener, por lo que los procedimientos de corrección usados en MC-ICP-MS son en buena parte empíricos. En general, se utiliza una función exponencial, introducida por primera vez por Russell et al. (1978) para medidas con alta precisión de relaciones isotópicas  $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  por TIMS, debido a que esta ley prevé una corrección de la fraccionación de masas progresivamente más pequeña en función del hecho de que la masa del isótopo medido aumenta. De hecho, se observó ya desde las primeras etapas de uso de los MC-ICP-MS que los efectos de la fraccionación de masas son más importantes en elementos más ligeros que en los pesados, por ejemplo, desde el del Li que es de aproximadamente 4 % por unidad de masa atómica (uma), al 0.6 % por uma del U (Platzner, 1997), o desde el 8 % por uma del Mg al 1 % por uma del Pb (Maréchal et al., 1999). Además de la evaluación de la fraccionación de masas de los dos elementos de interés, la medida exacta de una relación entre isótopos de elementos diferentes tales como  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  necesita un control adecuado de cualquier fraccionación elemental y, en su caso, una corrección adecuada. La experiencia de otros investigadores (Longerich et al., 1990; Longerich, 1993; Pin et al., 1995) demuestra que la principal causa de fraccionamiento en el ICP-MS para dos elementos con similar potencial de ionización, tales como el Sm y el Nd, es la diferencia de energías de enlace metal-oxígeno. De hecho, el Nd es más propenso que el Sm a producir iones moleculares de oxígenos en el plasma, probablemente como reflejo de su enlace Nd-O más fuerte. Aunque este efecto puede ser corregido por calibración con soluciones estándar de

relación conocida Sm/Nd, un enfoque alternativo consiste en impedir la formación de óxidos en el plasma mediante la eliminación cuantitativa del solvente H<sub>2</sub>O y HNO<sub>3</sub> que representan, con diferencia, el mayor aporte de oxígeno en el plasma. Un beneficio adicional de la eliminación del disolvente es evitar la presencia en el plasma de gotas de líquido vaporizado con temperatura local más baja que en el gas circundante las cuales favorecen la formación y/o la persistencia de los iones óxidos (Tanner, 1993; Hobbs y Olesik, 1997).

Para lograr esto, el aerosol acuoso debe pasar a través de un sistema de desolvatación de múltiples etapas. Como una alternativa más conveniente a la combinación de un nebulizador ultrasónico con una unidad criogénica de desolvatación (de confección casera) empleado por Pin et al. (1995), se ha utilizado un dispositivo de introducción de dos fases compuesto por equipos disponibles en el mercado (ambos de Elemental Scientific):

- un sistema Apex IR con micronebulizador de 50 µl/min, con cámara de nebulización de vidrio sílice calentada por radiación infrarroja y con un condensador refrigerado por peltier, seguido de;
- un módulo adicional de desolvatación, Spiro, para separar el vapor de disolvente residual de la muestra por medio de una membrana polimérica caliente.

Este dispositivo se acopla al MC-ICP-MS Neptune de Thermo Fisher (Foto III.1, Figura III.2) dotado como se ha indicado de 9 detectores de Faraday, 8 contadores iónicos y 1 multiplicador de iones secundarios. La introducción de la muestra se realiza a través de un micro-automuestreador Cetac ASX-110FR. Todo este equipamiento está instalado en un laboratorio dotado de climatización y presurización con aire filtrado (prefiltros y filtros terminales HEPA).

Por último, cuando se analiza una solución que contiene varios elementos, debe tenerse en cuenta cualquier interferencia isobárica. En este caso, los elementos Sm y Nd poseen siete isótopos, de los cuales sólo uno (<sup>143</sup>Nd) tiene un importante componente radiogénico y varios de ellos están libres de interferencias atómicas mutuas, 142-143-145-146 de Nd, y 147-149 para Sm. Esto permite la medida de isótopos sin interferentes (Le Fèvre y Pin, 2002).

## III.5.2 Procedimiento instrumental

### III.5.2.1 Condiciones de funcionamiento y sintonización

Los parámetros de funcionamiento se resumen en la Tabla III.2, vinculado a estos en la Tabla III.3 aparece la configuración de cajas Faraday usadas en este estudio. Se necesita alrededor de media hora de calentamiento para equilibrar el sistema de desolvatación Apex-Spiro (véase condiciones de trabajo en la Tabla III.2) y estabilizar el plasma. Transcurrido este tiempo, en cada sesión de análisis se procede a la optimización y ajuste de las lentes iónicas para una máxima sensibilidad y una forma de pico óptima para el <sup>146</sup>Nd, isótopo situado en la caja central de la configuración (Tabla III.3) y, a su vez, correspondiente a la mitad del rango de masas de interés, 143 a 149. Para este cometido se usa la solución Multi Element ICP Estándar solution (8E) con 50 µg l<sup>-1</sup> (a partir de ahora se le denominará solución Tune). La intensidad de la señal del isótopo <sup>146</sup>Nd para esta solución estándar es de aproximadamente 1.5 V (15 pA), esto es, ca. 30 V por 1 mg l<sup>-1</sup> de Nd.

El siguiente paso es la evaluación de los óxidos de Nd y Sm, un proceso muy importante en este tipo de medidas como se ha explicado previamente. Habitualmente se hace evaluando la relación CeO<sup>+</sup>/Ce<sup>+</sup> debido a la alta energía que se requiere para disociar el monóxido gaseoso de Ce: 8.4±0.2 eV, en contra de los 7.5 y 6.2 eV para NdO y SmO, respectivamente (Ames et al., 1967). Las especificaciones del fabricante para CeO<sup>+</sup>/Ce<sup>+</sup> es de

0.03 % para la combinación de Apex+Spiro (Figura III.2). En el presente caso se ha establecido una rutina de medida en modo dinámico de los isótopos de Nd y Sm de interés junto con sus correspondientes óxidos que se usa como un control adicional para garantizar que el sistema de desolvatación logre ratios  $\text{NdO}^+/\text{Nd}^+$  y  $\text{SmO}^+/\text{Sm}^+$  menores de 0.02 %. Para esto se utiliza una de las disoluciones mixtas con relaciones Sm/Nd conocidas, preparadas a partir de los sólidos puros proporcionados por el laboratorio Ames (Ames, Iowa).

**Tabla III.2.** Parámetros de trabajo del MC-ICP-MS Neptune para medidas isotópicas de Nd y Sm.

ICP conditions	
RF forward power	1200W
Torch	Quartz torch with sapphire injector
Sample gas	0.75-0.77 l.min <sup>-1</sup>
Auxiliary gas	0.4-0.5 l.min <sup>-1</sup>
Cool gas	14-16 l.min <sup>-1</sup>
Additional gas (N <sub>2</sub> )	0.28-0.35 l.min <sup>-1</sup>
Interface	
Sample Cone	Nickel
Skimmer Cone	Nickel
Data acquisition conditions	
Washing time	60 s
Uptake Time	120 s
Sampling mode	ca. 12 min (7 blocks of 10 cycles each)
Integration time	4.194 s cycle <sup>-1</sup>
Idle time	3 s
Sample uptake	60 s
Oxides (Dynamic)	
Sampling mode	ca. 2 min (2 blocks of 10 cycles each)
Integration time	4.194 s cycle <sup>-1</sup>
Idle time	3 s
Apex-Spiro	
T Apex 1	140 °C
T Apex 2	2 °C
T Spiro	160 °C
Additional gas (N <sub>2</sub> )	0.28-0.35 l min <sup>-1</sup>

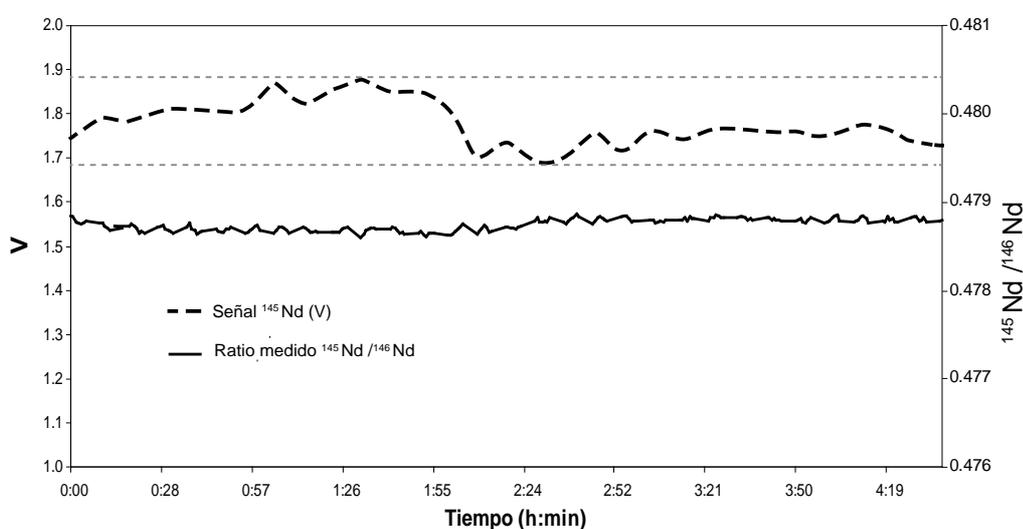
**Tabla III.3.** Configuración de detectores del MC-ICP-MS y los isótopos correspondientes. La misma configuración de cajas es utilizada para la medida de <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd y <sup>147</sup>Sm/<sup>144</sup>Nd en modo estático y en modo dinámico para la medida de los óxidos.

Caja de Faraday	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3
Isótopo Medido	<sup>143</sup> Nd	<sup>144</sup> Nd <sup>144</sup> Sm	<sup>145</sup> Nd	<sup>146</sup> Nd	<sup>147</sup> Sm	<sup>148</sup> Nd <sup>148</sup> Sm	<sup>149</sup> Sm
Óxido Medido	158.8	159.8	160.8	161.8	162.8	163.8	164.8
Óxido Interferente	<sup>143</sup> Nd <sup>16</sup> O <sup>+</sup> <sup>142</sup> Nd <sup>17</sup> O <sup>+</sup>	<sup>144</sup> Nd <sup>16</sup> O <sup>+</sup> <sup>144</sup> Sm <sup>16</sup> O <sup>+</sup> <sup>143</sup> Nd <sup>17</sup> O <sup>+</sup> <sup>142</sup> Nd <sup>18</sup> O <sup>+</sup>	<sup>145</sup> Nd <sup>16</sup> O <sup>+</sup> <sup>144</sup> Nd <sup>17</sup> O <sup>+</sup> <sup>144</sup> Sm <sup>17</sup> O <sup>+</sup> <sup>143</sup> Nd <sup>18</sup> O <sup>+</sup>	<sup>146</sup> Nd <sup>16</sup> O <sup>+</sup> <sup>145</sup> Nd <sup>17</sup> O <sup>+</sup> <sup>144</sup> Nd <sup>18</sup> O <sup>+</sup> <sup>144</sup> Sm <sup>18</sup> O <sup>+</sup>	<sup>147</sup> Sm <sup>16</sup> O <sup>+</sup> <sup>146</sup> Nd <sup>17</sup> O <sup>+</sup> <sup>145</sup> Nd <sup>18</sup> O <sup>+</sup>	<sup>148</sup> Nd <sup>16</sup> O <sup>+</sup> <sup>148</sup> Sm <sup>16</sup> O <sup>+</sup> <sup>147</sup> Sm <sup>17</sup> O <sup>+</sup> <sup>146</sup> Nd <sup>18</sup> O <sup>+</sup>	<sup>149</sup> Sm <sup>16</sup> O <sup>+</sup> <sup>148</sup> Nd <sup>17</sup> O <sup>+</sup> <sup>148</sup> Sm <sup>17</sup> O <sup>+</sup> <sup>147</sup> Sm <sup>18</sup> O <sup>+</sup>

### III.5.2.2 Adquisición de datos

Una vez finalizado el procedimiento de sintonización y ajustada la tasa de óxidos, se lleva a cabo el experimento analítico. La adquisición de datos se realiza en modo estático, se realizan 7 bloques con 10 ciclos de medida, en los cuales se adquiere la señal durante 12 minutos aproximadamente.

En el análisis de muestras mediante MC-ICP-MS la deriva instrumental es un parámetro que debe tenerse en cuenta y controlarse, más aún cuando se introducen muestras que no conllevan una separación química completa, como es este caso. Para el control de la deriva instrumental así como de la influencia que esta pudiera tener en las relaciones isotópicas obtenidas, se han realizado experimentos específicos de más de 4 horas de duración en los que se monitorizaron a intervalos regulares las señales y ratios obtenidas para una misma muestra (Figura III.8).



**Figura III.8.** Deriva máxima registrada tanto en la intensidad como en las relaciones isotópicas medidas, sin ningún tipo de corrección.

En estos experimentos de 4 horas se observó una deriva significativa en la intensidad del haz iónico (hasta 7 %), posiblemente reflejo del hecho de que el Sm y el Nd se encontraban totalmente separados de otros elementos. A pesar de esta deriva, los ratios isotópicos medidos no se vieron afectados, manteniéndose estables durante las sesiones de análisis (Figura III.8).

### III.6. Corrección de la fraccionación de masas

Un procedimiento adecuado de corrección de la fraccionación de masas es un requisito fundamental para la determinación precisa de relaciones isotópicas mediante MC-ICP-MS. El rango de porcentaje de la fraccionación de masas no es necesariamente constante como consecuencia de la deriva en el tiempo del plasma. Por tanto, se requieren métodos de corrección rigurosos. En los últimos años se han propuesto varios métodos con este objetivo (ej., Yang y Sturgeon, 2003; Albarède et al., 2004). Cabe decir que los factores de corrección de la fraccionación para los elementos medidos por MC-ICP-MS dependen fundamentalmente de la masa de los analitos; sin embargo, los diferentes elementos pueden sufrir fraccionación distinta en función de los isótopos (Hirata, 1996; 2002; Maréchal et al., 1999; 2000; White et al., 2000; Albarède et al., 2004; Yang, 2009). Por esta razón, a cada elemento se le debe aplicar su propio factor de corrección (Yang et al. 2010). A lo largo de este

estudio se han evaluado tres métodos diferentes.

Inicialmente, se intentó obtener los ratios de interés usando otras relaciones isotópicas libres de interferencias. Concretamente, midiendo la relación  $^{143}\text{Nd}/^{145}\text{Nd}$ , corrigiendo la fraccionación de masas con respecto al ratio constante  $^{146}\text{Nd}/^{145}\text{Nd}$  y por último multiplicando por la relación constante  $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  (0.348417; Wasserburg et al., 1981); de esta manera se obtendría el ratio deseado  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ . De la misma manera, la relación  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  se podría calcular, después de las correcciones de la fraccionación de masas, multiplicando el cociente  $^{147}\text{Sm}/^{146}\text{Nd}$  medido por la relación constante  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  (0.7219; O'Nions et al., 1977). Se intentó utilizar este método sencillo debido a que elimina la necesidad de medir la masa 144 para establecer el isótopo  $^{144}\text{Nd}$  (abundancia relativa  $\sim 23.8\%$ , clásicamente utilizado como masa de referencia en estudios isotópicos de Nd), que se encuentra interferida por el isótopo  $^{144}\text{Sm}$  (abundancia relativa  $\sim 3.1\%$ ). Sin embargo, este método de cálculo finalmente fue abandonado porque proporcionaba resultados más inexactos (véase Tabla III.4, el método llamado "sin interferencias") que los obtenidos mediante la medición de la señal compuesta ( $^{144}\text{Nd} + ^{144}\text{Sm}$ ) y eliminación de la interferencia del  $^{144}\text{Sm}$ . Las razones para el fracaso del enfoque libre de interferencias no han sido plenamente identificadas todavía, pero posiblemente se deban a que el método incluye el uso de la señal relativamente débil del isótopo  $^{145}\text{Nd}$  (abundancia relativa,  $8.3\%$ ) y/o a interferencias no identificadas de especies poliatómicas en la masa 145 (Fisher et al., 2011).

Otro enfoque ampliamente utilizado en este tipo de estudios implica la corrección interna del fraccionamiento en función de una relación de isótopos estables utilizando la ley exponencial de Russell et al. (1978):

$$R^{jk}_{ref} = R^{jk}_{med} (m_j/m_k)^\beta \quad (8)$$

donde  $m_j$  y  $m_k$  son las masas atómicas precisas de cada nucleido, con  $m_j < m_k$ , obteniéndose a partir de esta ecuación el coeficiente de fraccionación de masas para el elemento de interés :

$$\beta = \ln(R^{jk}_{ref}/R^{jk}_{med})/\ln(m_j/m_k) \quad (9)$$

Además de esto, se debe tener en cuenta que los coeficientes de corrección para Nd y Sm no son los mismos y varían a lo largo de las sesiones de análisis lo cual implica que cada relación requiere un coeficiente específico (Yang et al., 2008b; Thermo Fisher Scientific Application Note 30111, Yang et al., 2010). Los coeficientes  $\beta^{\text{Sm}}$  y  $\beta^{\text{Nd}}$  calculados a partir de la ecuación (9), en función de las relaciones  $^{146}\text{Nd}/^{145}\text{Nd}$  y  $^{149}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$  para diferentes muestras y durante diferentes sesiones de análisis a lo largo del estudio, se representan en la Figura III.9.

Al utilizar el procedimiento de separación descrito anteriormente, la fracción final de la muestra recogida contiene todas las LREE, incluyendo Sm y Nd. Por esta razón, es esencial corregir la interferencia isobárica de  $^{144}\text{Sm}$  tanto en el ratio  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  como en el  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ , utilizando la ecuación:

$$(^{144}\text{Nd})_{muest} = (^{144}\text{Nd} + ^{144}\text{Sm})_{med} - ^{14x}\text{Sm}_{med} \times \left(\frac{^{144}\text{Sm}}{^{14x}\text{Sm}}\right)_{ref} \times \left(\frac{M_{14x}}{M_{144}}\right)^{\beta_{Sm}} \quad (10)$$

donde "muest" es la composición de la muestra; "med" son las intensidades medidas; y  $x$  puede ser 7 (en el caso del  $^{147}\text{Sm}$ ) ó 9 (en el caso de  $^{149}\text{Sm}$ ).

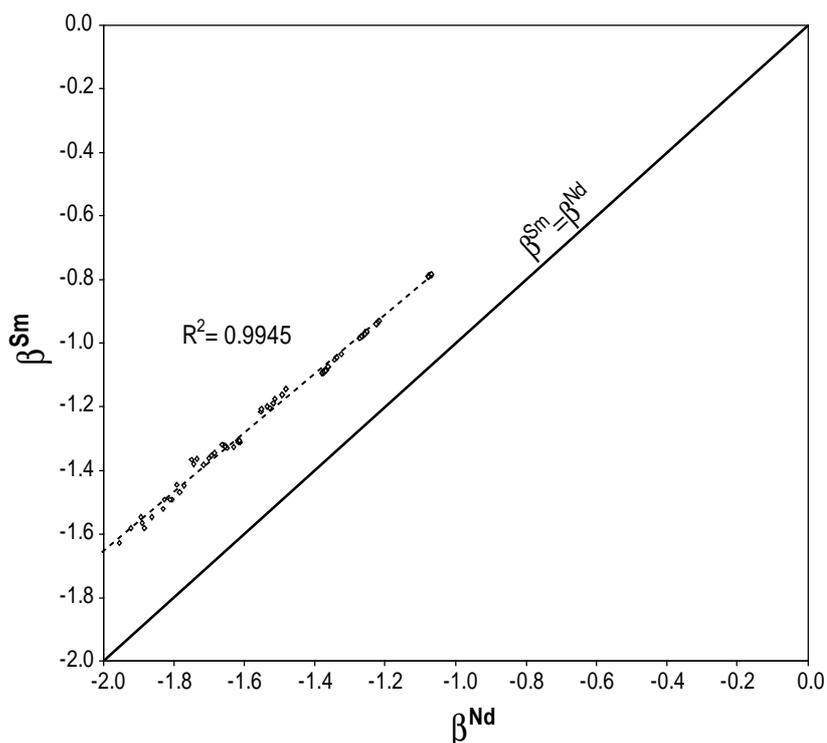


Figura III.9. Diferencias entre los coeficientes de fraccionación  $\beta$  para el Sm y el Nd

Con estos supuestos, este método de corrección se aplicó siguiendo el esquema propuesto por Yang et al. (2010) que puede resumirse como sigue:

- Cálculo de  $\beta_{Sm}$  en función del ratio libre de interferencias  $^{147}Sm/^{149}Sm = 1.08680$  (Dubois et al., 1992),
- Corrección de la interferencia del  $^{144}Sm$  usando el ratio  $^{144}Sm/^{149}Sm$  teórico = 0.22332 (Isnard et al., 2002),
- normalización de los ratios  $^{143}Nd/^{144}Nd$  y  $^{147}Sm/^{144}Nd$  usando la relación  $^{146}Nd/^{144}Nd = 0.7219$  (O'Nions et al., 1977)

Los promedios obtenidos por este método para los diferentes materiales se muestran en la Tabla III.4. Como puede observarse, los resultados son bastante precisos, pero no son muy exactos en comparación con los obtenidos por ID-TIMS para las mismas muestras.

A la vista de estos resultados, hemos empleado una estrategia alternativa de corrección aplicando una aproximación adaptada de las propuestas por Nowell y Parrish (2002), McFarlane y McCulloch (2007), Yang et al. (2010) y el fabricante del instrumento (Application Note 30111, 2008), que conlleva una primera corrección de fraccionación de masas instrumental la cual, posteriormente, se utiliza para la corrección de interferencia y, por último, una corrección del fraccionamiento para obtener las relaciones de interés.

En este método se usa una ley exponencial del tipo:

$$\frac{(i_1/i_2)_{med}}{(i_1/i_2)_{corr}} = \left( \frac{(i_3/i_4)_{med}}{(i_3/i_4)_{corr}} \right)^b \quad (11)$$

en la que  $i_1, i_2, i_3$  e  $i_4$ , representan los diferentes isótopos usados en las correcciones correspondientes, "med"

hace referencia al ratio medido y "cor" al corregido, "b" corresponde al coeficiente de fraccionación:

$$b = \ln(\text{masa}_{i_1}/\text{masa}_{i_2})/\ln(\text{masa}_{i_3}/\text{masa}_{i_4}) \quad (12)$$

CRM	Método "libre de interferencias"		Yang et al. 2010		MC-ICP-MS (Este trabajo)		TIMS	
	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	εNd	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	εNd	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	εNd	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	εNd
AC-E Granito CNRS	0.512881 (11)	+ 4.7	0.512840 (7)	+ 3.9	0.512847 (3)	+ 4.1	0.512861 (7)	+ 4.4
AGV-2 Andesita USGS	0.512813 (24)	+ 3.4	0.512759 (4)	+ 2.4	0.512764 (11)	+ 2.5	0.512765 (6)	+ 2.5
BCR-2 Basalto USGS	0.512677 (20)	- 0.8	0.512603 (8)	- 0.7	0.512609 (8)	- 0.6	0.512601 (8)	- 0.7
BR* Basalto CNRS	0.512879 (15)	+ 4.7	0.512853 (6)	+ 4.2	0.512868 (3)	+ 4.5	0.512886 (5)	+ 4.8
DR-N Diorita CNRS	0.512515 (27)	- 2.4	0.512419 (8)	- 4.3	0.512425 (6)	- 4.2	0.512428 (5)	- 4.1
JB-2 Basalto GSJ	0.513692 (249)	+ 20.6	0.513057 (6)	+ 8.2	0.513066 (16)	+ 8.3	0.513048 (7)	+ 8.0
W-2 Diabasa USGS	0.512765 (57)	- 2.5	0.512483 (4)	- 3.0	0.512490 (8)	- 2.9	0.512490 (5)	- 2.9

**Tabla III.4.** Ratios <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd obtenidos para distintos CRMs utilizando diferentes métodos de corrección). Los números entre paréntesis al lado de cada relación de isótopos medidos son 2SD, en términos del último dígito significativo.  
\*Este material ya no está disponible y ha sido comparado con el BE-N, un material similar de la misma ubicación que BR.

### III.6.1. Cálculo de las relaciones isotópicas $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ y $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$

El procedimiento de obtención de los ratios  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  y  $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  consiste en la corrección de la interferencia de  $^{144}\text{Sm}$  en la medida de  $^{143}\text{Nd}/^{144}(\text{Sm} + \text{Nd})$  y  $^{145}\text{Nd}/^{144}(\text{Sm} + \text{Nd})$ , teniendo en cuenta las correcciones del fraccionamiento de Sm y Nd. Los pasos a llevar a cabo son los siguientes y se esquematizan en la Figura III.10.

- 1 El factor de corrección de la fraccionación del Sm (bSm) es establecido comparando el ratio  $^{147}\text{Sm}/^{149}\text{Sm}$  medido de cada muestra con el ratio  $^{147}\text{Sm}/^{149}\text{Sm}$  de referencia (1.08507; Wasserburg et al., 1981).
- 2 El bSm calculado es usado para obtener la señal de  $^{147}\text{Sm}$  corregida para la fraccionación y, con esta, el valor de  $^{144}\text{Sm}$  (asumiendo  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Sm} = 4.8771$ ; Wasserburg et al., 1981).
- 3 La interferencia del isótopo  $^{144}\text{Sm}$  en los ratios medidos ( $^{143}\text{Nd}/(^{144}\text{Nd} + ^{144}\text{Sm})$ ) es corregida siguiendo la ecuación (10), para calcular las relaciones  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ,  $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  y  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  corregidas para la interferencia, pero aún sin corregir la fraccionación.
- 4 El factor de corrección de fraccionación del Nd (bNd) se establece considerando el ratio  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  de referencia (0.7219; O'Nions et al., 1977).
- 5 Finalmente, a los ratios  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  y  $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  corregidos para la interferencia isobárica (obtenidos en el punto 3) se les aplica el factor de corrección de la fraccionación bNd obteniéndose así los resultados buscados de las relaciones isotópicas  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  y  $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ .

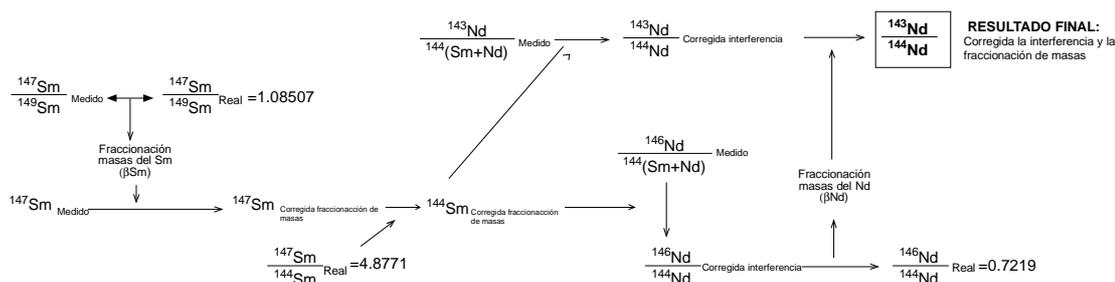


Figura III.10. Esquema simplificado de las correcciones usadas para determinar la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ .

Como sugieren Vance y Thirwall (2002), para la normalización del ratio isotópico es conveniente hacerlo con un ratio que tenga el promedio de masas similar al ratio a normalizar. En el caso de la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  (promedio = 143.5), en general, el ratio de normalización invariante adecuado sería  $^{145}\text{Nd}/^{142}\text{Nd}$  (media = 143.5), aunque no es aplicable a este estudio ya que no se analiza la masa 142, además de la posible interferencia del  $^{142}\text{Ce}$  en  $^{142}\text{Nd}$ , ya que en la disolución obtenida están presentes todas las LREE.

Se podría pensar que la utilización del ratio libre de interferencias  $^{146}\text{Nd}/^{145}\text{Nd}$  podría proporcionar una manera conveniente de realizar la corrección de la fraccionación de masas. Sin embargo, esta relación tiene una media de masas (145.5) mayor que la de la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , y además implica una abundancia isotópica inferior (8.3 % para el  $^{145}\text{Nd}$  comparado con el 23.8 % para el  $^{144}\text{Nd}$ ) lo que compromete la precisión de la corrección de la fraccionación de masas (Fisher et al., 2011). En última instancia se tomó en consideración la relación  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  (media de masas = 145) para la normalización del ratio  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , a pesar de que supone la corrección de la interferencia de la  $^{144}\text{Sm}$  en  $^{144}\text{Nd}$ . En este estudio, las dos opciones han sido examinadas y se ha encontrado que mediante el método basado en la relación  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  los resultados para los materiales de referencia bien caracterizados están más cerca de los valores esperados.

### III.6.2. Cálculo de la relación isotópica $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$

En el caso de la relación  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ , se aplica un método similar al utilizado para la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  pero usando relaciones isotópicas diferentes para corregir las interferencias y fraccionamiento. La secuencia de pasos se pueden resumir como sigue y como se muestra en el diagrama de flujo de la Figura III.11.

- 1 El factor de corrección de la fraccionación para el Sm (bSm) es establecido comparando el ratio  $^{147}\text{Sm}/^{149}\text{Sm}$  medido de cada muestra con el valor de referencia de 1.08507 (Wasserburg et al., 1981).
- 2 El bSm calculado es usado para obtener la señal corregida para la fraccionación del  $^{149}\text{Sm}$  y, con este, el valor de  $^{144}\text{Sm}$  asumiendo que  $^{149}\text{Sm}/^{144}\text{Sm} = 4.7551$  (McFarlane y McCulloch, 2007).
- 3 La interferencia del  $^{144}\text{Sm}$  es eliminada del ratio  $^{147}\text{Sm}/^{144}(\text{Sm}+\text{Nd})$  medido para obtener el ratio  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  corregida para la interferencia utilizando una adaptación de la ecuación 10.
- 4 La fraccionación del Nd es corregida usando el bNd establecido sirviéndose de la relación  $^{146}\text{Nd}/^{145}\text{Nd} = 2.0719$  (Wasserburg et al., 1981).

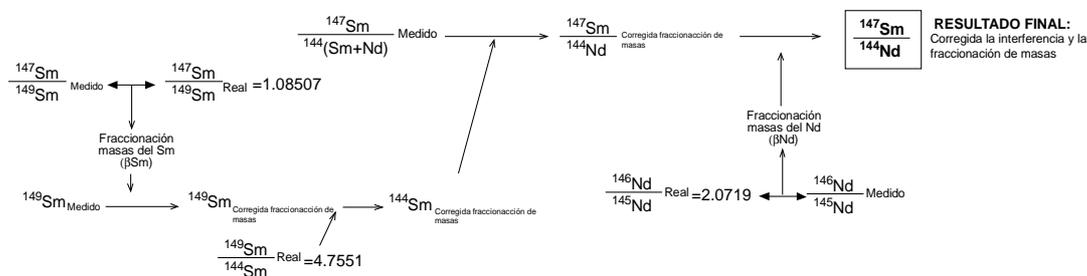


Figura III.11. Esquema de las correcciones aplicadas para determinar la relación  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$

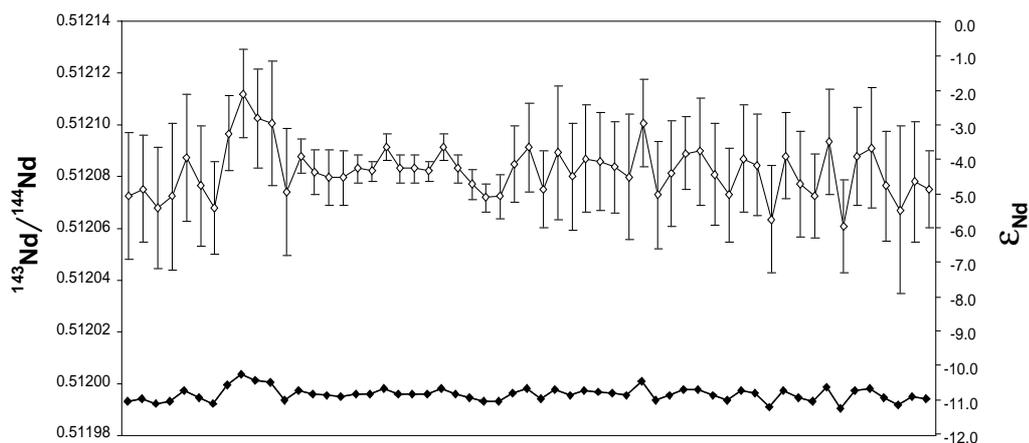
### III.7. Resultados y discusión

Para evaluar la validez global del procedimiento, se analizaron siete materiales de referencia (CRM) geológicos de composición silicatada, por lo menos por cuadruplicado, a partir de diferentes alícuotas del material original. Los CRMs fueron seleccionados de modo que abarcasen un amplio rango de composiciones elementales de matrices, concretamente se analizaron: el granito AC-E, el basalto BR y la diorita DR-N proporcionados por el CNRS (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques; Nancy, Francia); la andesita AGV-2, el basalto BCR-2 y la diabasa W-2 del USGS (United States Geological Survey; Reston, Virginia) y el basalto JB-2 del GSJ (Geological Survey of Japan; Ibaraki, Japón). También se analizaron las siguientes soluciones sintéticas para verificar aspectos específicos de las medidas de espectrometría de masas (ver Apartado III.5.2): la solución multielemental Tune, una solución preparada a partir de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  de alta pureza de Johnson Matthey (JMC321), el estándar isotópico de Nd JNdi-1, y soluciones mixtas de metales de Nd y Sm de alta pureza, obtenidas del Laboratorio Ames (Ames, Iowa).

#### III.7.1. Determinación de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ en ausencia de Sm

Como se ha indicado anteriormente, con el fin de comprobar la idoneidad de la corrección de fraccionación de masas en ausencia de especies interferentes, al comienzo de cada sesión analítica se analizan dos soluciones libres de Sm, la solución Tune y el estándar isotópico JNdi-1. Mediante el análisis de estas disoluciones puede evaluarse la rutina de cuantificación empleada en ausencia de Sm, de manera independiente de los procesos de preparación de la muestras y sin la necesidad de realizar corrección de interferencia. El promedio de 57 medidas de la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  para JNdi-1 es  $0.512082 \pm 0.000017$  (2SD,  $n = 57$ ), ligeramente por debajo del valor

recomendado de  $0.512115 \pm 0.000007$  obtenido por TIMS (Tanaka et al., 2000), pero dentro del intervalo de valores obtenidos por TIMS y MC-ICP-MS por varios grupos todos ellos con separación química del Nd (Ichiyama et al., 2008; Savelieva et al., 2008; Bayon et al., 2009). Los datos obtenidos en nuestro estudio, representados gráficamente en la Figura III.12 y mostrados en la Tabla A.4 del Anexo, demuestran por tanto el buen nivel de exactitud y precisión del método. Los análisis a lo largo de un periodo de un año de la solución Tune dieron el siguiente resultado para la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511711 \pm 0.000014$  (2SD,  $n = 16$ ; Tabla A.5 del Anexo), lo que indica además una buena reproducibilidad a largo tiempo del procedimiento espectrométrico. Para el  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  de Johnson & Matthey se han obtenido también resultados reproducibles  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512118 \pm 0.000010$  (2SD,  $n = 9$ ; ver resultados en la Tabla A.6 del Anexo), aunque la dispersión en los datos publicados para este material, posiblemente derivado de los diferentes lotes, no permite una evaluación adecuada de la exactitud.



**Figura III.12.** Compilación de datos analíticos obtenidos en el estudio realizado para solución JNdi-1 (puntos blancos, las barras de error corresponden a 2 SE) y sus correspondientes valores de  $\epsilon_{\text{Nd}}$  (puntos negros, los 2SE incluidos en el símbolo).

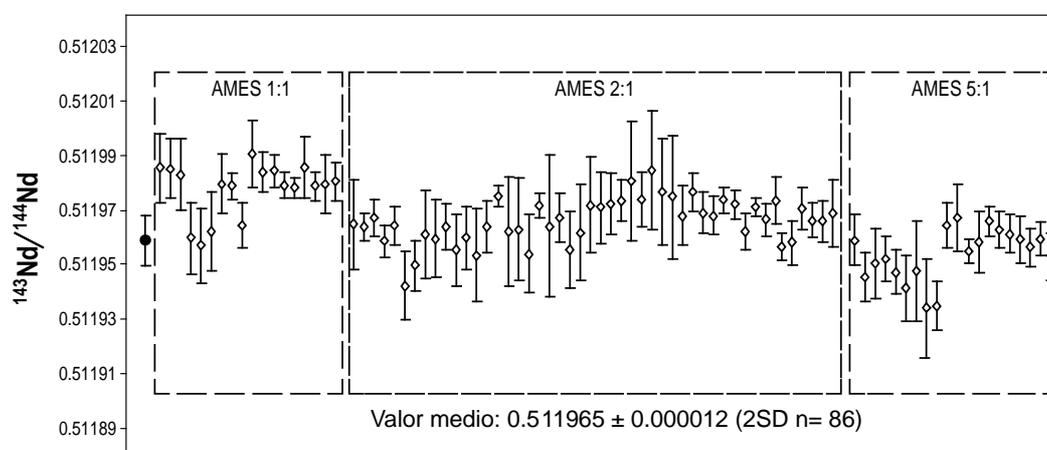
### III.7.2. Evaluación de la corrección de la interferencia del Sm

Durante cada sesión analítica se analizan varias soluciones mezcla de Sm-Nd con diferentes concentraciones relativas de los metales puros Sm y Nd de Ames. La solución Ames 1:1 contiene la misma cantidad en peso de Sm y Nd; la Ames 2:1, tiene el doble de Sm que de Nd; y, por último, la Ames 5:1 contiene 5 partes de Sm por 1 de Nd. Estas proporciones son muy superiores a las encontradas en las muestras naturales, las cuales se sitúan en el intervalo 0.1-0.5, lo que implica que cualquier inexactitud de la corrección de la interferencia en la masa 144 estará fuertemente ampliada. Además de permitirnos comprobar la validez de la corrección propuesta para la eliminación del  $^{144}\text{Sm}$  en la determinación de la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , el análisis de estas soluciones hiper-enriquecidas en Sm también permite monitorizar cualquier fraccionación entre el Sm y el Nd en el plasma, lo cual podría producirse debido a pequeñas diferencias en la eficiencia de ionización de dichos elementos. Los resultados para las relaciones  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  medidas en las tres disoluciones de Sm-Nd se presentan en la Figura III.13 (en la Tabla A.7 del Anexo se presenta la relación completa de los datos); también se incluye el dato obtenido mediante TIMS para una disolución de Nd puro. Los promedios de los resultados obtenidos mediante MC-ICP-MS para las tres soluciones, junto al obtenido mediante TIMS, se muestran en la Tabla III.5; en concreto, para las medidas mediante MC-ICP-MS fueron:  $0.511978 \pm 0.000010$  (2 SD  $n = 18$ ) para Ames 1:1;  $0.511965 \pm 0.000011$  (2 SD  $n = 48$ ) para Ames 2:1, y  $0.511953 \pm 0.000010$  (2 SD  $n = 20$ ) para Ames 5:1.

**Tabla III.5.** Resultados medios de  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  para las diferentes mezclas de Sm y Nd Ames mediante MC-ICP-MS y para el Ames puro Nd mediante TIMS.

	Sm/Nd	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SD	n
TIMS	0	0.511959	0.000016	4
MC-ICP-MS	1	0.511973	0.000013	18
	2	0.511962	0.000013	48
	5	0.511945	0.000012	20

Los datos concuerdan con la relación isotópica  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  medida por TIMS para una solución pura del mismo metal Ames Nd ( $0.511959 \pm 0.000016$ ; 2 SD, n = 4). Por lo tanto, se puede concluir que no hay ninguna influencia significativa debida a la proporción de Sm/Nd en muestra sobre las relaciones isotópicas  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  analizadas, lo que demuestra la robustez del procedimiento de la corrección de la interferencia utilizado en nuestro estudio.



**Figura III.13.** Compilación de análisis de la solución Ames con diferentes proporciones de Sm para la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ . La precisión interna es de 2SE. En negro se representa el dato obtenido mediante TIMS.

### III.7.3. Medida de relaciones isotópicas $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ y $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ en muestras geológicas

Antes de discutir los resultados obtenidos mediante el método desarrollado, es preciso comentar los datos para las relaciones isotópicas  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  y  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  que se tomaron como valores de referencia. En efecto, tras realizar una revisión bibliográfica exhaustiva y comprobar las diferencias notables de resultados propuestos por diferentes autores para un mismo material, se decidió analizar las muestras utilizadas en este estudio por ID-TIMS en el Servicio General de Geocronología y Geoquímica de la UPV/EHU, exceptuando los materiales AC-E, BR y JB-2 de los que se disponía de valores publicados obtenidos usando el mismo protocolo analítico (Pin et al., 1994; Pin et al, 1995; Pin y Santos-Zalduegui, 1997). Cabe destacar que, a pesar de la dispersión de los datos bibliográficos, los datos obtenidos, por el método aquí propuesto para estos materiales están dentro del rango de los valores medidos previamente y propuestos por diferentes autores en la literatura.

La idoneidad global del protocolo completo, incluyendo el procedimiento químico y la espectrometría de masas, se evaluó mediante el análisis de las relaciones isotópicas  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ,  $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  y  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  en 7 materiales de referencia (CRM) geológicos con características químicas distintas y de diferentes procedencias. Los CRM en polvo, se disolvieron siguiendo el método que se ha descrito en el Apartado III.4.3.1 y la fracción de LREE fue obtenida utilizando el procedimiento explicado en el Apartado III.4.3.2. Para el análisis de los CRMs por el método convencional ID-TIMS se siguió el procedimiento reseñado en el Apartado III.4.4. En la Tabla III.6 se

---

presenta una recopilación de los resultados medios obtenidos para los ratios  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  y  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  utilizando ambos métodos, mientras que en las Figuras III.14 y III.15 se representa la comparación de estos valores medios obtenidos por ambos métodos para las siete muestras de geoestándards estudiadas.

Se puede observar que los resultados logrados por MC-ICP-MS coinciden bien con los obtenidos por el método de referencia ID-TIMS, con coeficientes de correlación de  $R^2 = 0.997$  para relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  y  $R^2 = 0.9997$  para  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  (todo el conjunto de medidas obtenidas durante las diferentes sesiones de análisis figuran en el Anexo, Tabla A.8).

Para una comprobación adicional de la exactitud del procedimiento de medida es común utilizar la relación constante  $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ . Los valores obtenidos para esta relación se incluyen en la Tabla III.6 (véase Tabla .A.8 del Anexo). Como se puede observar, mientras que los ratios isotópicos  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  muestran una buena precisión en cada caso, las relaciones  $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  medidas en dos de los patrones, JB-2 y W-2, son mucho menores que el valor de referencia (aprox. 0.34841, Wasserburg et al., 1981), estando esta tendencia de subvaloración de los ratios asociada con una reproducibilidad más pobre. Las razones para la imprecisión de los ratios  $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  observada en estas muestras no se conocen por el momento. Se podría pensar en un problema de matriz, pero ha sido descartado, ya que no hay una relación evidente entre el resultado obtenido y la composición elemental de la matriz (otras dos muestras basálticas, BCR-2 y BR, presentaron buenos resultados para ambas relaciones). Cabe señalar que las dos muestras problemáticas tienen contenidos significativamente más bajos de Nd (Tabla III.6), lo cual sugiere que la medida de la señal de baja intensidad de la masa 145 de Nd podría haber resultado errónea por alguna causa no identificada pero posiblemente relacionada con la concentración de dicho elemento (Fisher et al.2011).

Tabla III.6. Resultados obtenidos para los materiales de referencia mediante MC-ICP-MS y ID-TIMS.

	Nd µg/g	MC-ICP-MS				ID-TIMS		
		<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	εNd	<sup>146</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	<sup>147</sup> Sm/ <sup>144</sup> Nd	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	εNd	<sup>147</sup> Sm/ <sup>144</sup> Nd
<i>CRM</i>	92 <sup>a</sup>	0.512847 (3)	+ 4.1	0.348409 (4)	0.1633	0.512861 (7)	+ 4.4	0.1627
<i>AC-E</i>								
<i>Granito CNRS</i>								
<i>AGV-2</i>	30.5 <sup>b</sup>	0.512764 (11)	+ 2.5	0.348405 (6)	0.1102	0.512765 (6)	+ 2.5	0.1091
<i>Andesita USGS</i>								
<i>BCR-2</i>	28.7 <sup>c</sup>	0.512609 (8)	- 0.6	0.348401 (1)	0.1401	0.512601 (8)	- 0.7	0.138
<i>Basalto USGS</i>								
<i>BR*</i>	65 <sup>a</sup>	0.512868 (3)	+ 4.5	0.348412 (4)	0.1114	0.512886 (5)	+ 4.8	0.1104
<i>Basalto CNRS</i>								
<i>DR-N</i>	23.5 <sup>a</sup>	0.512425 (6)	- 4.2	0.348396 (8)	0.1349	0.512428 (5)	- 4.1	0.1347
<i>Diorita CNRS</i>								
<i>JB-2</i>	6.7 <sup>a</sup>	0.513066 (16)	+ 8.3	0.348276 (56)	0.2175	0.513048 (7)	+ 8	0.2166
<i>Basalto GSJ</i>								
<i>W-2</i>	14 <sup>a</sup>	0.512490 (8)	- 2.9	0.348366 (35)	0.1533	0.512490 (5)	- 2.9	0.1525
<i>Diabasa USGS</i>								

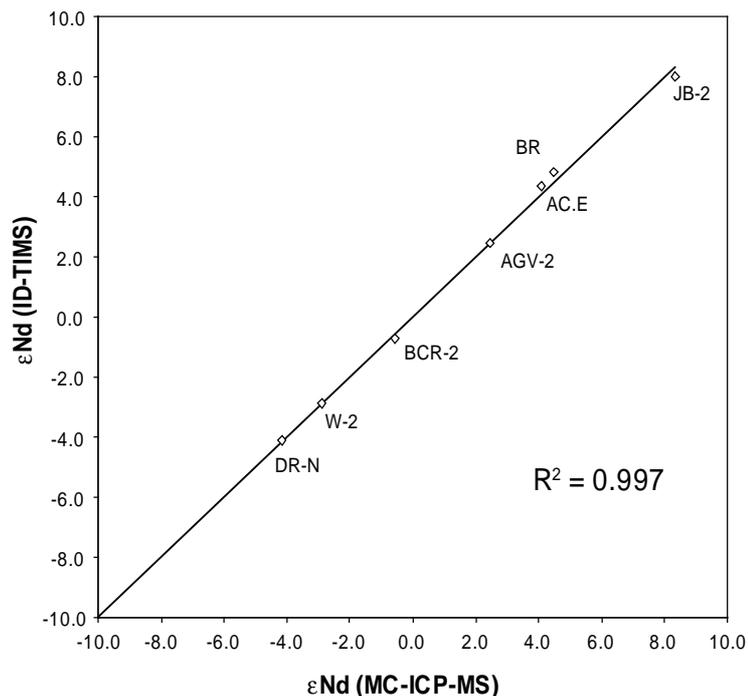
Resultados ID-TIMS para las muestras AGV-2, BCR-2, DR-N y W-2 han sido obtenidos en este trabajo, para las muestras AC-E, BR Y JB-2 son valores publicados y obtenidos usando el mismo protocolo analítico (Pin et al., 1994; Pin et al, 1995; Pin y Zalduegui, 1997). Los números entre paréntesis al lado de cada relación de isótopos medidos son 2SD, en términos del último dígito significativo.

\*Este material ya no está disponible y ha sido comparado con el BE-N, un material similar de la misma ubicación que BR.

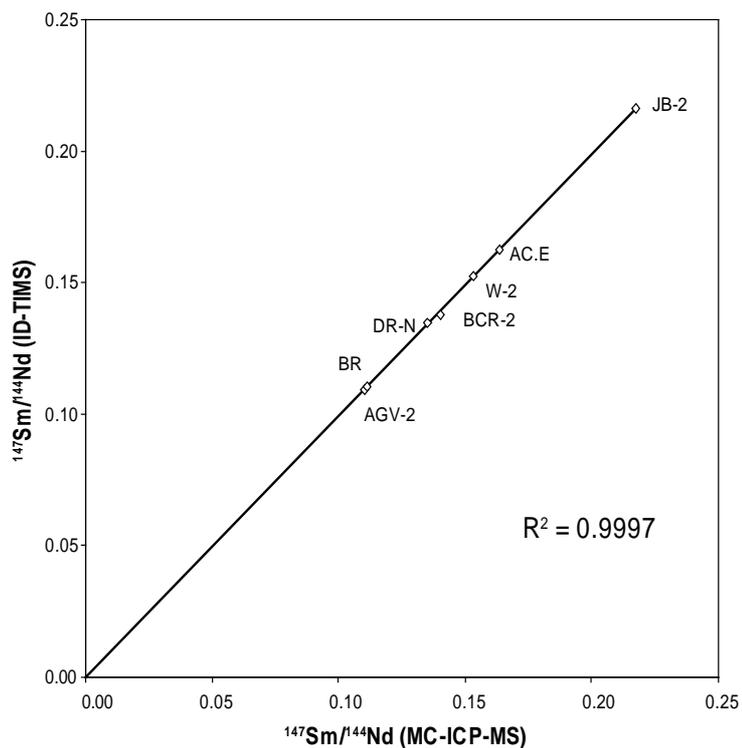
a: Govindaraju 1994.

b: Jochum y Nehrning (3/2007). Georem Preferred Values.

c: Jochum y Nehrning (11/2006). Georem Preferred Values.



**Figura. III.14.** Comparación de los ratios  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , expresados en valores de  $\epsilon\text{Nd}$ , obtenidos mediante MC-ICP-MS y por métodos de ID-TIMS para los materiales de referencia estudiados (ver Tabla III.6 y Tabla A.8. en el Anexo).



**Figura. III.15.** Comparación de los ratios  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  obtenidos mediante MC-ICP-MS y por métodos de ID-TIMS para los materiales de referencia estudiados (ver Tabla III.6 y Tabla A.8 en el Anexo).

Por último, para confirmar que las diferencias entre las relaciones isotópicas de  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  obtenidas mediante el método desarrollado y los valores de referencia obtenidos por ID-TIMS no son relevantes en términos de aplicaciones geológicas, los resultados se han expresado siguiendo la notación  $\epsilon$ , ampliamente empleada

según la definición DePaolo and Wasserburg (1976):

$$\epsilon_{\text{Nd}} = \left[ \frac{\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}_{\text{roca}}}{0.512638} - 1 \right] \times 10^4$$

**Ecuación (13).** Notación épsilon.

donde el reservorio de referencia es el Chondritic Uniform Reservoir (CHUR), siendo los valores a día de hoy para la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512638$  (Jacobsen y Wasserburg, 1980).

Al comparar los resultados obtenidos mediante el protocolo implementado en este estudio y los obtenidos por ID-TIMS (Tabla III.6, Tabla A.8 en Anexo y Figura III.14), se observa que, incluso en el caso del parámetro  $\epsilon_{\text{Nd}}$ , se obtienen valores similares lo que ratifica la validez de los resultados y del procedimiento desarrollado. La máxima diferencia entre los valores de  $\epsilon_{\text{Nd}}$  obtenidos por los 2 métodos es de 0.3, lo que en la práctica no debería tener consecuencias significativas para la utilización de los resultados en aplicaciones geológicas.

En el caso de la de la relación  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ , los datos obtenidos por el método aquí propuesto (véase la Tabla III.6, Tabla A.8 del Anexo y Figura III.15) muestran que los problemas que podrían derivarse de la formación de óxidos, la ionización respectiva del Sm y Nd, y otras posibles interferencias son insignificantes. Es decir, el procedimiento de corrección aplicado, que toma en consideración la fraccionación de masas y las interferencias, resuelve adecuadamente las teóricas limitaciones inherentes a la medida mediante MC-ICP-MS. Cabe señalar además que para lograr estos resultados no se requiere ninguna corrección externa adicional por comparación con una solución de Sm/Nd determinada gravimétricamente como aplicaron Nowell y Parrish (2002).

### **III.8. Comparación con el método convencional ID-TIMS**

Teniendo en cuenta que los datos obtenidos por el método aquí propuesto mediante MC-ICP-MS tienen una exactitud y reproducibilidad similar a la obtenida mediante análisis hechos por ID-TIMS, y tomando como premisa, tal como señalan Yang et al. (2008b), que las medidas de la composición isotópica del Nd por MC-ICP-MS son más eficientes y consumen menos tiempo que por el método TIMS, hemos considerado conveniente realizar una evaluación comparativa del rendimiento de ambos métodos.

#### **a) Capacidades y requisitos inherentes al ID-TIMS:**

A pesar de las incertidumbres en las pesadas de la muestra o de los pesos de los trazadores, o debidas a cambios en la concentración por evaporación de la solución del trazador, mediante espectrometría de masas por termo-ionización con una solución mixta de trazadores (spikes) enriquecidos isotópicamente (ej.,  $^{149}\text{Sm}$  y  $^{150}\text{Nd}$ ), normalmente se alcanzan precisiones del 0.2 % (para un nivel de confianza del 95 %) para el ratio  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  (Wasserburg et al., 1981). La exactitud es casi exclusivamente dependiente de la calibración de los trazadores por dilución isotópica inversa, realizada frente a las soluciones de Sm y Nd de los metales de alta pureza, y está en gran parte limitada por las incertidumbres de la composición isotópica del trazador, vinculadas con la

fraccionación de masas.

Con las técnicas ID-TIMS de última generación puede conseguirse un alto grado de precisión, en el rango de 2 a  $5 \times 10^{-6}$  (2 error estándar), para la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , con cargas de 200-400 ng cuando se mide en el plateau plano del haz iónico del  $\text{Nd}^+$ . Por otra parte, es posible medir muestras pequeñas (0.5 ng) como especie metal con una precisión aceptable mediante el procedimiento de evaporación total (Wakaki et al., 2007). También puede obtenerse mayor sensibilidad usando las especies de  $\text{NdO}^+$ , a costa de una incertidumbre adicional inducida por las correcciones del isótopo del oxígeno, lo que permite medir muestras en el rango de pocos nanogramos con buena precisión (Thirlwall, 1991; Harvey y Baxter, 2009).

Sin embargo, para aplicar cualquiera de estos procedimientos se requiere una separación química muy rigurosa de Nd y Sm del resto de elementos, además de un aislamiento mutuo de ambos elementos antes de poder efectuar el análisis mediante TIMS. Para lograr esto es necesario invertir un tiempo considerable, con técnicas multi-paso que implican una primera separación de las REE del resto de la matriz, seguida de un aislamiento del Nd y Sm de los lantánidos adyacentes y entre ellos mismos.

Además, por cada muestra, tienen que ser preparados y cargados dos (o, incluso, tres en caso de no usar procedimientos de "total spiking approach") filamentos de espectrómetro de masas con las fracciones de Sm y Nd purificadas, una tarea bastante tediosa, cuando van a ser analizadas grandes tandas de muestras. Por último, se necesitan dos (o tres) medidas espectrométricas, lo cual, a razón de entre una y dos horas por análisis individual, también implica un tiempo considerable incluso aunque se usen las modernas torretas multi-muestra para la medida de unas 20 muestras de manera consecutiva.

En cualquier caso, también es preciso señalar que los análisis mediante ID-TIMS permiten obtener, además de las relaciones isotópicas, valores de gran calidad de las concentraciones de Sm y Nd en las muestras, tras realizar los cálculos apropiados basados en los ratios medidos y las concentraciones de Sm y Nd del trazador.

#### **b) Capacidades y ventajas de las medidas directas por MC-ICP-MS:**

Los datos de MC-ICP-MS obtenidos en este estudio para los ratios  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  muestran una precisión que oscila entre  $5 \times 10^{-6}$  en muestras ricas en Nd (ej., AC-E, BR, BCR-2) a  $1.4 \times 10^{-5}$  en el basalto relativamente empobrecido JB-2 (Tabla A.8 en el Anexo), esto es, dos a tres veces menos precisos que los que permiten obtener los espectrómetros de masas por ionización térmica de última generación. Asimismo, la reproducibilidad global de la relación  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  (de 0.2 a 0.7 % RSD; Tabla A.8 en el Anexo) no puede competir aún con la alcanzada por ID-TIMS (típicamente 0.1 % RSD). Sin embargo, es evidente que los datos isotópicos de Sm-Nd obtenidos sí tienen una precisión y exactitud más que suficientes para la mayoría de aplicaciones geológicas, y pueden obtenerse de una manera mucho más sencilla y rápida.

De hecho, el tiempo y el esfuerzo requeridos para la separación química se reducen significativamente ya que se mide directamente la fracción de LREE, sin el paso de aislamiento de Nd y Sm necesario para los análisis de TIMS. Más importante aún, las medidas en el espectrómetro de masas se simplifican enormemente, permitiendo un flujo de muestras mayor. Así, la solución que contiene las LREE se introduce en el ICP por simple aspiración a presión atmosférica, eliminando la necesidad de cargar dos (incluso tres) filamentos por cada muestra y la de alcanzar un alto vacío en la fuente de iones del TIMS. Por otra parte, todas las masas de interés desde la  $^{143}\text{Nd}$  hasta la  $^{149}\text{Sm}$  se miden de forma simultánea durante un análisis de ca. 12 minutos de duración. Para un análisis de una serie incluso pequeña de muestras, esto representa una mejora importante en comparación con el TIMS donde se necesitan varias horas para las medidas de los separados de Nd y Sm. En cuanto al consumo total de

muestra, mediante el procedimiento de MC-ICP-MS aquí propuesto el consumo es términos generales similar al típico para los análisis mediante ID-TIMS.

### **III.9. Resumen y Conclusiones**

La determinación simultánea de los ratios  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  y  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  en muestras geológicas se puede obtener con precisión y exactitud suficientes mediante el uso de un MC-ICP-MS, sin recurrir al método de dilución isotópica. Ambos ratios se miden simultáneamente en una sola solución de LREE separadas de los elementos de la matriz por cromatografía combinada de intercambio catiónico y extracción, tras la disolución de la muestra mediante una combinación de ácidos inorgánicos. El método implica la introducción de la muestra mediante un dispositivo de doble desolvatación que permite reducir los ratios óxido/metal a proporciones menores del 0.02 %, y con ello la disminución a niveles insignificantes de la tasa de formación de óxidos que había sido identificada como el principal problema en la fraccionación interelemental del Sm/Nd en el ICP (Ames et al. ,1967). El procedimiento puesto a punto ha conllevado la consecución satisfactoria de una serie de etapas y objetivos intermedios que de modo esquemático se resumen a continuación a modo de conclusiones:

- Mediante calibración y correspondiente validación de los resultados, se han ajustado adecuadamente todos los protocolos del tratamiento de la muestra a fin de garantizar la disolución completa de esta y la recuperación de la totalidad del Sm y Nd..
- Mediante el acoplamiento del sistema de doble desolvatación al MC-ICP-MS, se han conseguido tasas de óxidos < 0.02 %, imprescindibles para la obtención de resultados adecuados de relaciones isotópicas en el caso de LREE.
- Mediante el uso de de soluciones mixtas de metales puros Ames Nd y Sm a lo largo de los experimentos se monitorizó la existencia de cambios en la fraccionación mutua de dichos elementos como resultado de los diferentes grados de ionización en el plasma, observándose que las diferencias de ionización eran insignificantes.
- La configuración de cajas de Faraday del MC-ICP-MS permite la medición simultánea de forma satisfactoria de las señales correspondientes a las masas 143, 144, 145, 146, 147 y 149. La medida tiene lugar durante 12 minutos aproximadamente lo que reduce significativamente el tiempo de análisis en comparación con las técnicas de ID-TIMS. Se realiza una determinación directa de los ratios isotópicos  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  y  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ .
- El método se ha validado mediante el empleo de materiales de referencia certificados (CRMs) de tipo geológico comprobándose que tanto el proceso de disolución como el de separación química de las LREE se han efectuado correctamente.
- Se comprobó que la deriva generada a lo largo de los experimentos es la propia de los equipos con fuente de plasma y no afecta en ningún caso a las relaciones isotópicas que se mantienen estables a lo largo del experimento.
- Se ha comprobado asimismo la adecuación de los métodos de corrección aplicados, tanto de la fraccionación como de las interferencias, mediante el análisis de los diferentes CRMs geológicos.
- Se han obtenido resultados con buena precisión y exactitud para la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  de las soluciones Tune, Ames, JNdi-1, JMC321 y de los distintos CRMs geológicos. Estos resultados, si bien no tienen la precisión de los obtenidos mediante equipos TIMS de última generación, presentan una incertidumbre aceptable que se considera adecuada para la utilización de los resultados con nuestro método en estudios de geoquímica y geocronología.
- En cuanto a la relación  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ , los resultados obtenidos para los CRMs analizados son concordantes con los existentes en la bibliografía y los obtenidos mediante análisis por ID-TIMS.

- Se ha puesto a punto y validado un método para medir simultáneamente en una misma disolución las relaciones isotópicas  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  y  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ , sin necesidad de utilizar un trazador, ni de aislar Sm y Nd de las demás LREE y entre ellos.
- El método propuesto requiere en términos generales menos tiempo y esfuerzo que el método convencional mediante ID-TIMS para lograr resultados con la reproducibilidad y exactitud requeridas en este tipo de análisis.

---

*Capítulo IV:*

*Geoquímica de las metabasitas del Ediacárico (Serie Negra) de la Zona de Ossa-Morena (SW Iberia)*

---

## **IV. Geoquímica de las metabasitas del Ediacárico (Serie Negra) de la Zona de Ossa-Morena (SW Iberia)**

### ***IV.1. Introducción***

Las rocas ígneas, plutónicas, volcánicas, volcanoclásticas, etc., junto con las rocas sedimentarias asociadas del Ediacárico de la Zona de Ossa-Morena (ZOM) proporcionan evidencias significativas de la formación de una corteza juvenil durante el Neoroterozoico tardío-Cámbrico temprano, la cual estuvo asociada a un proceso de subducción (Sánchez-Carretero et al., 1989, 1990; Bandrés et al., 2002, 2004; Pin et al., 2002; Ribeiro et al., 2003; López Guijarro et al., 2008). Estas rocas ígneas fueron extraídas de fuentes mantélicas y están relacionadas con un ambiente de arco relacionado con el orógeno periférico Avaloniense-Cadomiense (Murphy y Nance, 1991; Nance y Murphy, 1994; Nance et al., 2002), de cuya existencia también hay registro en regiones vecinas del NE de América, Gondwana Europea, y en África del Norte (Nance et al., 1991; Pereira et al., 2006; Linnemann et al., 2008).

Junto a la propuesta de una actividad de arco para el NO de Gondwana, existen otras hipótesis alternativas que sugieren que los depósitos volcanogénicos (y las intrusiones ígneas asociadas), así como las sucesiones sedimentarias más jóvenes, registran la evolución de un margen pasivo en el Paleozoico temprano y medio (ej., Salman, 2004; Sánchez García et al., 2008, 2010) relacionado con la formación del Océano Rheico. De hecho, se ha propuesto una continuidad entre procesos orogénicos diacrónicos Cadomienses, convergencia litosférica oblicua que condicionó la formación coetánea del rift Cámbrico temprano, y la progresiva apertura del Rheico durante el Paleozoico temprano (Linnemann et al. 2008). Posteriormente, este margen pasivo habría estado involucrado en la amalgamación de Pangea, en el contexto de la orogenia Varisca.

Las rocas del Neoproterozoico a Cámbrico temprano de la Zona de Ossa-Morena incluyen también abundantes litotipos meta-ígneos y meta-volcánicos. A pesar de que estas rocas presentan una variación litológica considerable, constituyen una parte esencial de la denominada "Serie Negra" (Alía, 1963) o están geoméricamente relacionadas con ella. En varias localidades se observa que estos materiales se disponen estratigráficamente discordantes bajo depósitos sedimentarios Cámbricos datados paleontológicamente (ej., Liñán et al., 1993; 2002; Valladares et al., 2002) o bien bajo rocas volcanogénicas datadas radiométricamente (Schäfer, 1990; Ordóñez-Casado, 1998). Por otra parte, hay evidencias estructurales (ej., Quesada, 1990; Ábalos, 1992; Ábalos et al., 1993) asociadas a intrusiones ígneas datadas (Ochsner, 1993) que permiten su integración en una evolución tectono-metamórfica Cadomiense. Sin embargo, a veces su interpretación a nivel local no es fácil debido a que pueden haber registrado una evolución poli-orogénica relacionada con el metamorfismo y deformación durante la orogenia Cadomiense y con la tectónica intracontinental de la orogenia Varisca (Gómez Pugnaire et al., 2003; Eguíluz et al. 2000).

En este estudio se han muestreado varias unidades de metabasitas en la Serie Negra y en unidades relacionadas espacialmente con ella. Las unidades muestreadas son muy variables. Su tamaño puede variar desde unos cm a cientos de m de espesor, con extensión lateral desde métrica a kilométrica. Las relaciones estructurales originales pueden corresponder tanto a capas volcanosedimentarias como a intrusiones de tipo sill. El grado metamórfico varía desde la facies de los esquistos verdes hasta la de las anfibolitas de alta temperatura con diferentes asociaciones minerales (en ocasiones eclogitas retrogradadas), y las composiciones químicas varían de básicas a ultrabásicas. Este estudio de las metabasitas s.l. de la Serie Negra se plantea los objetivos de: (1) determinar si existe una zonación o variación composicional a lo largo de la Zona de Ossa-Morena, (2)

caracterizar el contexto geodinámico en el que se formaron los protolitos ígneos, y (3) en el supuesto de la existencia de un arco, establecer el sentido de subducción de la placa oceánica.

## **IV.2. Contexto geológico**

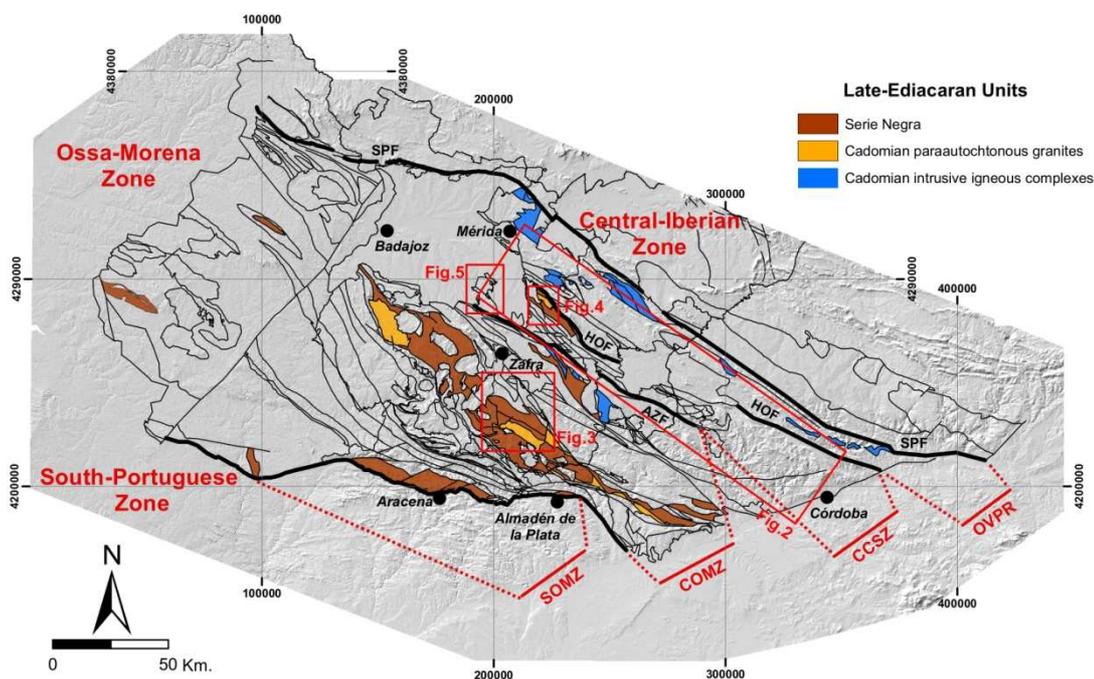
### **IV.2.1. Geología regional**

Los afloramientos de la Serie Negra y otras rocas relacionadas o correlacionables con ella se disponen principalmente a lo largo de varias estructuras de la Zona de Ossa-Morena con orientación regional NO-SE que de norte a sur se ubican en: (1) el dominio Obejo-Valsequillo-Puebla de la Reina (OVPR, definido por Apalategui y Pérez-Lorente, 1983) y la banda de Coimbra-Badajoz-Córdoba (CBC) en el área septentrional; (2) el antiforme de Olivenza-Monesterio, ocupando la parte central de la Zona de Ossa-Morena, (3) y en la alineación de Aracena-Almadén de la Plata (Figura IV.1). Estas áreas están relacionadas con estructuras antiforales atravesadas y/o delimitadas por sistemas de fallas transcurrentes de dirección NO-SE, y registran una tectónica poli-orogénica (cf., Eguíluz et al., 2000).

Dentro del área septentrional, la banda de Coimbra-Badajoz-Córdoba (CBC) se distingue del dominio Obejo-Valsequillo-Puebla de la Reina (OVPR) por la existencia en la primera de rocas blastomiloníticas metamórficas de media y alta presión (Figura IV.2). En el dominio de OPVR la Serie Negra con metamorfismo de bajo grado aflora discordante bajo sedimentos del Cámbrico y Ordovícico inferior. En este dominio los eventos magmáticos intrusivos dentro de la Serie Negra están datados entre 540 y 610 Ma. (cf., Bellon et al., 1979; Blatrix y Burg, 1981; Schäfer, 1990; Dallmeyer y Quesada, 1992; Ochsner, 1993; Bandrés et al., 2004). Por su parte, en la banda de CBC la Serie Negra esta metamorfizada en condiciones que van desde facies de esquistos verdes a la de las anfibolitas de alto grado, granulitas (con desarrollo local de procesos de anatexia) e incluso a la facies de las eclogitas. En esta zona no se han preservado depósitos discordantes del Paleozoico inferior. En ella la Serie Negra está intruida por granitoides del Cámbrico y Ordovícico inferior (con edades comprendidas entre 490-525 Ma; ej., Ochsner, 1993) que cortan estructuras y foliaciones sin-metamórficas (Ábalos y Díaz Cusí, 1995). Además, estructuralmente bajo la Serie Negra afloran varias láminas con rocas metamórficas de media a alta presión (Ábalos, 1992; Figura IV.2). Algunas de ellas se han correlacionado con la Serie Negra (aunque son más ricas en componentes volcánogénicos) debido a que también contienen niveles de cuarcitas negras y metabasitas. En esta área septentrional, los restos del magmatismo de arco Ediacárico incluyen granitoides alcalinos datados aproximadamente entre 545-640 Ma (Bellon et al., 1979; Schäfer, 1990; Dallmeyer y Quesada, 1992; Ochsner, 1993).

En la parte central de la Zona de Ossa-Morena existen afloramientos que apenas fueron afectados por los procesos tectónicos variscos (Eguíluz, 1988; Quesada et al., 1990). En ellos afloran materiales datados geocronológicamente o paleontológicamente como sucesiones de edad entre Ediacárico terminal y Cámbrico temprano (Liñán et al., 2002) que se superponen discordantemente sobre rocas más antiguas (Neoproterozoicas). Estas afloran a lo largo de dos sectores subparalelos donde las relaciones tectonoestratigráficas Cadomienses están mejor preservadas de los efectos de la orogenia Varisca: el antiforme Monesterio y la zona de Zafra (Eguíluz et al., 1997). La discordancia que las separa de las rocas infratacentes de la Serie Negra es angular y erosiva. La Serie Negra aparece afectada por metamorfismo y deformación mientras que las rocas discordantes apenas han sufrido deformación o metamorfismo (Eguíluz, 1988; Quesada et al., 1990; Eguíluz et al., 2000; Pin et al., 2002). La edad máxima de depósito para la Serie Negra, establecida a partir de circones detríticos, es de ca. 590 Ma (Schäffer et al., 1993; Ordóñez-Casado, 1998; Chichorro et al., 2008; Linnemann et al., 2008) mientras que la edad de las sucesiones suprayacentes, establecida a partir de los

primeros registros de icnofósiles característicos (Liñán et al., 1984; Palacios et al., 2005; Jensen et al., 2010), es de ca. 522 Ma (Piso 2 de la serie Terreneuviense). Hasta el momento, las dataciones radiométricas (ej., Ordóñez-Casado, 1998) no han proporcionado límites buenos para acotar la duración del hiato asociado a la discordancia. En esta zona existen varios domos metamórficos e intrusiones graníticas desenraizadas (Monesterio, Pallares, Táliga, etc.; cf. Eguíluz, 1988) que muestran estructuras de emplazamiento relacionadas con un campo de deformación Cadomiense. Éste ha quedado registrado por la orientación regional de lineaciones y foliaciones en la Serie Negra (Eguíluz et al., 1999). La edad U-Pb de los circones magmáticos de algunas de las intrusiones de granitoides mencionadas es de ca. 524-535 Ma (Schäfer, 1990; Ochsner, 1993; Ordóñez-Casado, 1998).



**Figura IV.1.** Mapa geológico esquemático de los afloramientos de unidades del Neoproterozoico (Serie Negra y unidades correlacionables o relacionadas con ella) dentro de las diferentes regiones que se han distinguido en la Zona de Ossa-Morena. SOMZ: Zona Sur de Ossa-Morena; COMZ: Zona Central de Ossa-Morena; CCSZ: Zona de cizalla Coimbra-Córdoba; OVPR: Dominio de Obejo-Valsequillo-Puebla de la Reina; HOF: Falla de Hornachos; AZF: Falla de Azuaga; SPF: Falla de San Pedro de Mérida. Véanse para más detalles el texto y las Figuras IV.2–IV.5 (mapas detallados de las áreas estudiadas que contienen información estructural de la Serie Negra y otras unidades relacionadas).

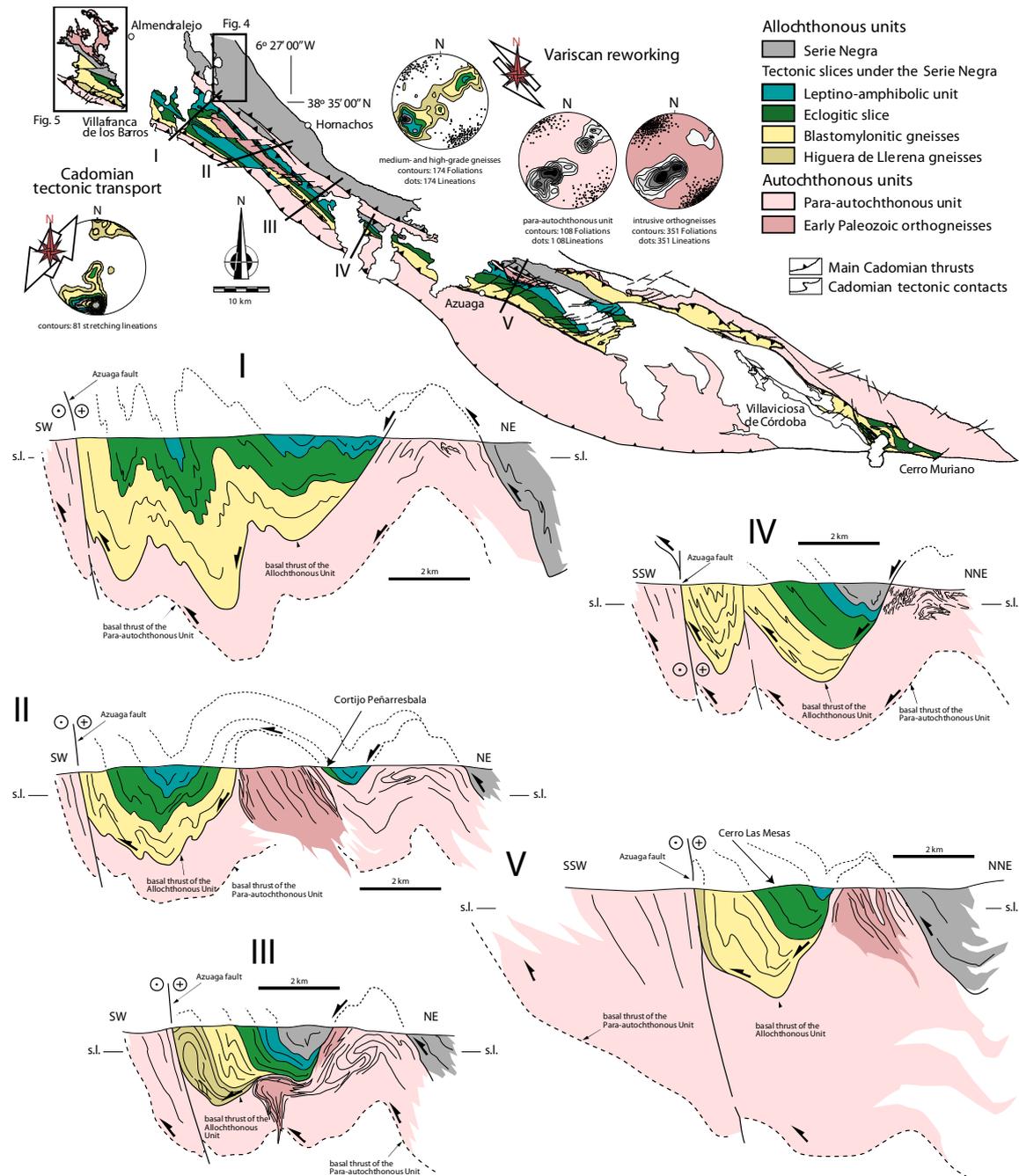


Figura IV.2. Mapa geológico de la parte central del corredor blastomilonítico de Coimbra-Córdoba (parte superior de la figura). Los estereogramas son proyecciones equiareales en el hemisferio inferior de las estructuras de flujo sin-metamórfico asociadas al tectonismo Cadomiense (lineaciones de estiramiento mineral contorneadas en múltiplos de la distribución uniforme) y al retrabajamiento Varisco (foliaciones contorneadas en múltiplos de la distribución uniforme y lineaciones de estiramiento mineral proyectadas como puntos). Las flechas blancas asociadas representan bien un transporte tectónico Cadomiense hacia el SSO o bien una cinemática de desgarre lateral izquierdo Varisco. Los recuadros corresponden a las áreas presentadas con más detalle en las figuras IV.4 y IV.5. Las líneas negras I-V muestran la ubicación de los cortes geológicos que se presentan en la parte media e inferior de la figura. Véase el texto para más detalles.

En la alineación Aracena-Almadén de la Plata existen varios afloramientos de pequeñas dimensiones de la Serie Negra o de sus equivalentes metamórficos (ej., Crespo-Blanc y Orozco, 1988; Ábalos et al., 1991a; Pereira et al., 2006). Los vestigios tectónicos de la orogenia Cadomiense son muy escasos, probablemente porque fueron intensamente retrabajados durante la orogenia Varisca. Por esta razón solamente han sido consideradas unas pocas muestras de este sector para este estudio.

La cobertera sedimentaria paleozoica es relativamente más delgada e incompleta en la parte septentrional de la Zona de Ossa-Morena (OVPR y CBC) y más potente y completa en los sectores centrales (Monesterio-Zafra). Dicha cobertera es esencialmente de composición siliciclástica y de naturaleza tectosedimentaria transgresiva. Consiste en una plataforma carbonatada de edad Cámbrico inferior-medio que contiene intercalaciones de basaltos relacionados con un proceso de rifting de edad Cámbrico medio-superior (Etxebarria et al., 2006; Chichorro et al., 2008; Sánchez-García et al., 2008, 2010; Sarrionandia et al., 2012). En la parte septentrional de la Zona de Ossa-Morena no existen los equivalentes de tales formaciones y las sucesiones Paleozoicas generalmente comienzan con un nivel arcósico imperfectamente definido de edad Cámbrico-Ordovícico que aparece recubierto por la cuarcita "Armoricana" Ordovícica (como es la norma general en la Zona Centro-Ibérica, ubicada al norte).

#### IV.2.2. Trabajos geoquímicos previos

La mayoría de los estudios geológicos de áreas específicas de la Zona de Ossa-Morena han incluido el estudio de las metabasitas desde algún tipo de perspectiva. Algunos se han centrado en su petrología (cf., Sánchez-Carretero et al., 1989, 1990), mientras que en otros el objetivo ha sido la caracterización de su estructura, su metamorfismo o su geocronología (cf. Eguíluz et al., 2000; Salman, 2004). Eguíluz et al. (1990) realizaron el primer estudio regional desde el punto de vista de la geoquímica. El número de muestras fue bastante limitado pero el estudio permitió a los autores reconocer afinidades toleíticas N-MORB de arco de isla, especialmente en las metabasitas intercaladas en la Serie Negra. Ordóñez-Casado (1998) estudió diversas metabasitas de las áreas septentrional y central de la Zona de Ossa-Morena desde una perspectiva geocronológica, incluyendo también nuevos datos geoquímicos. Algunas de las dataciones permitieron a la autora establecer las edades de los protolitos como Ediacáricos. Gómez-Pugnaire et al. (2003) y López Sánchez-Vizcaíno et al. (2003) estudiaron varios tipos de anfibolitas, principalmente del sector norte de la Zona de Ossa-Morena, desde perspectivas geoquímica y petrológico-metamórfica. Estos autores distinguieron dos grupos de metabasitas, unas del Precámbrico Superior y del Paleozoico Inferior, en base a las edades de protolitos disponibles en ese momento. Los autores reconocieron la existencia de diferentes tipos de afloramientos y dimensiones de las unidades metabásicas, aunque no discriminaron su pertenencia a unidades litoestratigráficas contrastadas y, de hecho, ninguna de las muestras estudiadas pertenecía a los afloramientos de la Serie Negra. No obstante, interpretaron las metabasitas más antiguas (precámbricas) en el contexto de una cuenca de retro-arco intra-continental relacionada con la orogenia Cadomiense. Bandrés et al. (2004) estudiaron dioritas y otras rocas asociadas que afloran en la parte más septentrional de la Zona de Ossa-Morena y las interpretaron como componentes de una serie calcoalcalina. Ésta se habría generado durante el Neoproterozoico en un ambiente de arco inmaduro desarrollado a lo largo del margen occidental de Gondwana. Finalmente, cabe señalar que Pereira et al. (2006) realizaron un estudio geoquímico y geocronológico centrado en las rocas clásticas de la Serie Negra, mientras que Linnemann et al. (2008) estudiaron la geocronología de sus circones detríticos, llegando en ambos casos a conclusiones similares sobre la edad de la serie.

Sánchez-Carretero et al. (1989), Pin et al. (2002), Sánchez-García et al. (2008, 2010) y López-Guijarro et al. (2008) presentaron resultados de estudios geoquímicos relativamente completos de rocas calcoalcalinas (de félsicas a máficas) a alcalinas (de volcánicas a plutónicas) relacionadas con el rift post-Cadomiense, esto es, más jóvenes que la Serie Negra. López-Guijarro et al. (2008) incluyeron algunos metasedimentos de la Serie Negra en sus estudios isotópicos y concluyeron para ellos un origen mixto con componentes de corteza juvenil y de corteza reciclada. Sus conclusiones se apoyaban en parte en los datos edades de zirrones heredados de la Serie Negra en el Sur de la ZOM (Chichorro et al., 2008).

### ***IV.3. Anfibolitas de la Serie Negra y unidades correlacionadas***

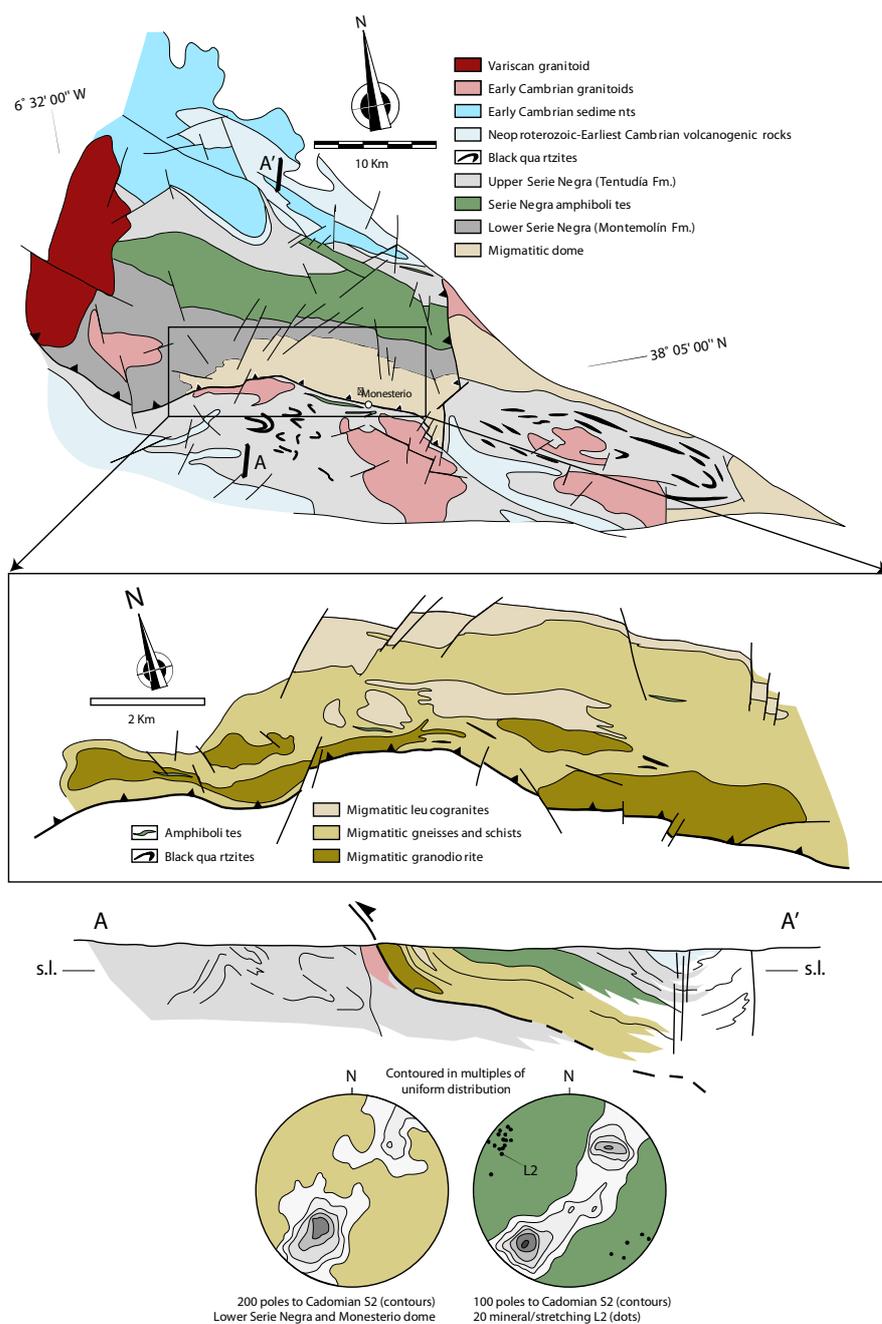
#### **IV.3.1. Serie Negra**

El término "Serie Negra" fue acuñado originalmente para incluir conjuntamente a todas las rocas precámbricas de la Zona de Ossa-Morena. Alía (1963) y Carvalhosa (1965) definieron esta unidad en España y Portugal, respectivamente. Tras ellos, varios estudios geológicos se centraron en estudiar sus características fundamentales (distribución geográfica, organización estratigráfica y tectónica) o específicas (geoquímica convencional e isotópica, geocronología). La Serie Negra consta fundamentalmente de metagrauvascas y metapelitas ricas en grafito con intercalaciones de capas de sílex negro o de cuarcitas negras que constituyen la característica más notoria para su reconocimiento. Otro tipo de intercalaciones que volumétricamente pueden ser importantes en la Serie Negra son las de rocas carbonatadas variablemente metamorizadas, las de rocas volcánicas o volcano-sedimentarias félsicas y las de metabasitas. Algunas de las rocas félsicas y máficas tienen un origen volcano-sedimentario y se pueden considerar como constituyentes principales de la Serie Negra. Otras de estas unidades corresponden en realidad a intrusiones, ya sean sub-volcánicas (sills) o plutónicas (batolitos) de tamaño variable. El espesor aparente de esta unidad, medido en la dirección normal a la foliación regional, excede los 3000 m.

En los afloramientos más grandes y mejor preservados del antiforme de Olivenza-Monesterio Eguíluz (1988) distinguió: (1) la Serie Negra inferior o sucesión de Montemolín y (2) la Serie Negra superior o sucesión de Tentudía. La primera está constituida por esquistos ricos en grafito y biotita, y por cuarzoesquistos con intercalaciones de esquistos verdes (con espesores métricos y longitudes de afloramiento de hm a km), de anfibolitas y de cuarcitas negras. La sucesión de Tentudía, por su parte, está compuesta por grauvascas con metamorfismo de grado bajo y por pizarras con intercalaciones de cuarcitas negras, de rocas volcanosedimentarias y diamictitas (Figura IV.3). Pereira et al. (2006) reconocieron en Portugal unidades correlacionables con las anteriores y acuñaron para ellas los términos de Formación Mosteiros y Formación Besteiros, respectivamente.

Al norte del antiforme de Olivenza-Monesterio, si bien dentro de la parte central de la Zona de Ossa-Morena, la Formación Malcocinado recubre a la parte superior de la Serie Negra en discordancia cartográfica. Esta formación contiene conglomerados matriz-soportados y abundantes andesitas (para descripciones más detalladas, cf. Pin et al., 2002), así como varias intrusiones plutónicas coetáneas e intrusiones subvolcánicas que están genética y regionalmente relacionadas con ella (por ejemplo, los granitoides de La Bomba, Ahillones y El Mosquil, datados en ca. 540 Ma por Ochsner, 1993).

La deformación (polimetamórfica) de la Serie Negra fue la responsable de su actual complejidad petrológica (resultante tanto en una variedad litológica a partir de precursores simples como, a la inversa, de la convergencia litológica a partir de rocas inicialmente diferentes). En el primer caso, la variación puede tener como origen el metamorfismo progresivo (desde anquizonal a grado alto) bajo series de facies contrastadas (de presión baja a intermedia-alta) que darían lugar a litotipos metamórficos diferentes a partir de un único precursor. En el segundo, la recristalización metamórfica, el polimetamorfismo y la transposición tectónica de precursores sedimentarios, volcano-sedimentarios variablemente retrabajados o ígneos, conducirían a la formación de rocas esquistosas indiferenciadas del tipo esquistos verdes, gneises anfibólicos y anfibolitas.



**Figura IV.3.** Mapas geológicos de la parte central del antifirme de Monesterio (parte superior de la figura) y del área de alto grado de Monesterio (parte media de la figura). Las etiquetas A - A' marcan la posición del corte geológico de la parte inferior, elaborado con los mismos colores del mapa central para las unidades de alto grado y con los colores del mapa en la parte superior para el resto. Los estereogramas son proyecciones equiareales en el hemisferio inferior de las estructuras de flujo simetamórfico relacionadas con el tectonismo Cadomiense (foliaciones contorneadas en múltiplos de la distribución uniforme y lineaciones de estiramiento mineral representadas como puntos). El cabalgamiento principal (cabalgamiento de Monesterio) es una zona de cizalla dúctil Varisca que asocia desplazamientos tectónicos en dirección SSO registrados por foliaciones y lineaciones de estiramiento no proyectados en los estereogramas. Véase el texto para más detalles.

### IV.3.2. Anfibolitas de la Serie Negra de la zona central de Ossa-Morena

La sucesión tipo de la Serie Negra incluye, de abajo hacia arriba (Figura IV.3): un complejo metamórfico de medio a alto grado con migmatitas con cordierita y sillimanita y granodioritas anatécicas, una secuencia de metapelitas en facies de los esquistos verdes con intercalaciones de cuarcita negras, metacarbonatos y anfibolitas, cuya abundancia aumenta hacia arriba (sucesión de Montemolín), y una secuencia de grauvacas volcánicas y pizarras de grado bajo con intercalaciones de cuarcitas negras (liditas o fanitas) y algunas calizas (sucesión de Tentudía). La anatexis asociada al metamorfismo de grado alto dio lugar a la formación de migmatitas subautóctonas y núcleos de granodioritas anatécicas como los de Monesterio, El Pintado, Mina Afortunada y Fuenteovejuna (Eguiluz, 1988). En las dataciones de los circones magmáticos del núcleo de Monesterio se obtuvieron edades comprendidas entre ca. 527 - 535 Ma (cf. Schäfer, 1990; Ochsner, 1993; Ordóñez-Casado, 1998).

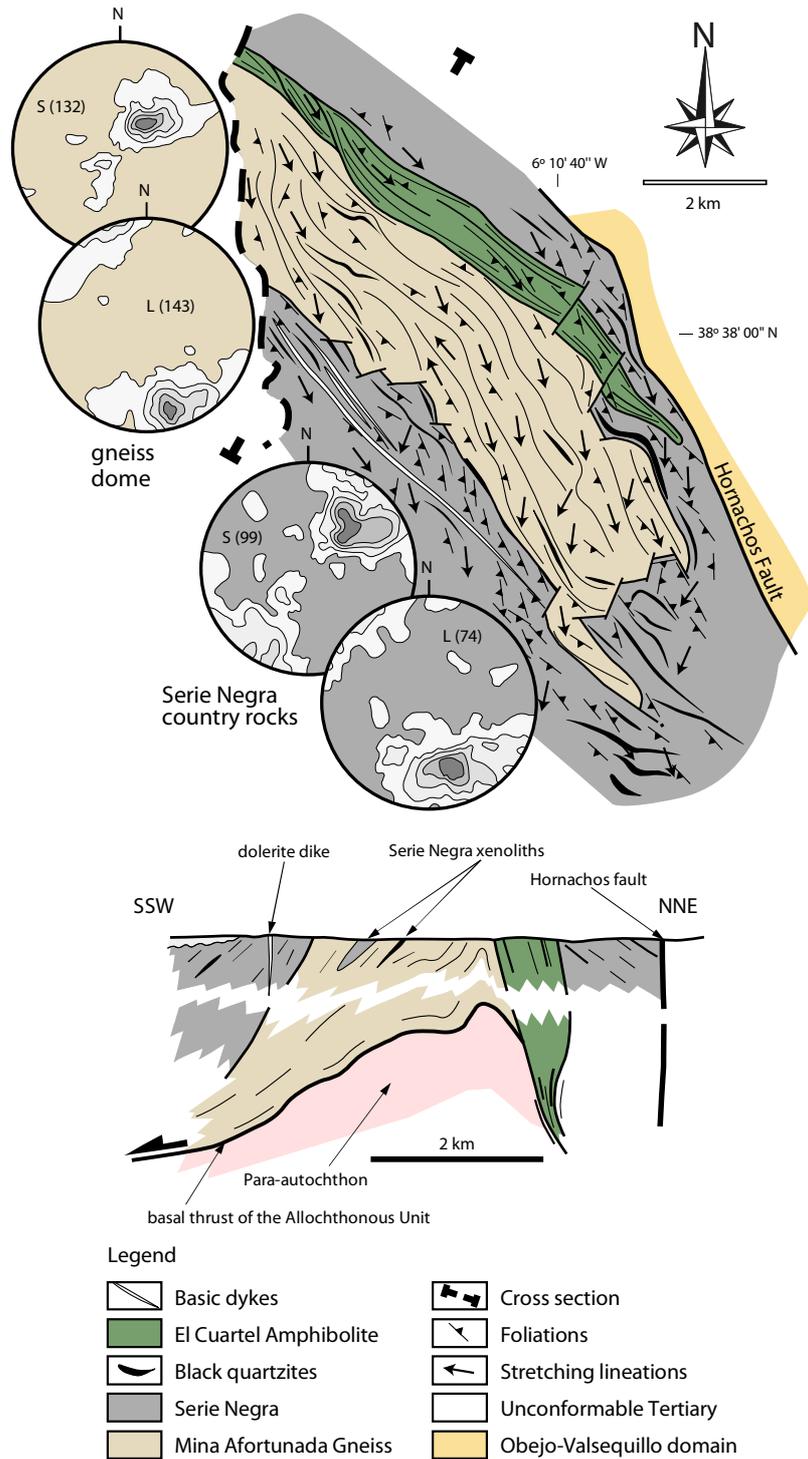
Las metabasitas aparecen como intercalaciones en las sucesiones de metapelitas de medio a alto grado. Sus espesores van de métricos a hectométricos y se disponen paralelas a la foliación regional. La parte superior de la sucesión Montemolín incluye una unidad de meta-doleritas, anfibolitas ricas en plagioclasa y anfibolitas bandeadas que se pueden interpretar como el producto del metamorfismo y deformación de protolitos básicos de grano medio que probablemente formaban un sill. Por el contrario, los protolitos de las capas de esquistos verdes (en general de poco espesor) podrían corresponder a rocas volcánicas de afinidad basáltica. La edad de los protolitos máficos no está bien definida. Ordóñez-Casado (1998) propuso un rango de ca. 550 a 590 Ma basándose en un número limitado de datos U-Pb mediante SHRIMP en dos muestras de anfibolitas (muestras "Hor 1" y "Cale") para la edad máxima de deposición de la sucesión sedimentaria de Montemolín.

Las asociaciones minerales metamórficas incluyen esencialmente plagioclasa, cuarzo, anfíboles y clorita, y en menor medida biotita, epidota, piroxeno, esfena, apatito y cantidades variables de opacos (ilmenita y en menor proporción magnetita). La variedad de texturas de los anfíboles y las asociaciones minerales presentes permiten delimitar cuatro zonas metamórficas (Eguiluz y Ábalos, 1992) que de grado más bajo a más alto son: (i) la zona de la actinolita (plagioclasa-actinolita-epidota-cuarzo-clorita-biotita-esfena-opacos), (ii) la zona de la hornblenda verde-azulada (actinolita-hornblenda azul-plagioclasa-epidota-clorita-cuarzo-esfena-opacos), (iii) la zona de la hornblenda verde (hornblenda verde-plagioclasa-epidota-biotita-cuarzo-esfena-opacos), y (iv) la zona de la hornblenda marrón (hornblenda marrón-plagioclasa-clinopiroxeno diopsídico- epidota-biotita-cuarzo-esfena-opacos). Eguiluz (1988) señaló, dentro de la última zona, la existencia de pequeños afloramientos de rocas ultramáficas metamorizadas que incluyen olivino, ortopiroxeno, clinopiroxeno y espinela en su paragénesis.

Los anfíboles de las anfibolitas de grado más bajo exhiben un amplio rango de composiciones (hornblenda magnésiana rica en Si, hornblenda actinolítica y actinolita). Los anfíboles de las zonas de hornblenda verde azulada y verde son principalmente tschermakita, tschermakita férrica, hornblenda tschermakítica y hornblenda tschermakítica férrica. Los de mayor grado son anfíboles cálcicos ricos en Si (actinolita y hornblenda actinolítica) y hornblenda magnésiana. En éstos, la zonación mineral se caracteriza por transiciones de composiciones hornbléndicas en los núcleos a tschermakíticas hacia los bordes. Las plagioclasas de las rocas de bajo grado tienen composiciones relativamente constantes de oligoclasa-andesina, mientras que en las anfibolitas de alto grado tienen composiciones más variables que van de albita a andesina cálcica. Las epidotas de las metabasitas de bajo grado tienen composiciones de clinozoisita común. En las metabasitas de menor grado, la prehnita y la calcita también están presentes en la asociación mineral. Las metabasitas de grado bajo a medio grado recrystalizaron a temperaturas de 480 °C a 525 °C, mientras que las anfibolitas de alto grado se equilibraron a temperaturas de 565 °C a 615 °C, siendo la presión en ambos casos inferior a 0.5 GPa (Eguiluz y Ábalos, 1992).

### IV.3.3. Anfibolitas del norte de la Zona de Ossa-Morena

Los afloramientos de la Serie Negra en la parte septentrional de la Zona de Ossa-Morena presentan características que se asemejan a las de su zona central, incluyendo la presencia de domos migmatíticos (por ejemplo, el domo gnéisico de Mina Afortunada; Ábalos y Eguíluz, 1992; Figura IV.4). El metamorfismo asociado, sin embargo, no es de bajas presiones sino de presión intermedia. Además, la base de la Serie Negra no llega a aflorar en el núcleo de los domos. En varios lugares la Serie Negra aparece separada por cabalgamientos dúctiles (con saltos metamórficos asociados, cf. Ábalos, 1992) de sucesiones tanto de grado metamórfico más bajo como más elevado (véanse los cortes geológicos III y IV en la Figura IV.2). Algunas de estas últimas rocas son gneises con niveles de cuarcitas negras y anfibolitas con granate que podrían corresponder a unidades correlacionables con la Serie Negra. Sin embargo, en estas rocas las metabasitas preservan reliquias de asociaciones minerales de alta presión (facies de las eclogitas) interpretadas como de edad pre-ordovícica por algunos autores (Quesada, 1990; Ábalos et al., 1991b) y como de edad varisca por otros (Azor et al., 1994; Gómez-Pugnaire et al., 2003). Estos gneises con inclusiones de metabasitas de alta presión ("gneises migmatíticos blastomiloníticos" de Ábalos, 1992) y la potente unidad de metabasitas superpuesta a ellos ("lámina eclogítica") se presentan en afloramientos relacionados a escala cartográfica, y se distinguen claramente de otras unidades también cartografiadas de anfibolitas de presión intermedia pero sin granate en su paragénesis. Entre estas últimas se encuentran los afloramientos continuos de rocas en facies de las anfibolita, cartografiadas y descritas por Ábalos (1992) como la "unidad leptino-anfibólica". Esta unidad consta de gneises félsicos, ortogneises alcalinos y metabasitas y, en menor proporción, de rocas calcosilicatadas y cuarcitas. Las metabasitas de esta unidad no han sido incluidas en este estudio debido a su carácter marcadamente diferente del resto de las analizadas.



**Figura IV.4.** Mapa (arriba) y corte geológico (abajo) del domo gnéisico de Mina Afortunada (véase la Fig. IV.2 para su localización regional). Los símbolos estructurales sobreimpuestos marcan la dirección y buzamiento de la foliación (líneas cortas con pequeños triángulos), la dirección de la inmersión de la lineación mineral y de estiramiento (flechas), y las trayectorias de la foliación (líneas largas curvadas). Los estereogramas son proyecciones equiareales en el hemisferio inferior (contorneadas en múltiplos de la distribución uniforme) de las foliaciones (etiquetas "S") y lineaciones minerales y de estiramiento (etiquetas "L"). Los números entre paréntesis indican el número de datos proyectados. Los colores del fondo del estereograma están relacionados con los de las unidades del mapa geológico que tienen el mismo color. Los símbolos "T" señalan la posición del corte geológico que se presenta en la parte inferior de la figura. Véase el texto para más detalles.

### IV.3.3.1. Anfibolitas de la Serie Negra

Al igual que ocurre en el sector central de Ossa-Morena, las intercalaciones poco potentes de metabasitas de la Serie Negra coexisten con unidades de potencia hectométrica, constituyendo afloramientos elongados paralelamente a la foliación regional. Estas metabasitas se interpretan también aquí como el producto del metamorfismo y deformación de rocas basálticas volcánicas o de sills subvolcánicos preexistentes. La unidad anfibolítica de "El Cuartel" es un cuerpo de metabasitas heterogéneo, potente (hasta 1 km en dirección perpendicular a la foliación regional) y con una extensión lateral de 10 km. Delimita el flanco norte del domo migmatítico de Mina Afortunada (Figura IV 4). Se ha propuesto una edad de ca.  $554 \pm 16$  Ma para los protolitos ígneos de estas anfibolitas a partir de datos U-Pb SHRIMP, si bien los núcleos de los cristales de circón datados tienen edades más antiguas (de 640 a 663 Ma; Ordóñez-Casado, 1998).

Los litotipos de tamaño de grano más grueso son anfibolitas con granate (incluyendo asociaciones como hornblenda marrón-oligoclasa-granate-epidota-esfena-cuarzo-carbonatos-opacos), rocas calcosilicatadas ricas en anfíboles (con granates de hasta 2 cm de diámetro), y rocas ultramáficas tales como hornblenditas, clorititas y serpentinitas. Ocasionalmente se pueden observar relictos de texturas ígneas. Los gradientes de deformación sin-metamórficos dieron lugar a la generación de una variedad petrográfica considerable de anfibolitas, incluyendo desde los términos de grano grueso ya descritos hasta esquistos verdes de grano fino (que contienen la asociación hornblenda/actinolita-plagioclasa y, en menor proporción, granate, esfena, cuarzo, ilmenita y rutilo). Las foliaciones y lineaciones de estiramiento en ambos tipos de rocas se asocian a zonas de cizalla discretas y paralelas a la directriz estructural regional. Están definidas por la orientación preferente de los anfíboles y por variaciones composicionales. Las microestructuras miloníticas y las asociaciones de retrogradación (con minerales hidratados y agregados fibrosos de anfíbol-plagioclasa-clorita) se superponen a las texturas orientadas de hornblenda-plagioclasa como resultado de una intensa recristalización dinámica bajo condiciones metamórficas en la facies de las anfibolitas. Los anfíboles son hornblendas tschermakíticas ligeramente zonadas, con contenidos más altos de Si y Ti y composiciones de hornblenda magnesiánica en los núcleos y ferro-tschermakíticas en los bordes. Por su parte, los granates son almandínicos con contenidos menores de espesartina y piropo, y se encuentran zonados con núcleos más ricos en almandino y piropo. La plagioclasa es oligoclasa. La zonación mineral es congruente con condiciones de mayores P y T durante el crecimiento de los núcleos (530 °C a 0.5 - 0.7 GPa; Ábalos, 1990) seguidas de enfriamiento y despresurización.

Las intercalaciones poco potentes de metabasitas (de espesor métrico y extensión lateral hectométrica a kilométrica) están constituidas por anfibolitas de grano medio y esquistos verdes con una fábrica S-L marcada. A veces aparecen replegadas. La asociación mineral de los esquistos verdes incluye anfíbol actinolítico, plagioclasa, epidota, cuarzo, esfena, turmalina y minerales opacos. Las anfibolitas contienen esencialmente la misma asociación mineral, si bien los anfíboles son hornblenda verde-azulada y también pueden incluir granates porfiroclásticos y, en menor proporción, biotita.

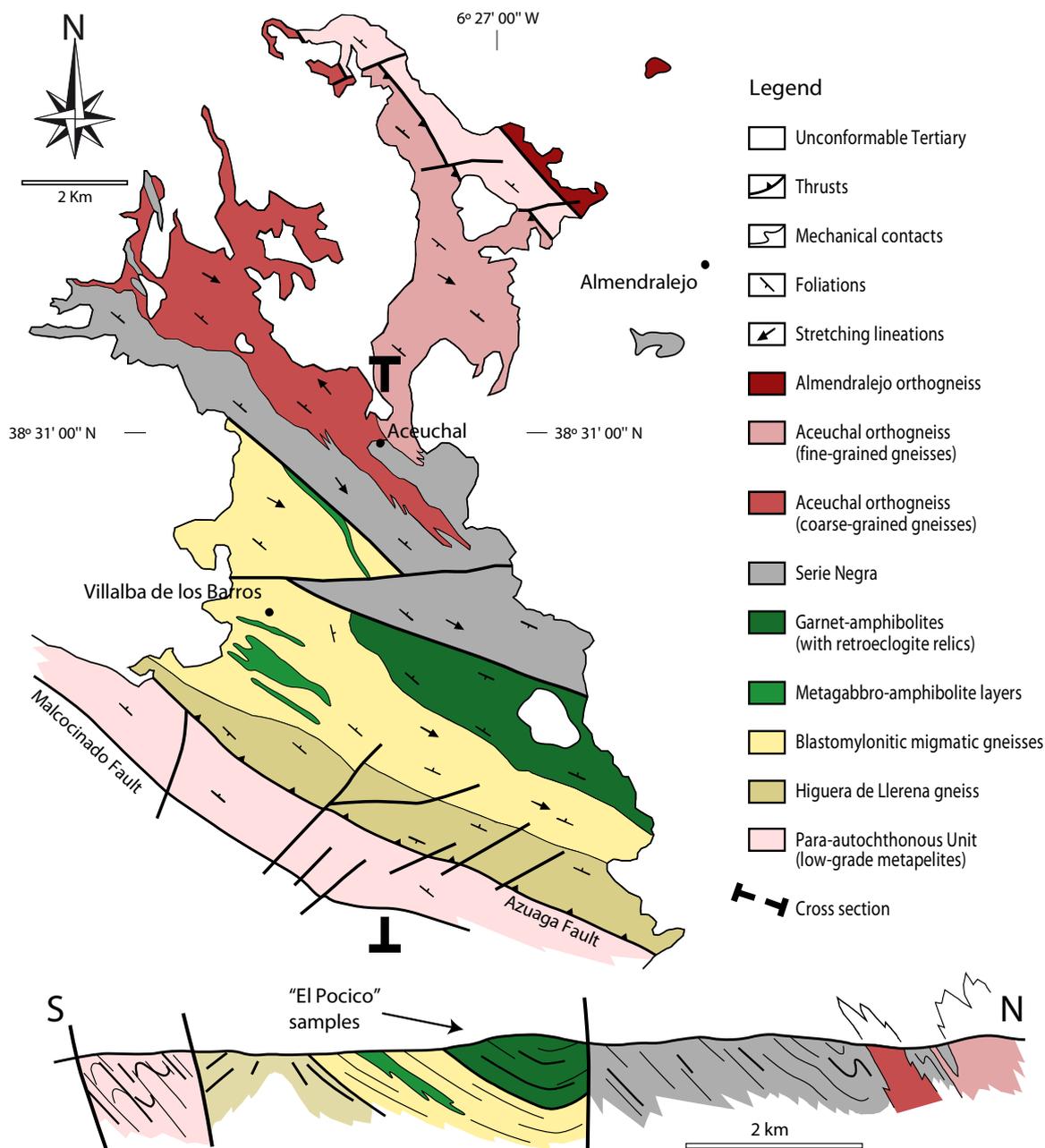
Los anfíboles verdes son ferro-tschermakíticos, mientras que los anfíboles verde-azulados son hornblenda ferro-tschermakítica con composiciones cercanas a ferro-pargasita. La plagioclasa es albita y probablemente su composición se reequilibró con la del anfíbol durante la deformación sin-metamórfica. Los granates están muy zonados, siendo los núcleos más pobres en almandino, piropo y grosularia, lo que probablemente refleja la parte prógrada de la trayectoria metamórfica PT. Los cálculos termobarométricos indican que estas rocas recristalizaron bajo temperaturas de la transición entre las facies de esquistos verdes de alta T y las facies de anfibolitas de baja T (520 a 525 °C a 0.4 - 0.5 GPa; Ábalos, 1990).

### IV.3.3.2. Metabasitas en los gneises blastomiloníticos y en la banda eclogítica

Dentro de los gneises blastomiloníticos, las metabasitas constituyen intercalaciones lenticulares con espesores desde métricos a decamétricos. Se trata normalmente de anfibolitas con granate-hornblenda-plagioclasa que, en ocasiones, pueden seguirse paralelamente a las directrices regionales a lo largo de grandes distancias. Son paralelas a la foliación dominante y exhiben una marcada fábrica tectónica planolinear (Figura IV.2). En este estudio se interpreta que estas anfibolitas corresponden a los equivalentes metamórficos de rocas volcánicas básicas. La edad de sus protolitos está mal definida. Ordóñez-Casado (1998) obtuvo en dos muestras de anfibolita de este grupo edades U-Pb SHRIMP que oscilan entre ca. 525 y 577 Ma (muestras "Cad 5" y "Arg 4").

Las metabasitas de la "lámina eclogítica" constituyen unidades homogéneas de potencia hectométrica con foliaciones internas y contactos paralelos a las directrices y fábricas tectónicas regionales. Atendiendo a sus dimensiones, pueden ser interpretadas como el producto del metamorfismo y deformación de sills o intrusiones subvolcánicas estratiformes. Los afloramientos de mayor tamaño de la "lámina eclogítica" se encuentran cerca de las localidades de Azuaga (metabasitas de "Las Mesas", Figura IV.2), Villafranca de los Barros, Valencia de las Torres (Figura IV.2) y Villalba de los Barros (metabasitas de "El Pocico", Figura IV.5). Las unidades de metabasitas son en detalle litológicamente heterogéneas e incluyen anfibolitas con granate variablemente alteradas, anfibolitas con hornblenda-plagioclasa de tamaño de grano fino a grueso y, ocasionalmente, metagabros. Hacia la base de esta unidad las anfibolitas han sido milonitizadas o ultramilonitizadas, ocasionando una significativa reducción del tamaño de grano de los minerales de la matriz y un ligero sobrecrecimiento sintectónico de los porfiroclastos de granate. Un buen ejemplo de este tipo de afloramientos de metabasitas se encuentra en el área del Cortijo Peñarresbala (Figura IV.2). La edad de los protolitos de estas rocas no está bien establecida, ya que los resultados radiométricos U-Pb obtenidos por Ordóñez-Casado (1998) para 3 metabasitas de este grupo ("Cad 2", "Lca 1" y "Poc 1") varían en un amplio rango, entre 483 y 596 Ma.

Las metabasitas de los dos grupos mencionados previamente son bastante similares desde el punto de vista petrográfico. En ambos casos el tipo de roca dominante es una anfibolita con granate-plagioclasa, pudiendo reconocerse al microscopio e incluso a simple vista diversos tipos de eclogitas retrogradadas. Por este motivo, en este trabajo se ha considerado oportuno describir conjuntamente su petrografía y la química mineral (véanse Ábalos, 1990; Ábalos et al. 1991b; y López Sánchez-Vizcaíno et al. 2003 para descripciones más detalladas y resultados de cálculos termobarométricos). Las eclogitas retrogradadas son reconocibles en muestra de mano por la presencia de granates equigranulares de 2-3 mm recubiertos por coronas oscuras formadas por anfíboles verdes. Su mineralogía primaria incluye granate, onfacita, rutilo, zoisita y cuarzo. La secundaria incluye piroxeno rico en diópsido formando simplectitas con plagioclasa. El piroxeno diopsídico puede estar sustituido a su vez por anfíbol. El granate está retrogradado a menudo por intercrecimientos de plagioclasa-hornblenda. Además, el rutilo suele estar rodeado por ilmenita y este último por esfena. En las anfibolitas comunes se puede observar a simple vista o con el microscopio los anfíboles zonados (a veces con relictos simplectíticos) y los granates porfiroclásticos.



**Figura IV.5.** Mapa (arriba) y corte geológico (abajo) del área de Villalba de los Barros-Aceuchal (véase la Fig. IV.2 para su localización regional). Los símbolos estructurales sobreimpuestos marcan la dirección y buzamiento de la foliación (líneas cortas con pequeños triángulos) y la dirección de inmersión de la lineación.

Los granates de las anfíbolitas comunes con granate, es decir, las que no conservan reliquias de eclogitas, son ligeramente más ricos en grosularia, almandino y espesartina, y más pobres en piropero que los granates de las retroeclogitas. La zonación que exhiben se puede atribuir a una disminución en la temperatura durante la evolución retrógrada, mientras que en las eclogitas retrógradadas la zonación, por el contrario, refleja un aumento de la T durante el crecimiento mineral. Los piroxenos primarios son onfacita sin una zonación sistemática. De la mineralogía secundaria, los piroxenos simplectíticos son augita sódica con contenidos bajos de jadeíta. En las anfíbolitas que no conservan reliquias eclogíticas los anfíboles verdes son horblenda magnésiana rica en Si y a veces horblenda actinolítica o actinolita. Las plagioclasas de las eclogitas retrógradadas son más sódicas y variables en composición que las plagioclasas de las anfíbolitas comunes. El rutilo es el óxido primario en las retroeclogitas y generalmente aparece recrecido por ilmenita rodeada a su vez

por cubiertas más o menos continuas de esfena (siendo este último el mineral con Ti dominante en las anfibolitas). Las condiciones del metamorfismo para las asociaciones con granate-onfacita se han establecido por diversos autores en unos 685 °C y más de 1.5 GPa (Ábalos et al., 1991b; utilizando termobarometría convencional) o en unos 550 °C y 1.9 GPa (López Sánchez-Vizcaíno et al., 2003; utilizando el método de las pseudosecciones). El equilibrio retrógrado se produjo inicialmente con una disminución de presión y un aumento de T. Las condiciones de presión y temperatura estimadas para la asociación granate-plagioclasa-anfíbol en las anfibolitas comunes indican una transición desde ca. 580 °C y 0.9 - 1.1 GPa hasta ca. 500 °C y 0.6 - 0.8 GPa.

#### **IV.3.4. Muestras de metabasitas estudiadas**

Se han utilizado para su estudio geoquímico completo unas cincuenta muestras de metabasitas de la Serie Negra y de unidades correlacionables con ella, recogidas a lo largo de toda la Zona de Ossa-Morena. De ellas, fueron excluidas las muestras que exhiben una evidencia geoquímica clara de origen cumulativo (ej., enriquecimientos anómalos en elementos mayoritarios y/o trazas específicos) o bien alteraciones composicionales debidas a metasomatismo y/o retrabajamiento metamórfico, ya que imposibilitan su estudio y comparación con las muestras mejor conservadas. Como resultado, se dispone de una base de datos conformada por 31 muestras selectas que representan a los principales tipos de litologías y afloramientos de metabasitas dentro de la Serie Negra y de las unidades relacionadas con ella en la Zona de Ossa-Morena.

En el norte de la Zona de Ossa-Morena, las muestras SN-1 a SN-10, LE-9, AC-5 y AC-7 corresponden a intercalaciones de metabasitas en afloramientos de la Serie Negra que rodean el domo gnéisico de Mina Afortunada (Figura IV.4). Las demás muestras "AC" fueron recogidas en la unidad anfibolítica de grandes dimensiones conocida como anfibolitas de "El Cuartel". Las muestras SN-12 y SN-13 corresponden a intercalaciones de metabasitas de las metavolcanitas de "Oliva de Mérida", equivalentes en principio a la Serie Negra en los afloramientos más septentrionales, situados cerca del macizo de Mérida y pertenecientes al dominio de Obejo-Valsequillo-Puebla de la Reina (Bandrés et al., 2004).

En el antiforme de Monesterio (zona central de la Zona de Ossa-Morena; Figura IV.3), las muestras SN-20 a SN-24 y de SN-28 a SN-30 corresponden a intercalaciones de grandes dimensiones de metabasitas (véase sección precedente) en las áreas de mayor grado metamórfico de la Serie Negra (sucesión Montemolín). Las muestras de SN-25 a SN-27 representan lentejones poco potentes de anfibolitas en áreas metamórficas de bajo grado de la sucesión de Tentudía correspondientes a afloramientos autóctonos bajo el cabalgamiento de Monesterio, mientras que la muestra SN-31 corresponde a la misma unidad pero en una ubicación más oriental, en las inmediaciones de la presa de El Pintado.

Las muestras LE-2, 3, 10, 12 a 15, 19, 20, 22 y 24, son de metabasitas que no pertenecen estrictamente a afloramientos de la Serie Negra sino a las unidades correlacionables o relacionadas con ella. Se trata en su mayor parte de anfibolitas con granate, con y sin restos de metamorfismo de alta presión. La mayoría de ellas forman parte de la denominada "lámina eclogítica" descrita anteriormente (Figura IV.2). Estas muestras son similares a las estudiadas por Gómez-Pugnaire et al. (2003) y López Sánchez-Vizcaíno et al. (2003).

### ***IV.4. Geoquímica Elemental y Geoquímica Isotópica del Nd***

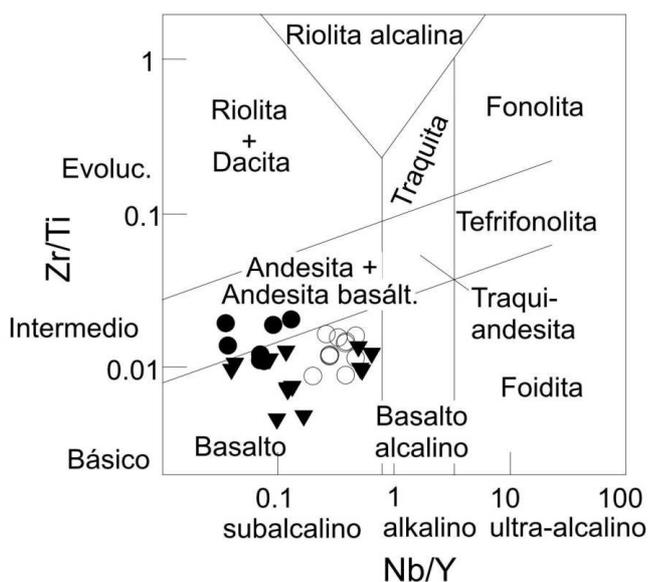
#### **IV.4.1. Métodos**

Los análisis de elementos mayores y trazas en roca total se han realizado usando el método descrito anteriormente en el Capítulo II. Las muestras han sido disueltas mediante fusión alcalina con metaborato de litio

y posteriormente medidas mediante ICP-MS. Las relaciones isotópicas Sm/Nd de roca total se obtuvieron simultáneamente por MC-ICP-MS utilizando las técnicas de separación química y análisis instrumental detalladas en el Capítulo III.

#### IV.4.2. Resultados

Las metabasitas estudiadas de la Serie Negra son rocas básicas-ultrabásicas con una afinidad generalizada subalcalina (Tablas A9-A11 en el Anexo, Figura IV.6). Pueden distinguirse tres grupos principales en base a la composición elemental de mayores y trazas.



#### Anfibolitas Serie Negra

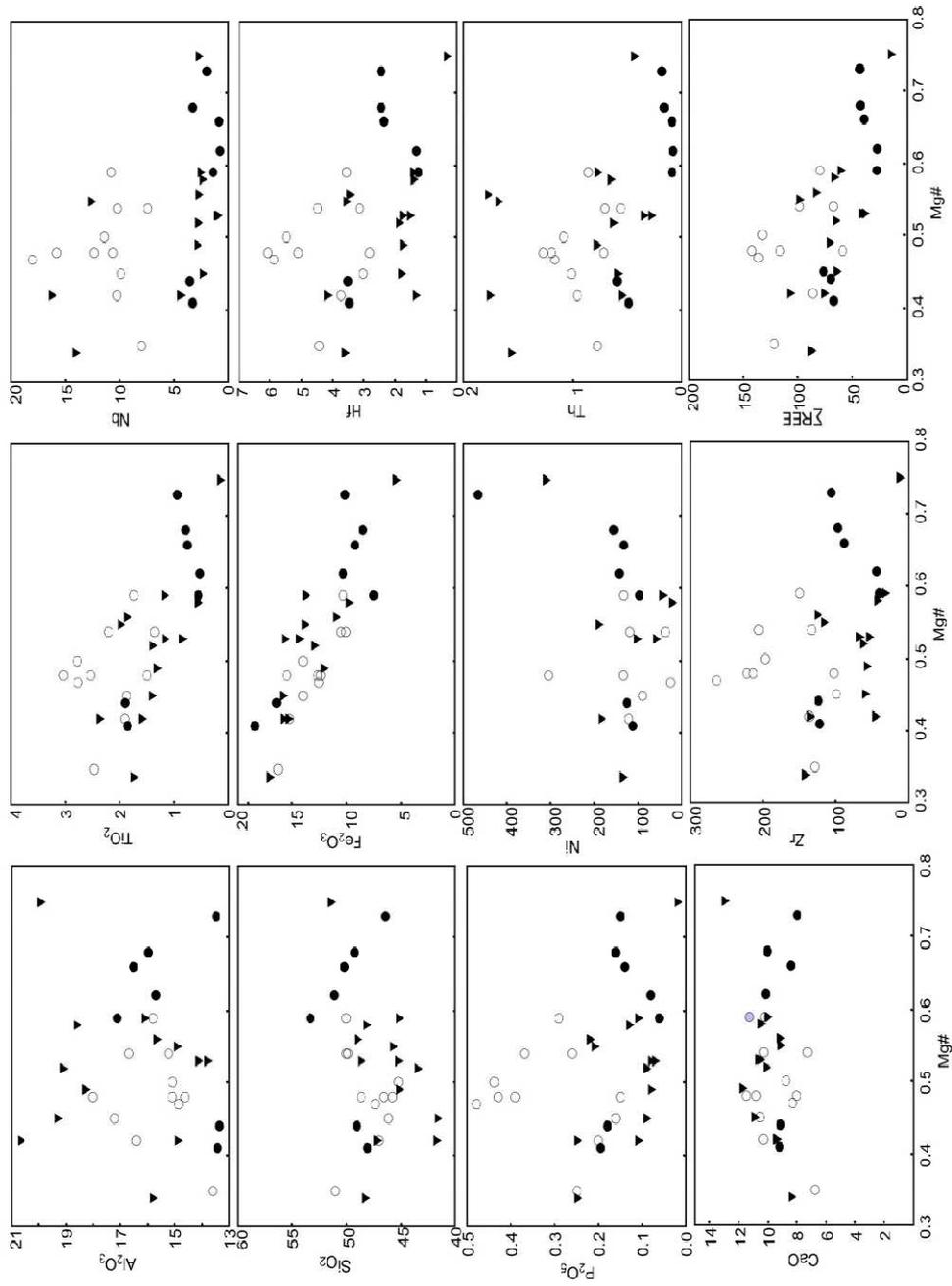
- Grupo #1 (asociación tipo N-MORB)
- Grupo #2 (asociación tipo E-MORB)
- ▼ Grupo #3 (asociación tipo Calcoalcalino)

**Figura IV.6.** Diagrama de clasificación química Zr/Ti frente a Nb/Y (Pearce, 1996) de las anfibolitas del Proterozoico Superior de la Serie Negra (Zona de Ossa-Morena, Macizo Ibérico).

El Grupo #1 (Tabla A9 en el Anexo) está formado por 4 muestras de anfibolitas de la Serie Negra de la zona central (muestras SN-21, SN-23, SN-25 y SN-26 del Antiforme Monesterio), una muestra de la zona sur (muestra SN-32 del macizo de Almadén de la Plata), y 2 muestras de la "banda eclogítica" en El Pocico (LE-7, LE-8).

En el Grupo #2 (Tabla A10 en el Anexo) hay 11 anfibolitas recogidas en afloramientos a lo largo de toda la Serie Negra: El Cuartel (AC-2), Mina Afortunada (AC-5), Cardenchosilla (LE-13, LE-14), Monesterio (SN-19, SN-20, SN-22, SN-27) y Almadén de la Plata (SN-28, SN-29, SN-30).

Por último, en el Grupo #3 hay 13 muestras (Tabla A11 en el Anexo) todas pertenecientes a la Serie Negra y unidades relacionadas de la zona de cizalla Coimbra-Badajoz-Córdoba: El Cuartel (AC-3, AC-4, SN-3), Mina Afortunada (AC-7, SN-10, SN-11), Cardenchosilla (SN-14, SN-16, SN-17, LE-12) y Villalba de los Barros (LE-5, LE-10, LE-24).



**Figura IV.7.** Diagramas de variación de concentración de elementos mayores y trazas inmóviles frente Mg# para las tres asociaciones magmáticas definidas en la Serie Negra del Proterozoico Superior (Zona de Ossa-Morena, Macizo Ibérico): N-MORB, círculos blancos; E-MORB, círculos negros; calco-alkalinas, triángulos (cf. Fig. IV. 6).

La mayoría de las anfibolitas del Grupo #1 se proyectan en el campo de andesitas y andesitas basálticas del diagrama Nb/Y - Zr/Ti (Pearce, 1996), mientras que las de los Grupos #2 y #3 se representan en el campo de los basaltos subalcalinos (Figura IV.6). En este diagrama se observa que las relaciones Nb/Y son más altas en el Grupo #2 que en el Grupo #3, mientras que en las rocas del Grupo #1 las relaciones Zr/Ti son ligeramente superiores.

Las anfibolitas analizadas se caracterizan por sus contenidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (aproximadamente 16 % en peso) y de CaO (ca. 10 % en peso) relativamente altos, y por las concentraciones bajas de sílice ( $\text{SiO}_2$ , ca. 48 % en peso), con pequeñas variaciones en los contenidos de los diferentes óxidos entre los tres grupos (Tablas A9-A11 en el Anexo). Así, el Grupo #3 presenta los contenidos más bajos de sílice ( $\text{SiO}_2$  ca. 46 % en peso) y el más alto de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ca. 17 % en peso) y CaO (ca. 10.3 % en peso), mientras que el Grupo #1 es más rico en sílice ( $\text{SiO}_2$  ca. 49.6 % en peso) y MgO (ca. 8.4 % en peso) y más pobre en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ca. 11.5 % en peso). La variación composicional en términos de contenido de sílice y número de magnesio (Mg#) es mayor en el Grupo #3 ( $\text{SiO}_2 = 42\text{-}51$  %; Mg# = 0.34 a 0.75) que en el Grupo #1 ( $\text{SiO}_2 = 46\text{-}53$  %; Mg# = 0.41 a 0.73), y en este último mayor que en el Grupo #2 ( $\text{SiO}_2 = 45\text{-}51$  %; Mg# = 0.35-0.59).

La variación de las concentraciones de elementos mayoritarios con respecto al Mg#, considerada como un índice de diferenciación para los conjuntos integrados por rocas básicas-ultrabásicas, no refleja correlaciones lineales para los Grupos #2 y #3 (Figura IV.7). En el Grupo #1 las concentraciones de CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  aumentan hasta números de Mg# de 0.6 y luego disminuyen, mientras que  $\text{TiO}_2$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  muestran tendencias inversa; por último, el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aumenta hacia números de Mg# más bajos (Figura IV.7).

Los diagramas de Harker para los elementos traza de los Grupos #2 y #3 no revelan correlaciones lineales claras, apenas unas tendencias lineales vagas para algunos elementos. En cambio, el Grupo #1 muestra un comportamiento compatible de Cr, Th, Y, Zr, y REE (especialmente LREE), excepto en las dos muestras más evolucionadas de este grupo (LE-7 y LE-8) que presentan mayores concentraciones; el V muestra un enriquecimiento progresivo hacia términos más evolucionados, mientras que Ni y Nb definen tendencias próximas a la horizontal (Figura IV.7).

Los patrones de REE normalizados a contenidos condriticos (Sun y McDonough, 1989) muestran perfiles diferentes para cada grupo (Figura IV.8). En el Grupo #1, los patrones normalizados muestran ligeras pendientes positivas para LREE y tendencias prácticamente planas de las HREE. El promedio  $(\text{La/Lu})_N$  es de 0.7 y las LREE están más fraccionadas que las HREE:  $(\text{La/Sm})_N = 0.6$  vs  $(\text{Gd/Lu})_N = 1.0$ , como media. Cabe señalar que las dos muestras de la "banda eclogítica", que son también las más evolucionadas (LE-7 Mg# = 0.44; LE-8 Mg# = 0.41), están más enriquecidas en REE y muestran pequeñas anomalías de Eu negativas ( $\text{Eu/Eu}^* = 0.92$  a 0.93). Los patrones de normalización de las anfibolitas del Grupo #2 reflejan un enriquecimiento moderado en LREE con respecto a las HREE (promedio  $(\text{La/Lu})_N = 2.6$ ), y un grado similar de fraccionamiento de LREE a HREE:  $(\text{La/Sm})_N = 1.4$  vs  $(\text{Gd/Lu})_N = 1.5$ , como promedio, con anomalías variables de  $\text{Eu/Eu}^*$  comprendidas entre 0.49 y 0.93. Por último, los espectros normalizados del Grupo #3 comparten algunas características con los del Grupo #2 mostrando en general fraccionamiento moderado de las REE en conjunto (promedio  $(\text{La/Lu})_N = 2.5$ ), más importante para LREE que para HREE:  $(\text{La/Sm})_N = 1.5$  vs  $(\text{Gd/Lu})_N = 1.3$ , y ausencia de anomalías negativas importantes de Eu.

Las normalizaciones en diagramas multielementales con respecto a las composiciones N-MORB y E-MORB (Sun y McDonough, 1989) corroboran la existencia de tres grupos dentro de las anfibolitas de la Serie Negra (Figura IV.8). El Grupo #1 se caracteriza principalmente por patrones planos en el diagrama de normalización frente a N-

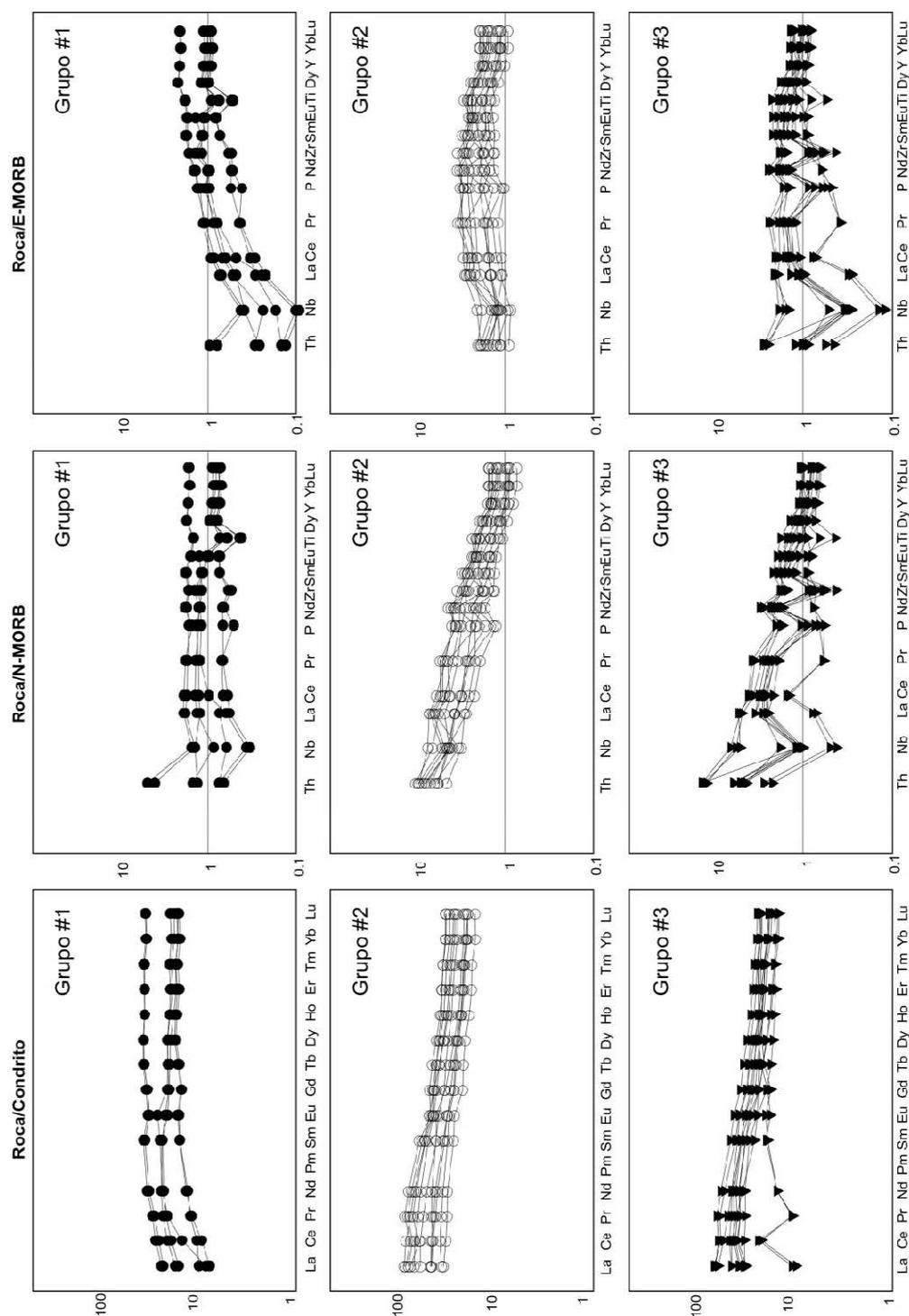
MORB (Figura IV.8), con concentraciones elementales cercanas a las de estos tipos de basaltos (N-MORB) aunque con ligeras anomalías negativas de Nb y Ti. Junto con estas anomalías, las dos muestras más evolucionadas, LE-7 y LE-8, muestran también marcados enriquecimientos en Th con respecto a los valores de N-MORB. En cuanto a la normalización frente a E-MORB, los modelos del Grupo #1 exhiben pendientes ligeramente positivas (Figura IV.8) con concentraciones más bajas de Th, Nb, La y Ce que el E-MORB, y ligeras anomalías negativas de Nb y Ti en la mayoría de las muestras. Los patrones normalizados con respecto al N-MORB del Grupo #2 se caracterizan por pendientes negativas, sobresaliendo los enriquecimientos en Th, Nb, P y LREE ( $x5 - x10$ ), y, en menor medida, en Zr, Ti y HREE. Algunas muestras de este grupo presentan valores de Y, Yb y Lu similares a los N-MORB, y algunos patrones muestran ligeras anomalías negativas de Nb, P y Zr. La normalización de este grupo frente a los valores E-MORB muestra de nuevo perfiles moderadamente enriquecidos ( $x2 - x5$ ) y tendencias ligeramente convexas con pequeñas anomalías negativas en Nb, P y Zr en algunas muestras. Por último, los patrones de normalización frente a N-MORB del Grupo #3 se caracterizan por sus pendientes marcadamente negativas y, en general, las anomalías negativas de fuertes a moderadas en Nb, P y Zr, y menores en Ti (Figura IV.8). Los modelos de normalización frente a E-MORB son relativamente planos, salvo las anomalías negativas menores ya mencionadas en Nb, Zr y P como en el Grupo #2, lo que demuestra que en términos generales las concentraciones elementales son próximas a las los basaltos tipo E-MORB (Figura IV.8).

En resumen, y en lo que respecta a los patrones elementales normalizados, se puede concluir que las anfibolitas del Grupo #1 son similares a asociaciones de tipo N-MORB mientras que las anfibolitas del Grupo #2 tienen afinidades E-MORB. En cuanto a las anfibolitas del Grupo #3, comparten características de ambos grupos siendo más comparables a los basaltos de series calcoalcalinas.

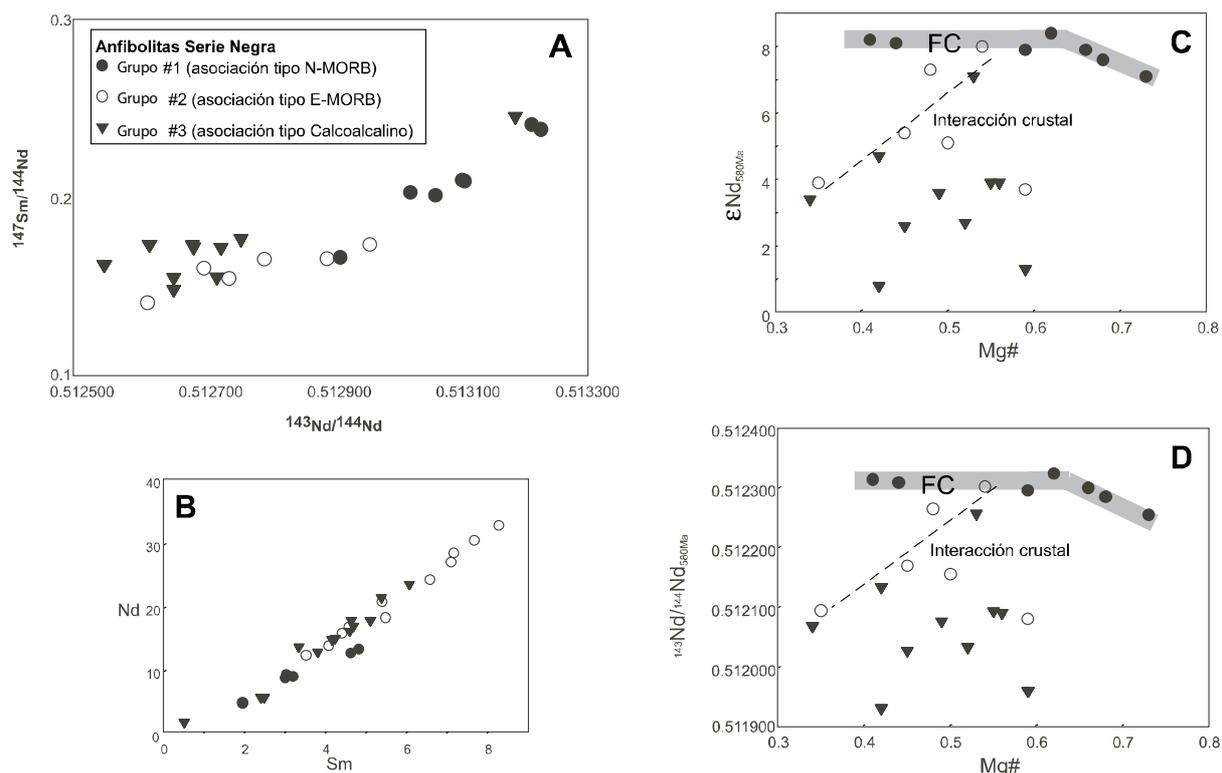
Las anfibolitas seleccionadas para el estudio isotópico Sm/Nd incluyen 7 muestras del Grupo #1, 6 del Grupo #2, y 13 del Grupo #3 (Tabla A12 en el Anexo). Las relaciones isotópicas medidas son las siguientes: Grupo #1,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512915 - 0.513227$  y  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.1663 - 0.2408$ , Grupo #2,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512615 - 0.512961$  y  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.1409 - 0.1736$ , y el Grupo #3,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512548 - 0.513187$  y  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.1483 - 0.2408$  (Tabla A12 en el Anexo). Ninguna de estas relaciones permite definir una isócrona y, por lo tanto, tampoco la datación radiométrica de los grupos establecidos (Figura IV.9A). Asumiendo una edad de Ediacarense tardía de ca. 580 Ma para los protolitos de las metabasitas en base al conjunto de datos radiométricos y estratigráficos disponibles, el rango de relaciones isotópicas iniciales y de  $\epsilon\text{Nd}_{580\text{Ma}}$  calculados queda como sigue: Grupo #1,  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{580\text{Ma}} = 0.512254 - 0.512323$ ,  $\epsilon\text{Nd}_{580\text{Ma}} = 7.1 - 8.4$ ; Grupo #2,  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{580\text{Ma}} = 0.512080 - 0.512301$ ,  $\epsilon\text{Nd}_{580\text{Ma}} = 3.7 - 8.0$ , y Grupo #3  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{580\text{Ma}} = 0.511931 - 0.512256$ ,  $\epsilon\text{Nd}_{580\text{Ma}} = 0.8 - 7.1$ .

En un gráfico Sm vs. Nd, todas las muestras presentan una fuerte correlación trazando una línea casi recta que pasa por el origen (Figura IV.9B). Tal consistencia en la evolución de estos dos elementos incompatibles sugiere que las concentraciones de Sm y Nd no se modificaron significativamente por procesos post-magmáticos.

Los datos de  $\epsilon\text{Nd}_{580\text{Ma}}$  de todas las anfibolitas analizadas son positivos y están en el rango de +0.8 a +8.4 (Tabla A12 en el Anexo). Estos valores se encuentran entre los de Manto primitivo y reservorios MORB. No obstante, mientras que en el Grupo #1 el rango de los valores de  $\epsilon\text{Nd}_{580\text{Ma}}$  es bastante homogéneo y típico de los N-MORB (ej., Faure, 1986), en el caso de las anfibolitas de los Grupos #2 y #3 se observa una variación considerable de los valores de  $\epsilon\text{Nd}_{580\text{Ma}}$ .



**Figura IV.8.** Diagramas normalizados frente a condrito, N-MORB y E-MORB para los tres tipos de asociaciones magmáticas definidas en las anfilitas de la Serie Negra del Proterozoico Superior (Zona de Ossa-Morena, Macizo Ibérico). Los valores de normalización son de Sun y McDonough (1989). Grupo#1: asociación tipo N-MORB; Grupo#2: asociación tipo E-MORB; Grupo#3: asociación tipo calco-alcalina.



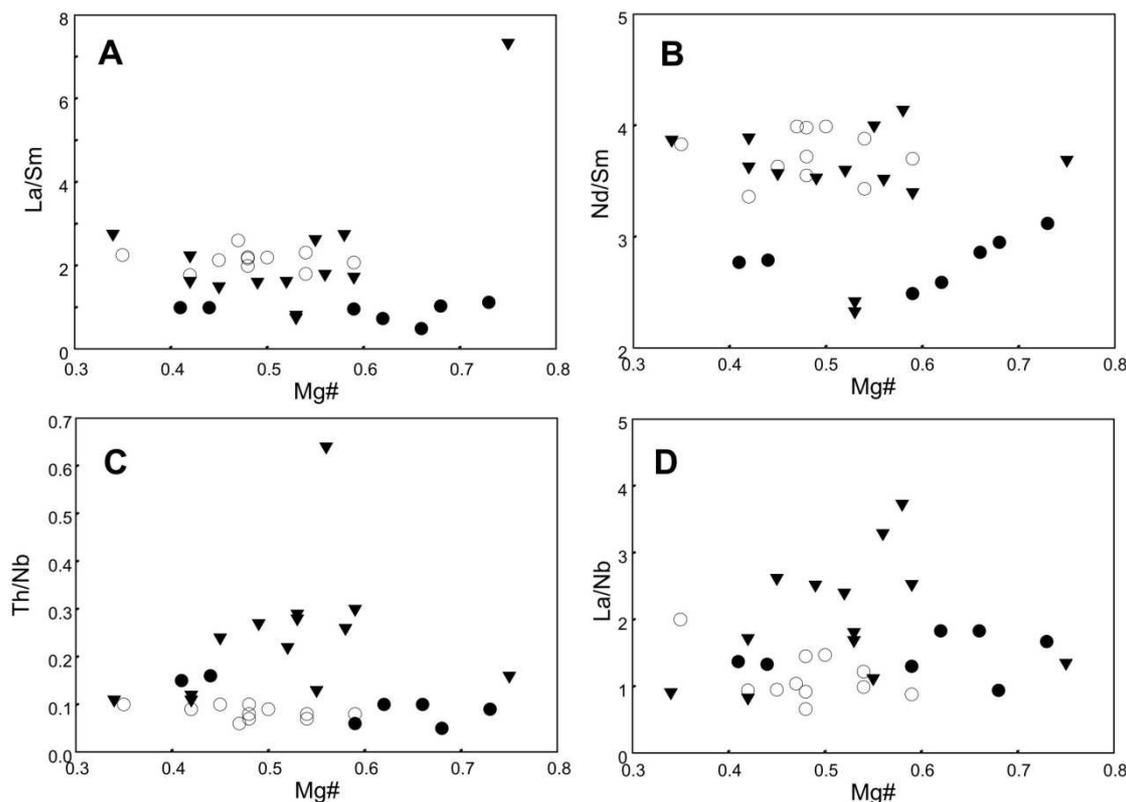
**Figura IV.9.** Relaciones elementales e isotópicas de las anfibolitas del Proterozoico Superior de la Serie Negra (Zona de Ossa-Morena, Macizo Ibérico). A. Relaciones isotópicas  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  frente a  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ . B. Diagrama de variación elemental del Nd frente a Sm. C y D. Diagramas de  $\epsilon\text{Nd}_{580\text{Ma}}$  y  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{580\text{Ma}}$  frente a Mg#, respectivamente.

## IV.5. Discusión

### IV.5.1. Características de la fuente

La geoquímica de los elementos mayoritarios y traza, y la geoquímica isotópica del Nd de las anfibolitas de la Serie Negra indican la existencia de tres asociaciones magmáticas principales. Teniendo en cuenta las concentraciones de Cr y Ni (Tablas A9-A11 en el Anexo), ninguna de las anfibolitas con bajo contenido de MgO de las diferentes asociaciones analizadas podría representar fundidos primarios derivados del manto (cf. Wilson, 1989). Sin embargo, se puede hacer una aproximación a las características de la fuente basándose en el significado de los datos obtenidos para los elementos traza incompatibles. En efecto, las relaciones de los elementos traza altamente incompatibles con un grado similar de incompatibilidad son menos propensas a la fraccionación durante la fusión parcial de la fuente mantélica y no cambian significativamente durante la cristalización fraccionada limitada de los magmas basálticos. Por esta razón, estas proporciones pueden representar buenos indicadores de la naturaleza de la fuente mantélica.

Así, las relaciones de La/Sm, Nd/Sm, Th/Nb y La/Nb de las anfibolitas del Grupo #1 son bajas y casi constantes, cercanas a los valores de los N-MORB (La/Sm = 0.95, Nd/Sm = 2.78, Th/Nb = 0.05, La/Nb = 1.07; cf., Sun y McDonough, 1989) para diferentes valores de Mg# (Tabla A13 en el Anexo, Figura IV.10). Igualmente, y como se ha indicado anteriormente, los valores  $\epsilon\text{Nd}_{580\text{Ma}}$  son bastante homogéneos y también típicos de basaltos tipo N-MORB (cf., Faure, 1986). La variación en  $\text{Nd}_i$  y  $\epsilon\text{Nd}_{580\text{Ma}}$  con Mg# para las rocas de este grupo muestra una tendencia lineal horizontal (Figura IV.9C, IV.9D), lo que sugiere que éstas son cogenéticas y pueden estar relacionadas por cristalización fraccionada.

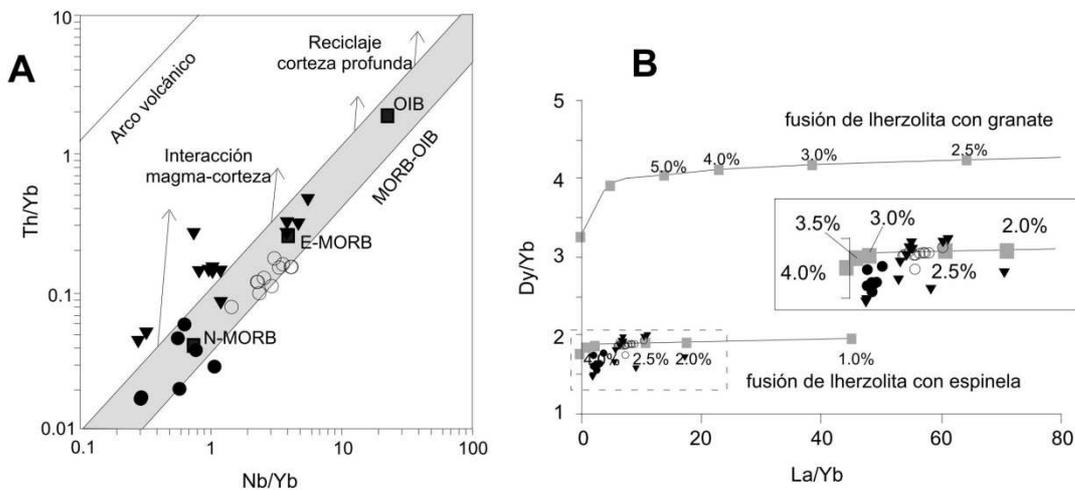


**Figura IV.10.** Ratios de elementos traza inmóviles frente a Mg# en las anfibolitas del Proterozoico Superior de la Serie Negra (Zona de Ossa-Morena, Macizo Ibérico). N-MORB, círculos negros; E-MORB, círculos blancos, calco-alcalinas, triángulos.

Las proporciones de elementos incompatibles de las anfibolitas del Grupo #2 se acercan más a las de los E-MORB ( $La/Sm = 2.42$ ,  $Nd/Sm = 3.46$ ,  $Th/Nb = 0.07$ ,  $La/Nb = 0.76$ , cf., Sun y McDonough, 1989), en particular en el caso de las relaciones  $La/Sm$  y  $Nd/Sm$  (Tabla A13 en el Anexo y Figura IV.10). En cuanto a los valores de  $Nd_i$  y  $\epsilon Nd_{580Ma}$ , se aprecia una disminución progresiva hacia los valores bajos de Mg# (Figura IV.9). Esto podría ser el resultado de la interacción de los fundidos tipo N-MORB con rocas de la corteza durante el ascenso, sin embargo, los valores de las relaciones de los elementos traza inmóviles  $Th/Nb$ ,  $La/Nb$ ,  $Zr/Nb$ ,  $Nd/Sm$  y  $La/Sm$  (Tabla A13 en el Anexo, Figura IV.10) presentan cierta constancia, lo que sugiere un origen a partir de una fuente mantélica ligeramente heterogénea en lugar del mecanismo de interacción.

Por último, las anfibolitas del Grupo #3 se caracterizan por la variabilidad de sus relaciones  $Th/Nb$  y  $La/Nb$ , mayores que en los otros grupos, y por la mayor diversidad en los valores isotópicos de Nd sin ninguna correlación con Mg#. Otras características geoquímicas, como las relaciones variables de elementos traza inmóviles, por ejemplo  $Zr/Nb$  y  $Nd/Sm$  (Tabla A13 en el Anexo y Figura IV.10), también apuntan a la heterogeneidad de la fuente a través de grados variables de metasomatismo del manto superior por fluidos o fundidos derivados de una placa subducida (ej., Wilson, 1989). La existencia de fuentes diferentes, en particular el componente cortical resultante de un contexto convergente y representado por el indicador  $Th/Nb$ , se refleja claramente en el diagrama  $Th/Yb$  vs.  $Nb/Yb$ . (Pearce, 2008; Figura IV.11A). En este diagrama, las muestras de anfibolitas de los Grupos #1 y #2 se proyectan predominantemente dentro de la serie MORB-OIB (sombreada) definida por los basaltos oceánicos (islas de intraplaca, dorsal oceánica de pluma-distal y de llanura oceánica), mientras que las anfibolitas del Grupo #3 se proyectan mayoritariamente por encima, hacia el campo de basaltos de arco volcánico. Del mismo modo, las anfibolitas del Grupo #1 se proyectan alrededor del campo N-MORB,

mientras que las del Grupo #2 se representan hacia el E-MORB, lo que concuerda con lo observado a partir de los patrones de normalización multi-elementales y de REE (Figura IV.8). Según Pearce (2008), los basaltos con contaminación cortical y los basaltos alcalinos contienen una gran componente de corteza reciclada, proyectándose generalmente por encima de la serie MORB-OIB o a lo largo de un vector en un ángulo inclinado respecto a dicha serie, lo que refleja la incorporación selectiva de Th. De la misma manera, y como se ha señalado previamente, la presencia de las anfibolitas del Grupo #3 intercaladas dentro de los metasedimentos de la Serie Negra apunta a la existencia de tal marco de subducción. Finalmente, de acuerdo con los criterios desarrollados por Jung et al. (2006), las rocas estudiadas corresponderían a fundidos parciales de peridotita con espinela ya que todas ellas tienen valores de  $Dy/Yb < 2$  (Figura IV.11B), siendo el promedio más bajo de esta relación el del Grupo #1 tipo N-MORB (1.66), seguido por el Grupo #3 calcoalcalino (1.82) y, por último, el Grupo # 2 tipo E-MORB (1.89), esto es, aproximadamente menos de 75 - 90 km en profundidad (McKenzie y Bickle, 1988).



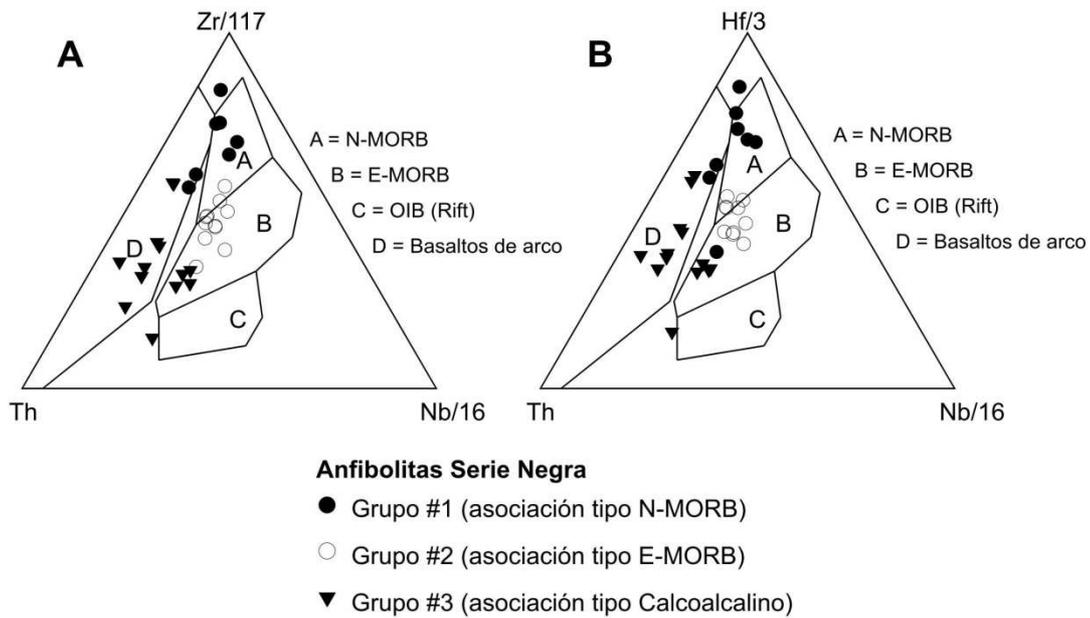
**Figura IV.11.** Proyecciones de las anfibolitas del Proterozoico Superior de la Serie Negra (Zona de Ossa-Morena, Macizo Ibérico). A. diagrama Th/Yb frente a Nb/Yb de Pearce (2008) para evidenciar el efecto del aporte cortical (adición selectiva de Th) en la serie MORB-OIB. Los N-MORB están representados con círculos negros; E-MORB, círculos blancos; calcoalcalinas, triángulos. B. Diagrama Dy/Yb frente a La/Yb con las curvas de fusión calculadas para fuentes lherzólíticas con granate y espinela (Jung et al. 2006); los números de las curvas indican el porcentaje de fusión.

De igual modo, la geoquímica elemental e isotópica del Nd apuntan a la existencia de tres principales asociaciones magmáticas en las anfibolitas de la Serie Negra, esto es, generadas a partir de al menos tres fuentes diferentes. Una fuente típicamente empobrecida para la asociación del Grupo #1 tipo N-MORB, otra fuente enriquecida, relativamente homogénea, para el Grupo #2 E-MORB; por último, una fuente enriquecida heterogéneamente para las anfibolitas del Grupo #3 calcoalcalino. La aparición de una fuente tipo MORB enriquecida por debajo de la ZOM, como indican las anfibolitas del Grupo #2, constituye un problema adicional para el establecimiento del origen de los magmas dentro de un contexto de subducción en su mayor parte intra-oceánico. Como se ha señalado anteriormente, este grupo de anfibolitas se caracterizan por el enriquecimiento en elementos incompatibles. Los E-MORB han sido interpretados clásicamente como resultado de la interacción de plumas enriquecidas del manto profundo con fuentes del manto superior empobrecido de "basaltos de dorsal medio-oceánica normal" (N-MORB, ej., Schilling, 1973; Schilling et al., 1983). Pero es evidente que las fuentes de magma enriquecidas, no asociadas con puntos calientes, están extendidas en el manto superior y su origen

es controvertido. Como resumieron Hemond et al. (2006), la causa del enriquecimiento podría ser la corteza oceánica reciclada (con o sin pequeñas cantidades de aporte continental; Hofmann y White, 1982) o bien litosfera subcortical reciclada, por lo general oceánica también, que ha sido enriquecida "metasomáticamente", es decir, por infiltración de pequeñas cantidades de fundidos en algún momento durante su recorrido desde la dorsal hasta la zona de subducción (Donnelly et al., 2004, Workman et al., 2004). Los modelos más recientes proponen un reciclaje simple de basaltos alcalinos procedentes de islas oceánicas y montes submarinos (Hemond et al., 2006). En el caso presente, los datos geoquímicos disponibles para las anfibolitas del Grupo #2 no permiten especificar qué proceso dominó la generación de la fuente E-MORB bajo la ZOM. No obstante, a la vista de la abundante presencia de este tipo de anfibolitas enriquecidas a lo largo de toda la Zona, ese reservorio enriquecido debió poseer una considerable extensión geográfica, a diferencia de las fuentes de las anfibolitas tipo N-MORB y calco-alcalinas, que presentan una distribución geográfica más limitada dentro de la ZOM. Este aspecto se discutirá con más detalle a continuación.

#### **IV.5.2. Ambiente geodinámico del magmatismo Ediacárico**

A pesar de la intensa deformación y de la impronta metafórmica que presentan las metabasitas de la Serie Negra, sus características geoquímicas e isotópicas son los aspectos clave para entender plenamente la evolución geodinámica del Ediacárico de la ZOM. Teniendo en cuenta la distribución geográfica de los tres grupos de anfibolitas anteriormente diferenciados en función de la composición de los elementos mayores, trazas y de las relaciones isotópicas del Nd, se pueden diferenciar tres grupos de metabasitas, etiquetados en este estudio como Grupos #1, #2 y #3. El Grupo #1 corresponde a metabasitas de tipo N-MORB, estando representado en el sur y, sobre todo, en la Serie Negra de la región central de la Zona de Ossa-Morena (antiforme de Monesterio). Las anfibolitas del Grupo #2, de tipo E-MORB, aparecen ampliamente distribuidas en la Serie Negra de toda la Zona de Ossa-Morena (ZOM). El Grupo #3, con afinidades de basaltos de arco, es exclusivo de la banda de cizalla de Coimbra-Badajoz-Córdoba, en el norte de la Zona de Ossa-Morena. Así, en una primera aproximación se puede definir la existencia de un patrón de distribución geográfica del magmatismo durante el Ediacárico tardío a través de la ZOM. Las variaciones en el contexto geodinámico y, por lo tanto, en las características de dicho magmatismo a lo largo de la Zona se reflejan en los diagramas tectonomagmáticos del tipo Th-Zr/117-Nb/16 y Th-Hf/3-Nb/16 de la Figura IV.12, los cuales permiten el reconocimiento de los diferentes tipos de basaltos tipo MORB y de arco volcánico (cf., Wood, 1980; Rollinson, 1993). En estos diagramas, las anfibolitas del Grupo #1 de la región central de la ZOM se proyectan principalmente en el campo N-MORB, estando las dos muestras más evolucionadas, LE-7 y LE-8 (del norte de la ZOM), proyectadas en el campo de los basaltos de arco. Las anfibolitas del Grupo #2 se proyectan en general en los campos N-MORB y E-MORB, mientras que las del Grupo #3 de la banda Coimbra-Badajoz-Córdoba se proyecta principalmente en el campo de los basaltos de arco, con algunas muestras proyectadas en el campo E-MORB.



**Figura IV.12.** Proyecciones de las anfibolitas del Proterozoico Superior de la Serie Negra (Zona de Ossa-Morena, Macizo Ibérico) en los diagramas tectonomagmáticos de Wood (1980);(A) Th-Zr/117-Nb/16 y (B) Th-Hf/3-Nb/16.

Gómez Pugnaire et al. (2003) propusieron la existencia de una fuente astenosférica empobrecida de tipo MORB y de una fuente más enriquecida (relacionada con una pluma mantélica o con la litosfera subcontinental) para el origen de las anfibolitas del Precámbrico Superior en las unidades relacionadas o correlacionables con la Serie Negra de la banda Coimbra-Badajoz-Córdoba y áreas próximas del norte de la Zona de Ossa-Morena. También interpretaron que el ambiente geodinámico los protolitos ígneos incluía una situación de rift intra-continental avanzado y/o un ambiente de retro-arco intra-continental, en ambos casos vinculados a la orogenia Cadomiense (Gómez Pugnaire et al., 2003). La variación geográfica observada en este estudio, desde basaltos tipo N-MORB en las zonas centrales a basaltos calco-alcalinos hacia las más septentrionales es compatible con una evolución de arco volcánico intraoceánico. En este caso, las tres asociaciones geoquímicas reconocidas serían similares a las registradas en ambientes actuales de basaltos de arco (por ejemplo, Puerto Rico) donde el basamento pre-arco y las primeras rocas magmáticas de arco de islas son básicamente N-MORB, superponiéndose a ellas basaltos de meseta con características de pre-arco, andesitas con características E-MORB y OIB y, por último, materiales de arco típicos (cf. Lidiak et al., 2011).

De manera similar, las exploraciones submarinas recientes realizadas en la zona de pre-arco del arco de Izu-Bonin-Marianas han permitido descubrir que en áreas extensas de dicho entorno tectónico afloran los basaltos toleíticos de tipo MORB. Estos "basaltos de pre-arco" (fore-arc basalt, FAB) tienen patrones de elementos traza semejantes a los de los basaltos de tipo MORB y a los de la mayoría de las lavas de retroarco de Izu-Bonin-Marianas. El origen más probable de las lavas FAB, que fueron las primeras en extruir cuando la Placa del Pacífico comenzó a hundirse por debajo de la Placa Filipina, se relacionaría con la descompresión del manto durante la extensión de la fosa adyacente, con poca o ninguna transferencia de masas desde la placa subducida (ej., Reagan et al., 2010; Gurnis et al., 2012).

Los basaltos de tipo FAB se caracterizan por patrones de distribución de elementos traza equivalentes a los de los MORB, aunque las relaciones Ti/V y Yb/V son más bajas en los FAB, lo que refleja un fuerte empobrecimiento anterior de su fuente mantélica en comparación con la fuente de los basaltos de dorsales oceánicas y cuencas de retroarco (ej., Reagan et al., 2010). Las características geoquímicas de los FAB también

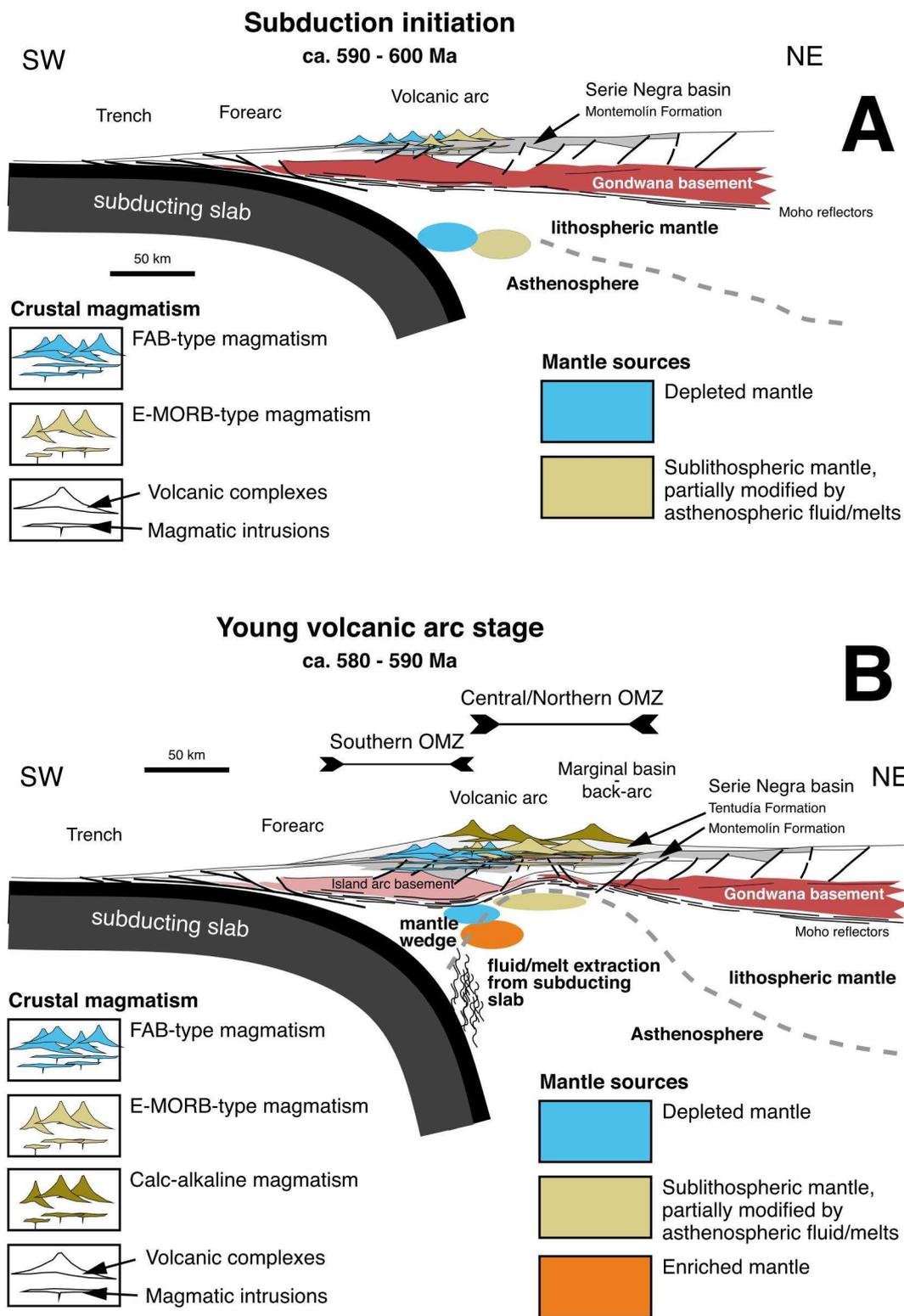
indican que su fuente mantélica experimentó una fugacidad de oxígeno sensiblemente superior en comparación con la fuente de los basaltos de dorsales medio-oceánicas y cuencas de retro-arco (Gurnis et al., 2012). En el caso estudiado, las anfibolitas del Grupo #1 de la Serie Negra (caracterizadas por su afinidad N-MORB) comparten características con los FAB, tal y como lo muestran sus relaciones Ti/V y Yb/V más bajas que las de los N-MORB (ej., Wilson, 1989, Tabla A9 en el Anexo). Además, las concentraciones de K, Rb, U y de otros elementos potencialmente solubles en fluidos son muy variables en los FAB, de modo que las relaciones de estos elementos con las LREE (por ejemplo, Rb/La, U/La) van desde las de tipo MORB a las de tipo arco (Reagan et al., 2010). En consonancia, las anfibolitas del Grupo #1 muestran amplios rangos en estas relaciones (Tabla A9 en el Anexo), lo que apoya aún más su afinidad FAB.

Una cuestión importante relacionada con lo anterior se refiere a la polaridad de la subducción. La mayoría de los estudios previos o bien sugerían la presencia de una de subducción con buzamiento hacia el sur (bajo Gondwana) durante el Ediacárico-Cámbrico inferior (ej., Sánchez Carretero et al., 1989), o no indicaban un sentido claro de la subducción (ej., Murphy et al., 2001). La polaridad propuesta por Sánchez Carretero et al. (1989) se dedujo de la variación de K en las rocas magmáticas calcoalcalinas de las formaciones Malcocinado y Bodonal-Cala transversalmente a la ZOM. Sin embargo, como se ha señalado anteriormente (véase la sección IV.3), la edad del complejo de Bodonal-Cala (Cámbrico, ca. 515 Ma; Ordóñez-Casado, 1998) no permite correlacionarla con el magmatismo Ediacárico tardío, ya que no son coetáneas e incluso ambas formaciones volcánicas calco-alcalinas podrían representar ambientes geodinámicos diferentes. La distribución espacial de las anfibolitas de la Serie Negra observada en este estudio sugiere un buzamiento hacia el "norte" de la zona de subducción (en coordenadas actuales) ya que las anfibolitas tipo FAB (Grupo #1) aparecen localizadas en las zonas central y meridional de la ZOM, mientras que las de tipo calco-alcalino (Grupo #3) aparecen únicamente en las áreas septentrionales (Figura IV.12). La existencia de un magmatismo calcoalcalino de arco datado en ca. 575 Ma a lo largo del norte de la ZOM (Bandrés et al., 2004.) junto con el hecho de que las unidades adyacentes de la Zona Centro-Ibérica situadas hacia al norte de ese sector presentan series sedimentarias típicas de cuencas de retroarco (ej., Santamaría, 1995; Apalategui et al., 2012) apoyarían también un sentido de subducción hacia el norte asociado al cierre de un dominio oceánico (s.l.) durante el Ediacárico terminal. El tipo de metasedimentos en los que se intercalan las anfibolitas de la Serie Negra (formación de Montemolín) indica que la ubicación de este arco emergente no debería haber estado muy lejos del margen de Gondwana. En la Figura IV.13 se presenta un modelo geodinámico esquemático con que integra todas estas inferencias desde el inicio de la subducción Ediacárica hasta las etapas iniciales de formación del arco volcánico asociado.

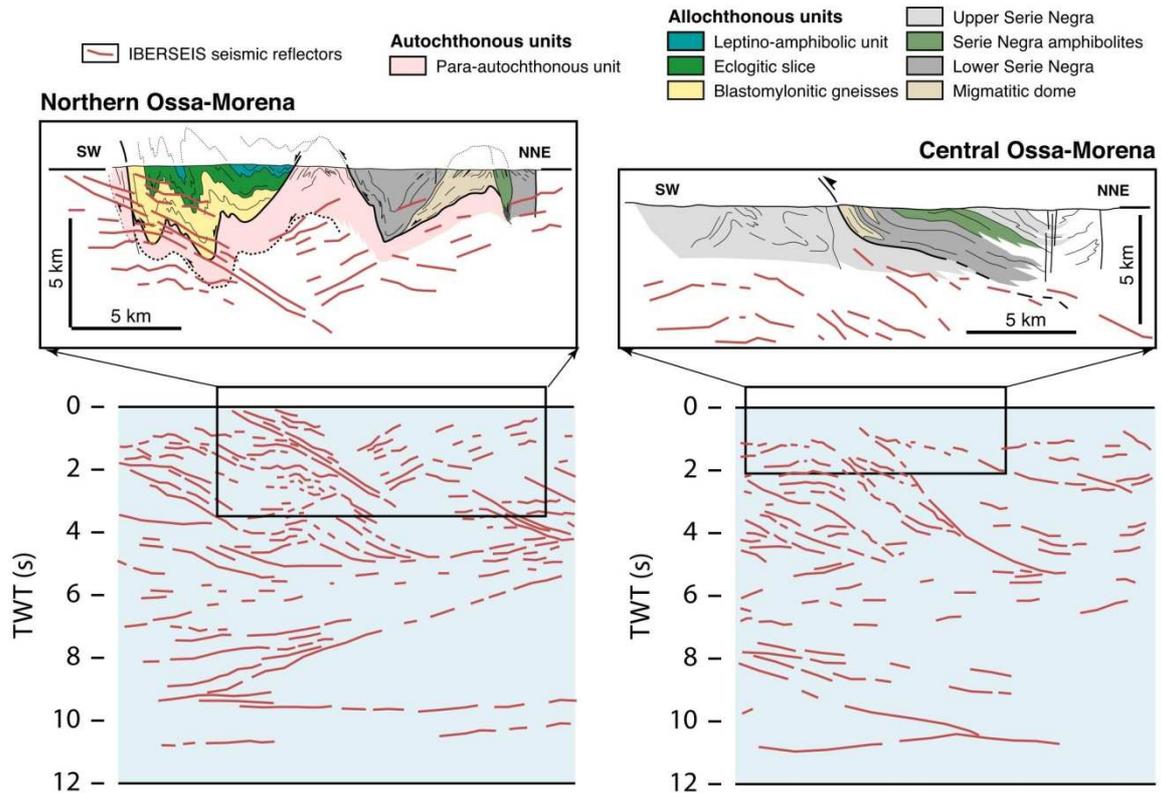
El ambiente geodinámico propuesto debería ser compatible con las características tectónicas fundamentales que resultaron de la evolución durante y después de la subducción. Estas características se conservan en la contrastada organización estructural y metamórfica de los segmentos septentrional, central y meridional de la ZOM reconocibles a partir de los datos geológicos de superficie (tal como se ha expuesto en secciones anteriores) y en la estructura actual de la corteza media e inferior, así como de los segmentos del manto subcontinental registrada por los experimentos de sismica de reflexión profunda (ej., el perfil sísmico IBERSEIS; Simancas et al., 2003).

En la Figura IV.14 se presentan dos cortes geológicos transversales de los sectores representativos del norte y centro de la ZOM situados a lo largo o cerca de los del perfil sísmico IBERSEIS. La figura pone de manifiesto que varios reflectores de la corteza media son compatibles (o están conectados) con contactos tectónicos con buzamientos al norte (cabalgamientos dúctiles principales). Los reflectores con buzamiento local al sur también se pueden trazar como flancos buzantes al sur de los contactos principales antes mencionados (doblados por

pliegues verticales). Los reflectores más destacados con buzamiento al norte y los cabalgamientos dúctiles (para los que se ha argumentado más arriba una probable edad Cadomiense) estarían orientados de forma sintética con respecto a un canal de subducción buzante al norte, situado probablemente al sur de la actual región central de la Zona de Ossa-Morena. En ese contexto, el régimen metamórfico de alta presión registrado por las metabasitas del área septentrional de la ZOM podría representar el resultado de la subducción parcial (subcabalgamiento) del segmento de arco meridional y su suturación con los fragmentos adyacentes del margen continental adelgazado de Gondwana.



**Figura IV.13.** Modelos geodinámicos esquemáticos para las etapas: (A) de inicio de la subducción ediacárica, y (B) de inicio del arco volcánico de la Zona de Ossa-Morena (OMZ). Véase el texto para más detalles.



**Figura IV.14.** Segmentos seleccionados del perfil sísmico de reflexión profunda IBERSEIS (Simancas et al. 2003) a su paso por el corredor blastomilonítico y la zona de cizalla de Coimbra-Córdoba (abajo a la izquierda) y por el antiforme de Monesterio (abajo a la derecha). Las líneas rojas son reflectores corticales dibujados por los citados autores. La escala vertical en "TWT(s)" corresponde a tiempos de viaje de ida y vuelta de las ondas sísmicas, medidos en segundos. En los recuadros rectangulares agrandados en la parte superior de la figura se han superpuesto dos cortes geológicos de los sectores pertinentes del perfil (previamente presentados en las figuras IV.2, IV.3 y IV.4) con el fin de mostrar la concordancia entre las estructuras sísmicas y geológicas interpretadas. Nótese que los cortes se dibujan con escalas equivalentes de longitud horizontal y vertical (en km), mientras que la escala vertical de los perfiles sísmicos no corresponde a una longitud sino a tiempos dobles (aunque ambos pueden ser relacionados de forma aproximada). Véase el texto para más detalles.

## ***IV.6. Conclusiones***

Los estudios geoquímicos previos de diversos afloramientos de materiales Ediacáricos de la Zona de Ossa-Morena habían sugerido la existencia de un magmatismo calcoalcalino generalizado con características de arco y presencia de diferentes tipos de rocas metamórficas asociadas. El estudio aquí presentado de la geoquímica de las metabasitas de edad Neoproterozoico (Ediacárico tardío) de la Serie Negra y de otras rocas correlacionables o relacionadas con ella permite modificar significativamente dicho modelo. En primer lugar, permite distinguir tres tipos de metabasitas que exhiben afinidades N-, E-MORB y características de arco volcánico. Los tres se pueden encontrar actualmente en arcos de islas jóvenes, sobre todo en las zonas de pro-arco afectadas por una extensión rápida tras el inicio de subducción. Los resultados obtenidos complementan y refuerzan otras hipótesis previas en el sentido de que en la génesis de los protolitos máficos de las metabasitas estudiadas está fuera de discusión la intervención de procesos de subducción. Los nuevos resultados permiten además establecer de una forma más satisfactoria la polaridad de la subducción y delinear la disposición paleogeográfica de los dominios tectónicos asociados, especialmente de las regiones de fosa, arco magmático y cuenca de retroarco. En efecto, los nuevos datos geoquímicos permiten reconocer una zonación petrológica congruente con una única superficie de subducción con buzamiento hacia el norte situada al sur de la actual Zona de Ossa-Morena. Las unidades encajantes de las metabasitas representarían segmentos de corteza media y superior (continental) de pre-arco en un margen convergente. Sobre este basamento, se habría desarrollado entre el Ediacárico tardío y el Cámbrico temprano un arco volcánico del cual se han conservado restos en varias áreas del centro y norte de la Zona de Ossa-Morena, en las cuales no han sufrido transformaciones importantes durante la reactivación orogénica posterior (Varisca).

---

---

*Bibliografía*

---

---

## Bibliografía

- Ábalos, B., 1990. Cinemática y Mecanismos de la deformación en régimen de transpresión - evolución estructural y metamórfica de la Zona de Cizalla Dúctil de Badajoz-Córdoba. Tesis Doctoral, Univ. País Vasco, 430p.
- Ábalos, B., Gil-Ibarguchi, J.I., Eguíluz, L., 1991a. Structural and metamorphic evolution of the Almadén de la Plata Core (Seville, Spain) in relation to syn-metamorphic shear between the Ossa-Morena and South-Portuguese zones of the Iberian Variscan Fold Belt. *Tectonophysics*, 191, 365-387. doi:10.1016/0040-1951(91)90068-4.
- Ábalos, B., Gil-Ibarguchi, J.I., Eguíluz, L., 1991b. Cadomian Subduction/Collision and Variscan Transpression the Badajoz-Córdoba Shear Belt (SW Spain). *Tectonophysics*, 199, 51-72. doi:10.1016/0040-1951(91)90118-C.
- Ábalos, B., 1992. Variscan shear-zone deformation of late Precambrian basement in SW Iberia, implications for circum-Atlantic pre-Mesozoic tectonics. *Journal of Structural Geology*, 14, 807-823, doi: 10.1016/0191-8141(92)90042-U.
- Ábalos, B., Eguíluz, L., 1992. Structural Geology of the Mina Afortunada-gneiss Dome (Badajoz-Córdoba Shear Zone, SW Spain). *Annales Tectonicæ*, 6, 95-110.
- Ábalos B., Gil-Ibarguchi, J.I., Eguíluz, L., 1993. Reply to: "Cadomian Subduction/Collision and Variscan Transpression in the Badajoz-Córdoba Shear Belt (SW Spain): a discussion on the age of the main tectonometamorphic event". *Tectonophysics*, 217, 347-353. doi:10.1016/0040-1951(93)90016-D.
- Ábalos, B., Díaz-Cusí, J., 1995. Correlation between seismic anisotropy and major geological structures in SW Iberia: a case study on continental lithosphere deformation. *Tectonics*, 14, 1021-1040. doi: 10.1029/95TC01204.
- Abbey, S., 1996. Application of the five-mode method to three GIT-IWG rock reference samples. *Geostandards Newsletter*, 20 (1), 29-40.
- Albarède, F., 1996. High-resolution geochemical stratigraphy of Mauna Kea flows from the Hawaii Scientific Drilling Project core. *Journal of Geophysical Research*, 101, 11841-11853.
- Albarède, F., Télouk, P., Blichert-Toft, J., Boyet, M., Agranier, A., Nelson, B., 2004. Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochim Acta*, 68, 2725-2744.
- Alía, M., 1963. Rasgos estructurales de la Baja Extremadura. *Boletín Real Sociedad Español Historia Natural*, 61, 247-262.
- Allen, L.A., Leach, J.J., and Houk, R.S., 1997. Spatial location of the space charge effect in individual ion clouds using monodisperse dried microparticulate injection with a twin quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer. *Analytical Chemistry*, 69, 2384-2391.
- Alves, L.C., Wiederin, D.R., Houk, R.S., 1992. Reduction of Polyatomic Ion Interferences in ICP-MS by Cryogenic Desolvation. *Analytical Chemistry*, 64, 1164-1169.
- Ames, L. Walsh, P.N., and White, D., 1967. Rare Earths. IV – Dissociation energies of the gaseous monoxides of the Rare Earths. *The Journal of Physical Chemistry*, 71, (8), 2707-2718.
- Andrén, H., Rodushkin, I., Stenberg, A., Malinovsky, D., and Bexter, D., 2004. Sources of mass bias and isotope ratio variation in multi-collector ICP-MS: optimization of instrumental parameters based on experimental observations. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19, 1217-1224.
- Apalategui, O., Pérez-Lorente, F., 1983. Nuevos datos en el borde meridional de la Zona Centro-Ibérica-el Dominio Obejo-Valsequillo-Puebla de la Reina. *Studia Geologica Salmanticensia*, 18, 193-200.
- Apalategui, O., Carracedo, M., Eguíluz, L., Gil-Ibarguchi, J.I., Jensen, S., Martínez-Torres L.M., Palacios, T., Sarrionandia, F. 2012. Mapa geológico de síntesis de Extremadura (escala 1:250.000). *Geo-Temas*, 13, 171 (ISSN 1576-5172).
- Appel, P.W.U., Polat, A., Frei, R., 2009. Dacitic ocelli in mafic lavas, 3.8-3.7 Ga Isua greenstone belt, West Greenland: Geochemical evidence for partial melting of oceanic crust and magma mixing. *Chemical Geology* 258, 105-124.

- Ayalew, D., Gibson, S.A., 2009. Head-to-tail transition of the Afar mantle plume: Geochemical evidence from a Miocene bimodal basalt-rhyolite succession in the Ethiopian Large Igneous Province. *Lithos*, 112, 461-476.
- Azor, A., González-Lodeiro, F., Simancas, F., 1994. Tectonic evolution of the boundary between the Central Iberian and Ossa-Morena zones (Variscan belt, southwest Spain). *Tectonics*, 13, 45-61.
- Balaram, V., Rao, T.G., 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.
- Bandrés, A., Eguíluz, L., Gil-Ibarguchi, J.I., Palacios, T., 2002. Geodynamic evolution of a Cadomian arc region: the northern Ossa-Morena zone, Iberian massif. *Tectonophysics*, 352, 105-120.
- Bandrés, A., Eguíluz, L., Pin, C., Paquette, J.L., Ordóñez, B., Le Fèvre, B., Ortega, L.A., Gil-Ibarguchi, J.I., 2004. The northern Ossa-Morena Cadomian batholith (Iberian Massif): magmatic arc origin and early evolution. *International Journal of Earth Sciences (Geologische Rundschau)*, 93, 860-885. doi: 10.1007/s00531-004-0423-6.
- Baranov, B.V., Werner, R., Hoernle, K.A., Tsoy, I.B., Van den Bogaard, P., Tararin, I.A., 2002. Evidence for compressionally induced high subsidence rates in the Kurile Basin (Okhotsk Sea). *Tectonophysics*, 350, 63-97.
- Barker, A.K., Coogan, L.A., Gillis, K.M., Weis, D., 2008. Strontium isotope constraints on fluid flow in the sheeted dike complex of fast spreading crust: Pervasive fluid flow at Pito Deep. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 9 (6). Q06010 doi:10.1029/2007GC00190
- Bayon, G., Burton, K.W., Soulet, G., Vigier, N., Dennielou, B., Etoubleau, J., Ponzevera, E., German, C.R., Nesbitt, R.W., 2009. Hf and Nd isotopes in marine sediments: Constraints on global silicate weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, 277, 318-326.
- Becker, E.W., Bier, K., Bier, W., Schütte, R., and Seidel, D., 1967. Separation of the isotopes of uranium by the separation nozzle process. *Angewandte Chemie International Edition*, 6, 507-518.
- Bédard, L.P., Barnes, S.J., 2002. A comparison of N-type semi-planar and coaxial INAA detectors for 33 geochemical reference samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 254 (3), 485-497.
- Bellon, H., Blanchère, H., Crousilles, M., Deloche, C., Dlixsaut, C., Hertrich, B., Prost-Dame, V., Rossi, Ph., Simon, D., Tamain, G., 1979. Radiochronologie, évolution tectono-magmatique et implications métallogéniques dans les cadomo-variscides du Sud-Est Hespérique. *Bulletin Société Géologique of France*, 21, 113-120.
- Beres, S., Dionn, L., Neubauer, K., Green, D., 2004. Geological Analyses with the ELAN DRC II. Application Note Perkin ElmerSCIEX instruments. <http://www.perkinelmer.com>.
- Beres, S., Dionne, L., Nebauer, K., Thomas, T., 2005. Reducing the impact of spectral interferences on the determination of precious Geological analyses with the Elan DRC II PerkinElmerSCIEX. <http://www.perkinelmer.com>.
- Bizimis, M., Sen, G., Salters, V.J.M., 2003. Hf-Nd isotope decoupling in the oceanic lithosphere: constraints from spinel peridotites from Oahu, Hawaii. *Earth and Planetary Science Letters*, 217, 43-58.
- Blatrix, P., Burg, J.P., 1981.  $^{40}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}$  Dates from Sierra Morena (Southern Spain) - variscan metamorphism and Cadomian orogeny. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 10, 470-478.
- Bolge, L.L., Carr, M.J., Feigenson, M.D., Alvarado, G.E., 2006. Geochemical stratigraphy and magmatic evolution at Arenal Volcano, Costa Rica. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 157, 34-48.
- Bouman, C., Elliot, T., Vroon, P.Z., 2004. Lithium inputs to subduction zones. *Chemical Geology*, 212, 59-79.
- Bradshaw, N., Hall, E.F.H., Sanderson, N.E., 1989. Inductively coupled plasma as an ion source for high-resolution mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 4, 801-803.
- Brenner, I.B., Vats, S., Zander, A.T., 1999. A new CCD axially viewed ICP atomic emission spectrometer for simultaneous multi-element geoanalysis. Determination of major and minor elements in silicate rocks. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 1231-1237.

- Campargue, R., 1970. Aerodynamic separation effect on gas and isotope mixtures induced by invasion of the free jet shock wave structure. *Journal of Chemical Physics*, 52, 1795-1802.
- Carvalhosa, B.A., 1965. Contribucao para o conhecimento geologico da regioao entre Portel y Ficalho (Alentejo). *Memória Serviço Geológico Portugal*, 11, 1-130.
- Chen, Y., Zhang, Y., Graham D., Su S., Deng, J., 2007. Geochemistry of Cenozoic basalts and mantle xenoliths in Northeast China. *Lithos*, 96, 108-126.
- Chichorro, M., Pereira, M.F., Díaz-Azpíroz, M., Williams, I.S., Fernández, C., Pin, Ch., Silva, J.B., 2008. Cambrian ensialic rift-related magmatism in the Ossa-Morena Zone (Évora-Aracena metamorphic belt, SW Iberian Massif)- Sm-Nd isotopes and SHRIMP zircon U-Th-Pb geochronology. *Tectonophysics*, 461, 91-113. doi: 10.1016/j.tecto.2008.01.008.
- Coedo, A.G., Dorado, T., 1995. Evaluation of the Analytical Performance of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Simultaneous Determination of Major and Minor Elements in Basic Slags. *Mikrochimica Acta*, 118, 75-84.
- Crespo-Blanc, A., Orozco, M., 1988. The Southern Iberian Shear Zone: a major boundary in the Hercynian folded belt. *Tectonophysics*, 148, 221-227.
- Crock, J.G., Lichte, F.E., Wildeman, T.R., 1984. The group separation of the rare earth elements and yttrium from geological materials by cation-exchange chromatography. *Chemical Geology*, 45, 149-163.
- Dallmeyer, R.D., Quesada, C., 1992. Cadomian vs. Variscan evolution of the Ossa-Morena Zone: field and  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  mineral age constraints. *Tectonophysics*, 216, 339-364.
- Dampare, S.B., Shibata, T., Asiedu, D.K., Osa, S., Banoeng-Yakubo, B., 2008. Geochemistry of Paleoproterozoic metavolcanic rocks from the southern Ashanti volcanic belt, Ghana: Petrogenetic and tectonic setting implications. *Precambrian Research*, 162, 403-423.
- Date, A.R., Stuart, M.E., 1988. Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry to the Simultaneous Determination of Chlorine, Bromine and Iodine in the National Bureau of Standards Standard Reference Material 1648 Urban Particulate. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 3, 659-665.
- Date, A.R., Jarvis, K.E., 1989. Application of ICP-MS in the Earth Sciences; in: A.R. Date, A.L. Gray Eds., *Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Blackie, Glasgow, 1989, p. 43.
- DePaolo, D.J., Wasserburg, G.J., 1976. Nd isotopic variations and petrogenetic models. *Geophysical Research Letters*, 3, 5, 249-52.
- Dickin, A.P., 2005. *Radiogenic Isotope Geology*, 2nd Ed., Cambridge University Press, 512 pp.
- Donnelly, K.E., Goldstein, S.L., Langmuir, C.H., Spiegelman, M., 2004. Origin of enriched ocean ridge basalts and implications for mantle dynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, 226, 347-366.
- Douglas, D.J., Houk, R.S., 1985. Inductively-coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Progress in Analytical Atomic Spectroscopy*, 8, 1-18.
- Dubois, J.C., Retali, G., Cesario, J., 1992. Isotopic analysis of rare earth elements by total vaporization of samples in thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 120, 163-177.
- Dulski, P., 2001. Reference Materials for Geochemical Studies: New analytical data by ICP-MS and critical discussion of reference values. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 25 (1), 87-125.
- Eggins, S.M., Woodhead, J.D., Kinsley, L.P.J., Mortimer, G.E., Sylvester, P., McCulloch, M.T., Hergt, J.M., Handler, M.R., 1997. A simple method for the precise determination of more than 40 trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardisation. *Chemical Geology*, 134, 311-326.
- Eguíluz, L., 1988. *Petrogénesis de rocas ígneas y metamórficas en el Anticlinorio Burguillos-Monesterio, Macizo Ibérico Meridional*. Tesis Doctoral, Univ. del País Vasco, 694p.

- Eguíluz, L., Abalos, B., Ortega-Cuesta, L.A. 1990. Anfibolitas proterozoicas del sector central de la Zona de Ossa-Morena- geoquímica e implicaciones geodinámicas. Cuadernos Laboratorio Geológico Laxe ,15, 119-131.
- Eguíluz, L., Ábalos, B., 1992. Tectonic setting of Cadomian low-pressure metamorphism in the central Ossa-Morena Zone (Iberian Massif, SW Spain). *Precambrian Research*, 56, 113-137.
- Eguiluz, L., Apraiz, A., Martínez-Torres, L.M., Palacios, T., 1997. Estructura del sector de Zafra: implicaciones en la subdivisión de las unidades cámbricas en la Zona Ossa-Morena (ZOM). *Geogaceta*, 22, 59-62.
- Eguíluz, L., Apraiz, A., Ábalos, B., 1999. Structure of the Castillo granite (SW Spain): Variscan deformation of a late-Cadomian pluton. *Tectonics*,18,1041-1063.
- Eguíluz, L., Gil-Ibarguchi. J.I., Ábalos, B., Apráiz, A., 2000. Superposed Hercynian and Cadomian orogenic cycles in the Ossa-Morena zone and related areas of the Iberian Massif. *Bulletin of the Geological Society of America*, 112. 1398-1413.
- El Maghraoui, M., Joron, J.L., Etoubleau, J., Cambon, P., Treuil, M., 1999. Determination of forty four major and trace elements in GPMA magmatic rock reference materials using X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and instrumental neutron activation analysis (INAA). *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 23 (1), 59-68.
- Elliot, S., 1997. Drift correction techniques for the analysis of geochemical samples with high dissolved solids content by ICP-MS. <http://www.varian.com>.
- Etxebarria, M., Chalot-Prat, F., Apraiz, A., Eguíluz, L., 2006. Birth of a volcanic passive margin in Cambrian time: rift paleogeography of the Ossa-Morena Zone, SW Spain. *Precambrian Research* 147, 366-386.doi: 10.1016/j.precamres.2006.01.022.
- Falloon, T. J., Danyushevsky, L. V., Crawford, T. J., Maas, R., Woodhead, J. D., Eggins, S. M., Bloomer, S. H., Wright, D. J., Zlobin, S. K., Stacey, A., R. 2007. Multiple mantle plume components involved in the petrogenesis of subduction-related lavas from the northern termination of the Tonga Arc and northern Lau Basin: Evidence from the geochemistry of arc and backarc submarine volcanic. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 8, doi:10.1029/2007GC001619,
- Faure, G., 1986. *Principles of Isotope Geology*. John Wiley and Sons (Eds), New York, 589 pp.
- Faure, G., Mensing, T.M., 2004. *Isotopes: Principles and Applications*, 3rd Ed., Wiley, 928 pp.
- Felton, M.J. 2003. Plasma opens new doors in isotope ratio MS. The development of multiple-collector inductively coupled plasma systems allows previously difficult stable isotope studies of transition metals. *Analytical Chemistry*, 75 (5), 119A-123A.
- Fisher, C.M., McFarlane, C.R.M., Hanchar, J.M., Schmitz, M.D., Sylvester, P.J., Lam, R., Longrich, H.P., 2011. Sm–Nd isotope systematics by laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry: Methods and potential natural and synthetic reference materials. *Chemical Geology*, 284, 1-20.
- Foster, G.L., Vance, D., 2006. In situ Nd isotopic analysis of geological materials by laser ablation MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21, 288-96.
- Garbe-Schönberg, C.D., 1993. Simultaneous determination of thirty-seven trace elements in twenty-eight international rock standards by ICP-MS. *Geostandards Newsletter*, 17 (1). 81-97.
- García de Madinabeitia, S., 2004. Implementación y aplicación de los análisis isotópicos de Pb al estudio de las mineralizaciones y la geocronología del área Los Pedroches-Alcudia (zona centro-ibérica). Serie tesis doctorales UPV/EHU. 217 pp.
- García de Madinabeitia, S., Sánchez-Lorda, M.E., Gil-Ibarguchi, J.I., 2008. Simultaneous determination of major to ultratrace elements in geological samples by fusion-dissolution and inductively coupled plasma mass spectrometry techniques. *Analytic Achimica Acta*, 625, 117-130.
- Geldmacher, J., Hoernle, K.A., Van den Bogaard, P., Hauff, F., Klügel, A., 2008. Age and geochemistry of the Central American Forearc Basement (DSDP Leg 67 and 84): Insights into Mesozoic Arc Volcanism and Seamount Accretion on the Fringe of the Caribbean LIP. *Journal of Petrology*, 49 (10), 1781-1815.

- Gillson, G.R., Douglas, D.J., Fulford, J. E., Halligan, K.W., Tanner, S.D., 1988. Non-spectroscopic Inter-element Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). *Analytical Chemistry*, 60, 14, 1472-1474.
- Gómez-Pugnaire, M.T., Azor, A., Fernández-Soler, J.M., López-Sánchez Vizcaíno, V., 2003. The amphibolites from the Ossa-Morena/Central Iberian Variscan suture (Southwestern Iberian Massif): geochemistry and tectonic interpretation. *Lithos*, 68, 23-42.
- Gómez-Tuena, A., LaGatta, A. B., Langmuir, C.H., Goldstein, S.L., Ortega-Gutiérrez, F., Carrasco-Núñez, G., 2003. Temporal control of subduction magmatism in the eastern Trans-Mexican Volcanic Belt: Mantle sources, slab contributions, and crustal contamination. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4 (8), doi:10.1029/2003GC000524.
- Goss, A.R., Kay, S.M., 2009. Extreme high field strength elements (HFSE) depletion and near-chondritic Nb/Ta ratios in Central Andean adakite-like lavas (~28°S, ~68°W). *Earth and Planetary Science Letters*, 279, 97-109.
- Govindaraju, K., 1994. 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards Newsletter*, 18, 1-158.
- Govindaraju, K., 1995. 1995 Working values with confidence limits for twenty-six CRPG, ANRT and IWG-GIT. *Geostandards Newsletter*, 19, 1-32.
- Gray, A.L., 1974. A plasma source for mass analysis. *Proceedings of the Society for Analytical Chemistry*, 11, 182-183
- Gray, A.L., 1975. Plasma sampling mass spectrometry for trace analysis of solutions. *Analytical Chemistry*, 47, 600-601.
- Gurnis, M., Turner, M., Zahirovic, S., DiCapria, L., Spasojevic, S., Müller, R.D., Boyden, J., Seton, M., ManeaDan, V.C., Bower, J., 2012. Plate tectonic reconstructions with continuously closing plates. *Computers & Geosciences*, 38, 35-42.
- Haase, O., Devey, C.W., Wieneke, M., 2003. Magmatic processes and mantle heterogeneity beneath the slow-spreading northern Kolbeinsey Ridge segment, North Atlantic. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 144, 428-448.
- Hall, G.E.M., Plant, J.A., 1992. Analytical errors in the determination of high field strength elements and their implications in tectonic interpretation studies. *Chemical Geology*, 95, 141-156.
- Halliday, A.N., Lee, D.C., Christensen, J.N., Walder, A.J., Freeman, P.A., Jones, C.E., Hall, C.M., Yi, W., Teagle, D., 1995. Recent developments in inductively coupled plasma magnet sector multiple collector mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 146/147, 21-33.
- Hannigan, R.E., Basu, A.R., Teichmann, F., 2001. Mantle reservoir geochemistry from statistical analysis of ICP-MS trace element data of equatorial mid-Atlantic MORB glasses. *Chemical Geology*, 175, 397-428.
- Harvey, J., Baxter, E.F., 2009. An improved method for TIMS high precision neodymium isotope analysis of very small aliquots (1–10 ng). *Chemical Geology*, 258, 251-257.
- Heinonen, J.S., Luttinen, A.V., 2008. Jurassic dikes of Vestfjella, western Dronning Maud Land, Antarctica: Geochemical tracing of ferropicrite sources. *Lithos*, 105, 347-364.
- Hémond, C., Hofmann, A.W., Vlastélic, I., Nauret, F., 2006. Origin of MORB enrichment and relative trace element compatibilities along the Mid-Atlantic Ridge between 10° and 24°N. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 1-22. doi:10.1029/2006GC001317.
- Henderson, P., 1984. *Rare Earth Element geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 510 pp.
- Hernández-Enrile, J., 1971. Las rocas porfiroides del límite Cámbrico-Precámbrico del flanco meridional del anticlinal Olivenza- Monesterio (Badajoz). *Boletín Geológico Minero*, 82, 143-154.
- Heumann, K.G., 1988. Isotope dilution mass spectrometry. In: Adams, F., Gijbels, R., Van Grieken, R. (eds), *Inorganic mass spectrometry*. Wiley, New York, pp 301-376.
- Hirata, T., 1996. Lead isotopic analyses of NIST Standard Reference Materials using multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry coupled with modified external correction method for

mass discrimination effect. *Analyst* 121, 1407-1411.

- Hirata, T., 2002. In situ precise isotopic analysis of tungsten using laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS) with time resolved data acquisition. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17, 204-210.
- Hobbs, S.E., Olesik, J.W., 1997. The influence of incompletely desolvated droplets and vaporizing particles on chemical matrix effects in inductively coupled plasma spectrometry: time-gated optical emission and laser-induced fluorescence measurements. *Spectrochimica Acta*, 52B, 353-367.
- Hofmann, A.W., White, W.M., 1982. Mantle plumes from ancient oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 57, 421-436.
- Holm, P.M., Wilson, J.R., Christensen, B.P., Hansen, L., Hansen, S.L., Hein, K.M., Mortensen, A.K., Pedersen, R.B., Plesner, S., Runge, M.K., 2006. Sampling the Cape Verde mantle plume: evolution of melt compositions on Santo Antao, Cape Verde islands. *Journal of Petrology*, 47 (1), 145-189.
- Honda, M., Woodhead, J.D., 2005. A primordial solar-neon enriched component in the source of EM-I-type ocean island basalts from the Pitcairn Seamounts, Polynesia. *Earth and Planetary Science Letters*, 236, 597-612.
- Horwitz, E.P., Chiarizia, R., Dietz, M.L., 1992. A novel strontium-selective extraction chromatographic resin. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10, 313-336.
- Houk, R.S., Fassel, V.A., Flesch, G.D., Svec, H.J., Gray, A.L., Taylor, C.E., 1980. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. *Analytical Chemistry*, 52, 2283-2289.
- Houk, R.S., 1986. Mass spectrometry of Inductively Coupled Plasmas. *Analytical Chemistry*, 58, 97A-105A.
- Houk, R.S., Thompson, J.J., 1988. Inductively coupled plasma mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews*, 7, 425-461.
- Hu, Z., Gao S., 2008. Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update. *Chemical Geology* 253, 205-221.
- Huang, S., Frey, F.A. 2003. Trace element abundances of Mauna Kea basalt from phase 2 of the Hawaii Scientific Drilling Project: Petrogenetic implications of correlations with major element content and isotopic ratios. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4 (6), 1-43.
- Huang, F., Li, S., Dong, F., Li, Q., Chen, F., Wang, Y., Wei, Y., 2007. Recycling of deeply subducted continental crust in the Dabie Mountains, central China. *Lithos*, 96, 151-169.
- Ichiyama, Y., Ishiwatari, A., Koizumi, K., 2008. Petrogenesis of greenstones from the Mino-Tamba belt, SW Japan: Evidence for an accreted Permian oceanic plateau. *Lithos* 100, 127-146.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S., Ando, A., 1995. 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples "Igneous Rock Series". *Geostandards Newsletter*, 19 (2). 135-213.
- Ingamells, C.O., 1964. Rapid chemical analysis of silicate rocks. *Talanta*, 11, 665-666.
- Inza, A., 2010. Estudio de series temporales y composición química de material particulado atmosférico en distintas áreas del País Vasco. Serie tesis doctorales UPV/EHU. 286 pp.
- Ionov, D.A., Chazot, G., Chauvel, C., Merlet, C., Bodinier, J.L., 2006. Trace element distribution in peridotite xenoliths from Tok, SE Siberian craton: A record of pervasive, multi-stage metasomatism in shallow refractory mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 1231-1260.
- Isnard, H., Brennetot, R., Caussignac, C., Caussignac, N., Chartier, F., 2005. Investigations for determination of Gd and Sm isotopic compositions in spent nuclear fuels samples by MC ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 246, 66-73.
- Jacobsen, S.B., Wasserburg, G.J., 1980. Sm-Nd isotopic evolution of chondrite. *Earth and Planetary Science Letters*, 50, 139-155.
- Jarvis, K.E., 1990. A critical evaluation of two sample preparation techniques for low-level determination of some geologically incompatible elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Chemical*

- Geology, 83, 89-103.
- Jarvis, I., Jarvis, K.E. 1992. Plasma spectrometry in the earth sciences: techniques, applications and future trends. *Chemical Geology*, 95 1-33.
- Jarvis, K.E., Gray, A.L., Houk, S.R., 2003. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Viridian Publishing. 380 pp.
- Jensen, S., Palacios, T., Matí- Mus, M., 2010. Revised biochronology of the Lower Cambrian of the Central Iberian zone, southern Iberian massif, Spain. *Geological Magazine*, 147, 690–703. Doi:10.1017/S0016756809990677.
- Jiang, N., Liu, Y.S., Zhou, W., Yang, J., Zhang, S., 2007. Derivation of Mesozoic adakitic magmas from ancient lower crust in the North China craton. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71. 2591-2608.
- Jochum, K.P., Seufert, H.M., Thirlwall, M.F., 1990. Multi-element analysis of 15 international standard rocks by isotope-dilution spark source mass spectrometry. *Geostandards Newsletter*, 14 (3), 469-473.
- Jochum, K.P., Jenner, G., 1994. Trace element analysis of Geological Survey of Japan silicate reference materials: Comparison of SSMS with ICP-MS data and a critical discussion of compiled values. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 350, 310-318.
- Jochum, K.P., Nohl, U., Herwig, K., Lammel, E., Stoll, B., Hofmann, A.W., 2005. GeoReM: A new geochemical database for reference materials and isotopic standards. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29, 333-338.
- Jochum, K.P., Nehring, F., 2006. GeoReM preferred values (11/2006). GeoReM. <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de>.
- Jochum, K.P., Nehring, F., 2007. GeoReM preferred values (3/2007). GeoReM. <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de>.
- Jochum, K.P., Nohl, U., 2008. Reference materials in geochemistry and environmental research and the GeoReM database. *Chemical Geology*, 253, 50-53.
- John, T., Klemd, R., Gao, J., Garbe-Schönberg, C.D., 2008. Trace-element mobilization in slabs due to non steady-state fluid-rock interaction: Constraints from an eclogite-facies transport vein in blueschist (Tianshan, China). *Lithos*, 103, 1-24.
- Jorgensen, J.O., Holm, P.M., 2002. Temporal variation and carbonatite contamination in primitive ocean island volcanics from Sao Vicente, Cape Verde Islands. *Chemical Geology*, 192, 249-267.
- Julivert, M., Fontboté, J.M., Ribeiro, A., Nabais-Conde, L.E., 1974. Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares, 1:1000 000, IGME, Madrid, 113p.
- Jung, C., Jung, S., Hoffer, E., Berndt, J., 2006. Petrogenesis of Tertiary mafic alkaline magmas in the Hoheifel, Germany. *Journal of Petrology*, 47, 1637–1671.
- Kamber, B.S., Bolhar, R., Webb, G.E., 2004. Geochemistry of late Archaean stromatolites from Zimbabwe: evidence for microbial life in restricted epicontinental seas. *Precambrian Research* 132, 379-399.
- Kelley, K.A., Plank, T., Staudigel, H., Ludden, J.N., 2003. Composition of altered oceanic crust at ODP sites 801 and 1149. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4 (6), 8910, doi:10.1029/2002GC000435.
- Kleinhanns, I.C., Kreissig, K., Kamber, B.S., Meisel, T., Nägler, T.F., Kramers, J., 2002. Combined chemical separation of Lu, Hf, Sm, Nd and REEs from a single rock digest: Precise and accurate isotope determinations of Lu-Hf and Sm-Nd using multicollector-ICPMS. *Analytical Chemistry*, 74, 67-73.
- Koppelaar, D.W.; Eden, G.C., Barinaga, C.J., 2004. Collision and reaction cells in atomic mass spectrometry: development, status, and applications. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19, 561-570.
- Korotev, R.L., 1996. A Self-Consistent compilation of elemental concentration data for 93 geochemical reference samples. *Geostandards Newsletter*, 20 (2), 217-245.

- Lapen, T.J., Mahlen, N.J., Johnson, C.M., Beard, B.L., 2004. High precision Lu and Hf isotope analyses of both spiked and unspiked samples: A new approach. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5, Q01010, doi:10.1029/2003GC000582.
- Larsen, L.M., Pedersen, A.K., 2009. Petrology of the paleocene picrites and flood basalts on Disko and Nuussuaq, West Greenland. *Journal of Petrology*, 50 (9), 1667-1711.
- Lawrence, M.G., Greig, A., Collerson, K.D., Kamber, B.S., 2006. Direct quantification of rare earth element concentrations in natural waters by ICP-MS. *Applied Geochemistry*, 21, 839-848.
- Le Fèvre, B., 2002. Développements chimiques et instrumentaux en géochimie, en vue des analyses isotopiques Lu-Hf et Sm-Nd. Application à la géochronologie des roches métamorphiques de haute pression. PhD Thesis, Univ. Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 253 pp. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00003563/en/>
- Le Fèvre, B., Pin, C., 2002. Determination of Zr, Hf, Th and U by isotope dilution and inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry after concomitant separation using extraction chromatography. *Geostandards Newsletter* 26, 2, 161-170.
- Li, X.H., Li, Z.X., Wingate, M.T.D., Chung, S.L., Liu, Y., Lin, G.C., Li, W.X., 2006. Geochemistry of the 755 Ma Mundine Well dyke swarm, northwestern Australia: Part of a Neoproterozoic mantle superplume beneath Rodinia?. *Precambrian Research*, 146, 1-15.
- Liang, Q., Grégoire, D.C., 2000. Determination of trace elements in twenty six chinese geochemistry reference materials by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 24 (1), 51-63.
- Lichte, F.E., Meier, A.L., Crock, J.G., 1987. Determination of the rare-earth elements in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 59, 1150-1157.
- Lidiak, E.G., Jolly, W.T., Dickin, A.P., 2011. Pre-arc basement complex and overlying early island arc strata, Southwestern Puerto Rico: overview, geologic evolution, and revised data bases. *Geologica Acta*, 9, 273-287.
- Liñán, E., Palacios, T., Perejón, A., 1984. Precambrian-Cambrian boundary and correlation from southwestern and central parts of Spain. *Geological Magazine*, 12, 221-228.
- Liñán, E., Perejón, A., Sdzuy, K., 1993. The Lower-Middle Cambrian stages and stratotypes from the Iberian Peninsula: a revision. *Geological Magazine*, 130, 817-833.
- Liñán, E., Gozalo, R., Palacios, T., Gámez-Vintaned, J.A., Ugidos, J.M., Mayoral, E., 2002. Cambrian. In: Gibbons W, Moreno T (Eds.) *The Geology of Spain*. The Geological Society, London, pp 17-29.
- Linnemann, U., Pereira, M.F., Jeffries, T.E., Drost, K., Gerdes, A., 2008. The Cadomian Orogeny and the opening of the Rheic Ocean: the diachrony of geotectonic processes constrained by LA-ICP-MS U-Pb zircon dating Ossa-Morena and Saxo-Thuringian Zones, Iberian and Bohemian Massifs). *Tectonophysics*, 461, 21-43 doi: 10.1016/j.tecto.2008.05.002.
- Liu, Y.S., Gao, S., Jin, S.Y., Hu, S., Sun, M., Zhao, Z.B., Feng, J.L., 2001. Geochemistry of lower crustal xenoliths from Neogene Hannuoba basalt, north China craton: implications for petrogenesis and lower crustal composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (15), 2589-2604.
- Liu, Y.S., Zong, K., Kelemen, P.B., Gao, S., 2008. Geochemistry and magmatic history of eclogites and ultramafic rocks from the Chinese continental scientific drill hole: Subduction and ultrahigh-pressure metamorphism of lower crustal cumulates. *Chemical Geology*, 247, 133-153.
- Longerich, H.P., Jenner, G.A., Freyer, B.J., Jackson, S.E., 1990. Inductively coupled plasma-mass spectrometric analysis of geological samples: A critical evaluation based on case studies. *Chemical Geology*, 83, 105-118.
- Longerich, H.P., 1993. Determination of  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  isotope ratios in geological materials using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). In : *Geoanalysis 90. An international symposium on the analysis of geological materials*. Geological Survey of Canada, 111-116.
- López-Guijarro, R., Armendáriz, M., Quesada, C., Fernández-Suárez, J., Murphy, J.B., Pin, Ch., Bellido, F., 2008. Ediacaran-Paleozoic tectonic evolution of the Ossa-Morena and Central Iberian zones (SW Iberia) as revealed by Sm-Nd isotope systematics. *Tectonophysics*, 461, 202-214. doi:

10.1016/j.tecto.2008.06.006.

- López-Sánchez\_Vizcaíno, V., Gómez Pugnare MT, Azor A, Fernández Soler JM 2003. Phase diagram sections applied to amphibolites: a case study from the Ossa-Morena/Central Iberian Variscan suture (Southwestern Iberian Massif). *Lithos* 68, 1-21.
- Lu, Y., Makishima, A., Nakamura, E., 2007. Purification of Hf in silicate materials using extraction chromatographic resin, and its application to precise determination of  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  by MC-ICP-MS with  $^{179}\text{Hf}$  spike. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22, 69-76.
- Lugmair, G.W., Marti, K., 1978. Lunar Initial  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ : Differential evolution of the lunar crust and mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 39, 349-357.
- Magna, T., Wiechert, U., Grove, T.L., Halliday, A.N., 2006. Lithium isotope fractionation in the southern Cascadia subduction zone. *Earth and Planetary Science Letters*, 250, 428-443.
- Makishima, A., Nakamura, E., 1997. Suppression of matrix effects in ICP-MS by high power operation of ICP: Application to precise determination of Rb, Sr, Y, Cs, Ba, REE, Pb, Th and U at  $\text{ng g}^{-1}$  levels in milligram silicate samples. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 21 (2), 307-319.
- Makishima, A., Nakamura, E., 2006. Determination of major, minor and trace elements in silicate samples by ICP-QMS and ICP-SFMS applying isotope dilution-internal standardisation (ID-IS) and multi-stage internal standardization. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 30 (3), 245-271.
- Makishima, A., Nath, B.N., Nakamura, E., 2008. New sequential separation procedure for Sr, Nd and Pb isotope ratio measurement in geological material using MC-ICP-MS and TIMS. *Geochemical Journal*, 42, 237-246.
- Manikyamba, C., Kerrich, R., 2006. Geochemistry of black shales from the Neoproterozoic Sandur Superterrane, India: First cycle volcanogenic sedimentary rocks in an intraoceanic arc-trench complex. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4663-4679.
- Maréchal, C.N., Télouk, P., Albarède, F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 156, 251-273.
- Maréchal, C.N., Nicolas, E., Douchet, C., Albarède, F., 2000. Abundance of zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 1(5), 1015, doi:10.1029/1999GC000029
- Mattison, J.M., 1972. Preparation of hydrofluoric, hydrochloric and nitric at ultralow lead levels. *Analytical Chemistry*, 44, 1715-1716.
- McFarlane, C.R.M., McCulloch, M.T., 2007. Coupling of in-situ Sm-Nd systematics and U-Pb dating of monazite and allanite with applications to crustal evolution studies. *Chemical Geology*, 245, 45-60.
- McFarlane, C.R.M., McCulloch, M., 2008. Sm-Nd and Sr-isotope systematics in LREE-rich accessory minerals using LA-MC-ICPMS. In: *Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences* (P. Sylvester, Ed.), Mineralogical Association of Canada Short Course Series, 40, Chapter 8, 117-134.
- McKenzie, D., Bickle, M.J., 1988. The Volume and Composition of Melt Generated by Extension of the Lithosphere. *Journal of Petrology*, 29, 625-679.
- Melluso, L., Morra, V., Brotzu, P., Tommasini, S., Renna, M.R., Duncan, A.R., Franciosi, L., D'Amelio, F., 2005. Geochronology and petrogenesis of the cretaceous Antampombato-Ambatovy complex and associated dyke swarm, Madagascar. *Journal of Petrology*, 46 (10), 1963-1996.
- Menéndez Martínez, M., 2001. Petrogénesis del macizo de Guitiriz (NO de la península ibérica). Implicaciones en la génesis de granitoides y en procesos de hibridación mantélico-corticales. Cuadernos del laboratorio Xeológico de Laxe. Serie Nova Terra, nº19, 367 pp.
- Miller, J.N., Miller, J.C., 2004. *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, 4ª Edición. Pearson Educación. 271pp.
- Montero, P., Bea, F., 1998. Accurate determination of  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  and  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  ratios by inductively-coupled-plasma mass spectrometry in isotope geoscience: an alternative to isotope dilution analysis. *Analytica Chimica Acta*, 358, 3, 227-233.

- Mori, L., Gómez-Tuena, A., Cai, Y., Goldstein, S.L., 2007. Effects of prolonged flat subduction on the Miocene magmatic record of the central Trans-Mexican Volcanic Belt. *Chemical Geology*, 244, 452-473.
- Mori, L., Gómez-Tuena, A., Schaaf, P., Goldstein, S., Perez-Arvizu, O., Solis-Pichardo, G., 2009. Lithospheric removal as a trigger for flood basalt magmatism in the Trans-Mexican Volcanic Belt. *Journal of Petrology*, 50 (11), 2157-2186.
- Morita, M., Itoh, H.; Uehiro, T., Otsuka, K. 1989. High Resolution Mass Spectrometry with an Inductively Coupled Argon Plasma Ionization Source. *Analytical Sciences*, 5, 609-610.
- Murphy, J.B., Nance, R.D., 1991. Supercontinent model for the contrasting character of Late Proterozoic Orogenic belts. *Geology*, 19, 469-472.
- Murphy, D.C., Colpron, M., Roots, C.F., Gordey, S.P., Abbott, J.G., 2001. Finlayson Lake Targeted-Geoscience Initiative (southeastern Yukon)-Part 1: Bedrock geology. In: Emond DS, Weston LH, Lewis LL (Eds.) *Yukon Exploration and Geology, Exploration and Geological Services Division, Yukon Region, Indian and Northern Affairs Canada*, pp 189-207.
- Murphy, D.T., Collerson, K.D., Kamber, B.S., 2002. Lamproites from Gaussberg, Antarctica: Possible Transition Zone Melts of Archaean Subducted Sediments. *Journal of Petrology*, 43 (6), 981-1001.
- Murray, R.W., Miller, D.J, Kryc, K.A., 2000. Analysis of Major and Trace Elements in Rocks, Sediments, and Interstitial Waters by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) ODP Technical note 29 [Online]. <http://www.odp.tamu.edu/publications/tnotes/tn29/INDEX.HTM>.
- Nakamura, N., 1974. Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na, and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38, 757-775.
- Nance, R.D., Murphy, J.B., Strachan, R.A., D'Lemos, R.S., Taylor, G.K., 1991. Late Proterozoic tectonostratigraphic evolution of the Avalonian and Cadomian terranes. *Precambrian Research*, 53, 41-78.
- Nance, R.D., Murphy, J.B., 1994. Contrasting basement isotopic signatures and the palinspastic restoration of peripheral orogens: example from the Neoproterozoic Avalonian-Cadomian belt. *Geology*, 22, 617-620.
- Nance, R.D., Murphy, J.B., Keppie, J.D., 2002. A Cordilleran model for the evolution of Avalonia. *Tectonophysics*, 352, 11-31.
- Navarro, M.S., Andrade, S., Ulbrich, H., Gomes, C.B., Girardi V.A.V., 2008. The direct determination of rare earth elements in basaltic and related rocks using ICP-MS: testing the efficiency of microwave oven sample decomposition procedures. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 32 (2), 167-180.
- Nehring, F., Jacob, D.E., Barth, M.G., Foley, S.F., 2008. Laser-ablation ICP-MS analysis of siliceous rock glasses fused on an iridium strip heater using MgO dilution. *Microchimica Acta*, 160, 153-163.
- Neubauer, K. R., Knopp, M. A., Davidowski, L., Dionne, L., 2003. Trace Analyses in Metal Matrices Using the ELAN DRCII Application Note Perkin ElmerSCIES instruments. <http://www.perkinelmer.com>.
- Nowell, G., Parrish, R.R., 2002. Simultaneous acquisition of isotope compositions and parent/daughter ratios by non-isotope dilution solution-mode Plasma ionisation Multi-collector Mass Spectrometry (PIMMS). In: Holland, J.G., Tanner, S.D., (Eds.), *Plasma Source mass spectrometry-the new millennium*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 298-310.
- Ochsner, A., 1993. U-Pb Geochronology of the Upper Proterozoic - Lower Paleozoic Geodynamic Evolution in the Ossa-Morena Zone (SW Iberia): Constraints on the Timing of the Cadomian Orogeny. Diss. ETH n° 10392, Zürich, 249p.
- O'Nions, R.K., Hamilton, P.J., Evensen, N.M., 1977. Variation in  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios in oceanic basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 34, 13-22.
- Ordóñez-Casado, B., 1998. Geochronological studies of the Pre-Mesozoic basement of the Iberian Massif: the Ossa-Morena zone and the Allochthonous Complexes within the Central Iberian zone. Ph.D. Thesis, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, Switzerland, n° 12.940, 235 p.

- Palacios, T., Apalategui, O., Eguiluz, L., Jensen, S., 2005. Acritarchs from the Lower and Middle Cambrian of the Northern Margin of Gondwana (Ossa-Morena Zone, Southwest Iberia). Biostratigraphy and global correlations. North American Paleontology Convention, Halifax, Programme and Abstracts. *Paleobios*, 25, Suppl. To nr 2, 94-95a.
- Panteeva, S.V., Gladkochoub, D.P., Donskaya, T.V., Markova, V.V., Sandimirova, G.P., 2003. Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion. *Spectrochimica acta Part B*, 58, 341-350.
- Pearce, J.A., 1996. A user's guide to basalt discrimination diagrams. In: Wyman DA (Ed.) *Trace Element Geochemistry of Volcanic Rocks: Applications for Massive Sulphide Exploration*, Geological Association of Canada, 12. Canada, pp 79-113.
- Pearce, J.A., 2008. Geochemical fingerprinting of oceanic basalts with applications to ophiolite classification and the research for Archean oceanic crust. *Lithos*, 100, 14-48.
- Peate, D.W., Baker, J.A., Jakobsson, S.P., Waight, T.E., Kent, A.J.R., Grassineau, N.V., Skovgaard, A.C., 2009. Historic magmatism on the Reykjanes Peninsula, Iceland: a snap-shot of melt generation at a ridge segment. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 157, 359-382.
- Pereira, M.F., Chichorro, M., Linnemann, U., Eguiluz, L., Silva, J.B., 2006. Inherited arc signature in Ediacaran and Early Cambrian basins of the Ossa-Morena Zone (Iberian Massif, Portugal): paleogeographic link with European and North African Cadomian correlatives. *Precambrian Research*, 144, 297-315. doi: 10.1016/j.precamres.2005.11.011.
- Pin, C., Briot, D., Bassin, Ch., Poitrasson, F. 1994. Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 298, 2, 209-217.
- Pin, C., Télouk, P., Imbert, J.L., 1995. Direct determination of the samarium: neodymium ratio in geological materials by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry with cryogenic desolvation. Comparison with isotope dilution thermal ionization mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 10, 93-98.
- Pin, C., Joannon, S., 1997. Low-level analysis of lanthanides in eleven silicate rock reference materials by ICP-MS after group separation using cation-exchange chromatography. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 21 (1), 43-50.
- Pin, C., Santos-Zalduegui, J.F., 1997. Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. *Analytica Chimica Acta* 339, 79-89.
- Pin, C., Joannon, S., 2001. Isotope dilution-chemical separation: a powerful combination for high precision analysis at the ultra-trace level using ICP mass spectrometry; example of U and Th determination in silicate rocks. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16, 739-743.
- Pin, Ch., Liñán, E., Pascual, E., Donaire, T., Valenzuela, A. 2002. Late Neoproterozoic crustal growth in the European Variscides: Nd isotope and geochemical evidence from the Sierra de Córdoba andesites (Ossa-Morena Zone, Southern Spain). *Tectonophysics*, 352, 133-151.
- Plank, T., Kelley, K.A., Murray, R.W., Stern, L.Q., 2007. Chemical composition of sediments subducting at the Izu-Bonin trench. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 8 (4), doi:10.1029/2006GC001444.
- Platzner, I.T., 1997. *Modern isotope ratio mass spectrometry*. J. Wiley, 514 pp.
- Plumlee, G., 1998. USGS Certificate of Analysis Andesite, AGV-2. [http://minerals.cr.usgs.gov/geo\\_chem\\_stand/](http://minerals.cr.usgs.gov/geo_chem_stand/). USGS.
- Plumlee, G., 1998. USGS Certificate of Analysis Basalt, Columbia River, BCR-2. [http://minerals.cr.usgs.gov/geo\\_chem\\_stand/](http://minerals.cr.usgs.gov/geo_chem_stand/). USGS.
- Polat, A., Li, Jianghai, Fryer, B.J., Kusky, T., Gagnon, J.E., Zhang, S., 2006. Geochemical characteristics of the Neoproterozoic (2800-2700 Ma). Taishan greenstone belt, North China Craton: Evidence for plume-craton interaction. *Chemical Geology*, 230, 60-87.
- Polat, A., Frei, R., Appel, P.W.U., Dilek, Y., Fryer, B.J., Ordóñez-Calderón, J.C., Yang, Z., 2008. The origin and compositions of Mesoarchean oceanic crust: Evidence from the 3075 Ma Ivisartoq greenstone

- belt, SW Greenland. *Lithos*, 100, 293-321.
- Pretorius, W., Weis, D., Williams, G., Hanano, D., Kieffer, B., Scoates, J.S., 2006. Complete trace elemental characterisation of granitoid (USGS G-2, GSP-2) reference materials by high resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 30 (1), 39-54.
- Quesada, C., 1990. Precambrian successions in SW Iberia: their relationship to Cadomian orogenic events. In: D'Lemos RS, Strachan RA, Topley CG (Eds.) *The Cadomian Orogeny*, Geol. Soc. Spec. Publ., 51. London, pp 553-562.
- Quesada, C., Apalategui, O., Eguíluz, L., Liñán, E., Palacios, T., 1990. Ossa-Morena Zone: Precambrian. In: Dallmeyer RD, Martínez-García E (Eds.) *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, pp 250-258.
- Ramsey, M.H., Potts, P.J., Webb, P.C., Watkins, P., Watson, J.S., Coles, B.J., 1995. Objective assessment of analytical method precision: a comparison of ICP-AES and XRF in the analysis of silicate rocks. *Chemical Geology*, 124, 1-19.
- Reagan, M.K., Ishizuka, O., Stern, R.J., Kelley, K.A., Ohara, Y., Blichert-Toft, J., Bloomer, S.H., Cash, J., Fryer, P., Hanan, B.B., Hickey-Vargas, R., Ishii, T., Kimura, J.I., Peate, D.W., Rowe, M.C., Woods, M., 2010. Fore-arc basalts and subduction initiation in the Izu-Bonin-Mariana system. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 11, 1-17. doi:10.1029/2009GC002871.
- Regelous, M., Turner, S.P., Falloon, T.J., Taylor, P., Gamble, J., Green, T., 2008. Mantle dynamics and mantle melting beneath Niuafo'ou Island and the northern Lau back-arc basin. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 156, 103-118.
- Rehkämper, M., Schönbächler, M., and Stirling, C.H., 2003. Multiple collector ICP-MS: Introduction to instrumentation, measurement techniques and analytical capabilities. *Geostandards Newsletters*, 25, 23-40.
- Ribeiro, M.L., Pereira, M.F., Solá, A.R., 2003. O ciclo Cadomiano na ZOM: evidências geoquímicas. *Congreso Ibérico de Geoquímica*, Universidade de Coimbra, Portugal, pp 102-104.
- Robinson, P., Townsend, A.T., Yu, Z., Münker, C., 1998. Determination of Scandium, Yttrium and Rare Earth Elements in Rocks by High Resolution inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 23 (1), 31-46.
- Rocholl, A., Dulski, P., Raczek, I., 2000. New ID-TIMS, ICP-MS and SIMS data on the trace element composition and homogeneity of NIST certified reference material SRM 610-611. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 24 (2), 261-274.
- Rollinson, H., 1993. *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Ed. Longman Singapore Publisher (Pte) Ltd, Singapore. 352 pp.
- Rong, W., Hiroki, H., 1999. Multielement Determination of Major-to-Ultratrace Elements in River and Marine Sediment Reference Materials by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and Inductively Coupled Plasma. *Spectrometry Analytical Sciences*, 15, 729-735.
- Russell, W.A., Papanastassiou, D.A., Tombrello, T.A., 1978. Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 42, 1075-90.
- Ryder, C.H., Gill, J., Tepley III, F., Ramos, F., Reagan, M.K., 2006. Closed- to open-system-differentiation at Arenal volcano (1968-2003). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 157, 75-93.
- Salman, K., 2004. The timing of the Cadomian and Variscan cycles in the Ossa-Morena Zone, SW Iberia: granitic magmatism from subduction to extension. *Journal of Iberian Geology*, 30, 119-132.
- Sánchez-Carretero, R., Carracedo, M., Eguíluz, L., Garrote, A., Apalategui, O., 1989a. El magmatismo calcoalcalino del Precámbrico terminal en la Zona de Ossa-Morena (Macizo Ibérico). *Revista Sociedad Geológica de España*, 2, 7-21.
- Sánchez-Carretero, R., Eguíluz, L., Pascual, E., Carracedo, M., 1990. Ossa-Morena Zone: Igneous rocks. In: Dallmeyer RD, Martínez-García E (Eds.) *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, pp 292-313.
- Sánchez-García, T., Quesada, C., Bellido, F., Dunning, G.R., González del Tánago, J., 2008. Two-step

- magma flooding of the upper crust during rifting: the Early Paleozoic of the Ossa-Morena Zone (SW Iberia). *Tectonophysics*, 461, 72-90. doi: 10.1016/j.tecto.2008.03.006.
- Sánchez-García, T., Bellido, F., Pereira, M.F., Chichorro, M., Quesada, C., Pin, Ch., Silva, J.B., 2010. Rift-related volcanism predating the birth of the Rheic Ocean (Ossa-Morena zone, SW Iberia). *Gondwana Research*, 17, 392-407. doi: 10.1016/j.gr.2009.10.005.
- Sánchez-Lorda, M.E., García de Madinabeitia, S., Pin, Ch., Gil-Ibarguchi, J.I., 2013. Concomitant measurement of  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  and  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  ratios without isotope dilution in geological samples: an assessment of MC-ICP-MS capabilities. *International Journal of Mass Spectrometry*, 333, 34-43.
- Sands, D.G., Rosman, K.J.R., 1997. Cd, Gd and Sm concentrations in BCR-1, BHVO-1, BIR-1, DNC-1, MAG-1, PCC-1 and W-2 by isotope dilution thermal ionisation mass spectrometry. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 21 (1), 77-83.
- Santamaría, J., 1995. Los yacimientos de fosfato sedimentario en el límite Precámbrico-Cámbrico del anticlinal de Valdelacasa (Zona Centro Ibérica). PhD Thesis, Univ. Autónoma de Barcelona. 233 pp. ISBN 8449004551, 9788449004551.
- Sarrionandia, F., Carracedo-Sánchez, M., Eguiluz, L., Ábalos, B., Rodríguez, J., Pin, Ch., Gil-Ibarguchi, J.I., 2012. Cambrian rift-related magmatism in the Ossa-Morena Zone (Iberian Massif): Geochemical and geophysical evidence of Gondwana break-up. *Tectonophysics*, 570-571, 135-150.
- Savelieva G.N., Bortnikov N.S., Bayanova T.B., Ikorskii S.V., Kamenskii I.L. 2008. Sm-Nd and Rb-Sr isotopic systems and captured He and hydrocarbon gases as markers of melt sources and fluid regime under which the oceanic crust of the Mid-Atlantic ridge was formed at 5°-6° N. *Geochemistry International* 46, 8, 745-758.
- Schäfer, H.J., 1990. Geochronological investigations in the Ossa-Morena Zone, SW Spain. Ph.D. Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Diss. ETH n° 9246, 153 pp.
- Schäfer, H.J., Gebauer, D., Gil-Ibarguchi, J.I., Peucat, J.J., 1993. Ion-microprobe U-Pb zircon dating on the HP/HT Cabo Ortegal Complex (Galicia, NW Spain): Preliminary results. *Terra Abstracts* 5, 22 p.
- Schilling, J.G., 1973. Iceland Mantle Plume: Geochemical Study of Reykjanes Ridge. *Nature*, 242, 565-571.
- Schilling, J.G., Zajac, M., Evans, R., Johnston, T., White, W., Devine, J.D., Kingsley, R., 1983. Petrologic and geochemical variations along the Mid-Atlantic Ridge from 29 N to 73 N. *American Journal of Science*, 283, 510-586.
- Schramm, B., Devey, C.W., Gillis, K.M., Lackschewitz, K., 2005. Quantitative assessment of chemical and mineralogical changes due to progressive low-temperature alteration of East Pacific Rise basalts from 0 to 9 Ma. *Chemical Geology*, 218, 281-313.
- Shafer, J.T., Neal, C.R., Regelous, M., 2005. Petrogenesis of Hawaiian postshield lavas: Evidence from Nintoku Seamount, Emperor Seamount Chain. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 6 (5) Q05L09 doi:10.1029/2004GC000875.
- She, Z., Maslov, O.D., Wang, G., Lei, Y., Li, J.W., Mason, R., 2006. Provenance of the Triassic Songpan-Ganzi flysch, west China. *Chemical Geology*, 231, 159-175.
- Shellnutt, J.G., Zhou, M.F., 2007. Permian peralkaline, peraluminous and metaluminous A-type granites in the Panxi district, SW China: Their Relationship to the Emeishan mantle plume. *Chemical Geology*, 243, 286-316.
- Simancas, J.F., Carbonell, R., González-Lodeiro, F., Pérez-Estaún, A., Juhlin, C., Ayarza, P., Kashubin, A., Azor, A., Martínez-Poyatos, D., Almodóvar, G.R., Pascual, E., Sáez, R., Expósito, I., 2003. Crustal structure of the transpressional Variscan orogen of SW Iberia: SW Iberia deep seismic reflection profile (IBERSEIS). *Tectonics*, 22(6), 1062, 1.1-1.16, doi: 10.1029/2002TC001479.
- Smith, D.B., 1995. USGS Certificate of Analysis Granite, AGV-1. [http://minerals.cr.usgs.gov/geo\\_chem\\_stand/](http://minerals.cr.usgs.gov/geo_chem_stand/), USGS.
- Smith, D.B., 1995. USGS Certificate of Analysis Granite, G-2. [http://minerals.cr.usgs.gov/geo\\_chem\\_stand/](http://minerals.cr.usgs.gov/geo_chem_stand/), USGS.
- Stix, J., Gorton, M.P., Fontaine, E., 1996. Major and trace element analysis of fifteen Japanese igneous

- reference rocks by XRFS and INAA. *Geostandards Newsletter*, 20 (1), 87-94.
- Sulcek, Z., Povondra, P., 1989. *Methods of Decomposition in Inorganic Analysis*, CRC Press, Boca Raton, FL, 325 pp.
- Sun, S.S., McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts, implications for mantle composition and processes. In: Saunders, A.D., Norry, M.J. (eds), *Magmatism in the ocean basins*. Geological Society, London, pp 313-345.
- Tanaka, T., Togashi, S., Kamioka, H., Amakawa, H., Kagami, H., Hamamoto, T., Yuhara, M., Orihashi, Y., Yoneda, S., Shimizu, H., Kunimaru, T., Takahashi, K., Yanagi, T., Nakano, T., Fujimaki, H., Shinjo, R., Asahara, Y., Tanimizu, M., Dragusanu, C., 2000. JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chemical Geology*, 168, 279-281.
- Tanner, S.D., 1992. Space charge in ICP-MS: calculations and implications. *Spectrochimica Acta*, 47B, 809-823.
- Tanner, S.D., 1993. Plasma temperature from ion kinetic energies and implications for the source of diatomic oxide ions in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8, 891-897.
- Tanner, S.D., Baranov, V.I., Bandura, D.R., 2002. Reaction Cells and Collision Cells for ICP-MS: A Tutorial Review. *Spectrochimica Acta*, 57B, 1361-1452.
- Thermo Fisher Scientific Inc., 2008. *Interference Corrections in Isotope Ratio Measurements Using MC-ICP-MS: Examples for Nd-Sm*. Application Note: 30111, 4 pp.
- Thirlwall, M.F., 1991. High-precision multicollector isotopic analysis of low levels of Nd as oxide. *Chemical Geology*, 94, 13-22.
- Thirlwall, M. F., Anczkiewicz, R., 2004. Multidynamic isotope ratio analysis using MC-ICP-MS and the causes of secular drift in Hf, Nd and Pb isotope ratios. *International Journal of Mass Spectrometry*, 235, 59-81.
- Thomas, R., 2001. A beginner's guide to ICP-MS, Part II: The sample-introduction system. *Spectroscopy*, 16, 56-60.
- Thomas, R., 2004. *Practical Guide to ICP-MS*, Marcel Dekker Inc., 324 pp.
- Totland, M.M., Jarvis, I., Jarvis, K.E., 1992. An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry. *Chemical Geology*, 95, 35-62.
- Totland, M.M., Jarvis, I., Jarvis, K.E., 1995. Microwave digestion and alkali fusion procedures for the determination of the platinum-group elements and gold in geological materials by ICP-MS. *Chemical Geology*, 124, 21-36.
- Valladares, M.I., Barba, P., Ugidos, J.M., 2002. Precambrian. In: Gibbons W, Moreno T (Eds.) *The Geology of Spain*. Geological Society. London, pp 7-16.
- Vance, D., Thirlwall, M., 2002. An assessment of mass discrimination in MC-ICPMS using Nd isotopes. *Chemical Geology*, 185, 227-40.
- Vaughan, M.A., Horlick, G., 1986. Oxide, hydroxide and doubly charged species in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 40, 434-445.
- Wakaki, S., Shibata, S.N., Tanaka, T., 2007. Isotope ratio measurements of trace Nd by the total evaporation normalization (TEN) method in thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 264, 157-163.
- Walder, A.J., Freedman, P.A., 1992. Isotopic ratio measurement using a double focusing magnetic sector mass analyzer with an inductively coupled plasma as an ion source. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 7, 571-575.
- Walsh, J.N., Howie, R.N., 1980. An evaluation of the performance of an inductively coupled plasma source spectrometer for the determination of the major and trace constituents of silicate rocks and minerals. *Mineralogical magazine*, 43, 967-974.
- Wang, Q., Wyman, D.A., Xu, J., Jiang, P., Zhao, Z.H., Li, C.F., Xu, W., Ma, J., He, B., 2007. Early Cretaceous adakitic granites in the Northern Dabie Complex, central China: Implications for partial

- melting and delamination of thickened lower crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 2609-2636.
- Wang, Qi., Wyman, D.A., Xu, J., Wan, Y., Li, C.F., Zi, F., Jiang, Z., Qiu, H.N., Chu, Z., Zhao, Z.H., Dong, Y., 2008. Triassic Nb-enriched basalts, magnesian andesites, and adakites of the Qiangtang terrane (Central Tibet): evidence for metasomatism by slab-derived melts in the mantle wedge. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155, 473-490.
- Wasserburg, G.J., Jacobsen, S.B., DePaolo, D.J., McCulloch, M.T., Wen, T., 1981. Precise determination of Sm/Nd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standards solutions. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 45, 2311-2323.
- White, W.M., Albarède, F., Télouk, P., 2000. High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology*, 167, 257-270.
- Willbold, M., Jochum, K.P., 2005. Multi-element isotope dilution sector field ICP-MS: A precise technique for the analysis of geological materials and its application to geological reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29 (1), 63-82.
- Wills, J., McSheehy-Ducos, S., Oki, T., Hamester, M., Spence, B., 2008. Complete multielemental analysis of environmental and geological samples using CCT-based ICP-MS. *Spectroscopy*, Oct. 1: <http://www.spectroscopyonline.com/spectroscopy/ICP-MS/Complete-Multielemental-Analysis-of-Environmental-/ArticleStandard/Article/detail/557694>
- Wilson, M., 1989. *Igneous Petrogenesis. A Global Tectonic Approach*. Academic Division of Unwin Hyman Ltd., London. 466 pp.
- Wombacher, F., Rehkämper, M., 2003. Investigation of the mass discrimination of multiple collector ICPMS using neodymium isotopes and the generalised power law. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18, 1371-1375.
- Wood, D.A., 1980. The application of a Th-Hf-Ta Diagram to problems of tectonomagmatic classification and to establishing the nature of crustal contamination of basaltic lavas of the British Tertiary volcanic province. *Earth and Planet. Science Letters*, 50, 11-30.
- Workman, R.K., Hart, S.R., Jackson, M., Regelous, M., Farley, K.A., Blusztajn, J., Kurz, M., Staudigel H., 2004. Recycled metasomatized lithosphere as the origin of the Enriched Mantle II (EM2) end-member: Evidence from the Samoan Volcanic Chain. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5, 1-44. doi:10.1029/2003GC000623.
- Worthington, T.J., Hekinian, R., Stoffers, P., Kuhn, T., Hauff, F., 2006. Osborn Trough: Structure, geochemistry and implications of a mid-Cretaceous paleosubducting ridge in the South Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 245, 685-701.
- Wray, D., Chennery, S., Shaw, P. 2006. Improving trace and ultratrace element measurement precisions in lithium metaborate fusion using a new ion-optics design ICP-MS with a collision cell for interference removal. Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Tucson, Arizona. Poster FP 28.
- Xu, G., Frey, F.A., Weis, D., Scoates, J.S., Giret, A., 2007. Flood basalts from Mt. Capitoile in the central Kerguelen Archipelago: Insights into the growth of the archipelago and source components contributing to plume-related volcanism. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 8, (6) doi:10.1029/2007GC001608.
- Yang, L., Sturgeon, R.E., 2003. Comparison of mass bias correction models for the examination of isotopic composition of mercury using sector field ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18, 1452-1457.
- Yang, W., Li, S., 2008. Geochronology and geochemistry of the Mesozoic volcanic rocks in Western Liaoning: Implications for lithospheric thinning of the North China Craton. *Lithos*, 102, 88-117.
- Yang, Y., Zhang, H., Xie, L., Wu, F., 2008a. Accurate measurement of neodymium isotopic composition using Neptune MC-ICP-MS. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 35(1), 71-74.
- Yang, Y., Sun, J., Xie, L., Fan, H., Wu, F., 2008b. In situ Nd isotopic measurement of natural geological materials by LA-MC-ICPMS. *Chinese Science Bulletin*, 53, 7, 1062-1070.
- Yang, L., 2009. Accurate and precise determination of isotopic ratios by MC-ICP-MS: a review. *Mass Spectrometry Reviews*, 28, 990-1011.

- Yang, Y., Wu, Xie, L., Zhang, Y., 2010. High precision measurements of the  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  isotope ratio in certified reference materials without Nd and Sm separation by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Letters*, 43, 142-150.
- Yang, Y.H., Chu, Z.Y., Wu, F.Y., Xie, L.W., Yang, J.H., 2011. Precise and accurate determination of Sm, Nd concentrations and Nd isotopic compositions in geological samples by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26, 1237-1244.
- Yu, Z., Robinson, P., McGoldrick, P., 2001. An evaluation of methods for the chemical decomposition of geological materials for trace element determination using ICP-MS. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 25 (2-3), 199-217.
- Yu, Z., Norman, M.D., Robinson, P., 2003. Major and trace element analysis of silicate rocks by XRF and laser ablation ICP-MS using lithium borate fused glasses: Matrix effects, instrument response and results for international reference materials. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 27 (1), 67-89.
- Zellmer, G.F., Rubin, K.H., Grönvold, K., Jurado-Chichay, Z., 2008. On the recent bimodal magmatic processes and their rates in the Torfajökull-Veidivötn area, Iceland. *Earth and Planetary Science Letters*, 269, 388-398.

---

*Anexos I:*

*Tablas de resultados*

---

## Anexo I

**Tabla A1.** Listado de las principales interferencias en los elementos analizados. Los isótopos subrayados corresponden a los empleados para realizar las medidas.

<b>Elemento</b>	<b>Abundancia natural (%)</b>	<b>Isótopo</b>	<b>Interferencias teóricas</b>
Na	100	<u><sup>23</sup>Na</u>	<sup>14</sup> N + <sup>9</sup> Be (99.6 %), <sup>16</sup> O + <sup>7</sup> Li (92.3 %)
Mg	78.6	<sup>24</sup> Mg	<sup>1</sup> H + <sup>23</sup> Na (100.0 %), <sup>16</sup> O + <sup>1</sup> H + <sup>7</sup> Li (92.2 %)
	10.1	<u><sup>25</sup>Mg</u>	<sup>16</sup> O + <sup>9</sup> Be (99.8 %), <sup>14</sup> N + <sup>11</sup> B (80.7 %), <sup>1</sup> H + <sup>24</sup> Mg (78.6 %)
Al	11.3	<sup>26</sup> Mg	<sup>16</sup> O + <sup>1</sup> H + <sup>9</sup> Be (99.7 %), <sup>16</sup> O + <sup>10</sup> B (18.9 %)
	100.0	<u><sup>27</sup>Al</u>	<sup>16</sup> O + <sup>11</sup> B (80.8 %), <sup>16</sup> O + <sup>1</sup> H + <sup>10</sup> B (18.9 %)
Si	92.2	<u><sup>28</sup>Si</u>	<sup>1</sup> H + <sup>27</sup> Al (100.0 %), <sup>16</sup> O + <sup>1</sup> H + <sup>11</sup> B (80.8 %)
	4.71	<sup>29</sup> Si	<sup>1</sup> H + <sup>28</sup> Si (92.2 %)
	3.12	<sup>30</sup> Si	<sup>16</sup> O + <sup>14</sup> N (99.4 %)
P	100	<u><sup>31</sup>P</u>	<sup>16</sup> O + <sup>1</sup> H + <sup>14</sup> N (99.4 %)
K	9.08	<u><sup>39</sup>K</u>	<sup>16</sup> O + <sup>23</sup> Na (99.8 %)
	0.01	<sup>40</sup> K	<sup>40</sup> Ar (99.6 %), <sup>40</sup> Ca (96.9 %), <sup>16</sup> O + <sup>1</sup> H + <sup>23</sup> Na (99.7 %)
Ca	6.91	<sup>41</sup> K	<sup>40</sup> Ar + <sup>1</sup> H (99.6 %), <sup>14</sup> N + <sup>27</sup> Al (99.6 %), <sup>1</sup> H + <sup>40</sup> Ca (96.9 %)
	96.9	<sup>40</sup> Ca	<sup>40</sup> Ar (99.6 %), <sup>16</sup> O + <sup>1</sup> H + <sup>23</sup> Na (99.7 %)
	0.64	<sup>42</sup> Ca	<sup>14</sup> N + <sup>28</sup> Si (91.8 %)
	0.13	<u><sup>43</sup>Ca</u>	<sup>16</sup> O + <sup>27</sup> Al (99.8 %)
	2.13	<sup>44</sup> Ca	<sup>16</sup> O + <sup>1</sup> H + <sup>27</sup> Al (99.7 %), <sup>40</sup> Ar + <sup>4</sup> He (99.6 %), <sup>16</sup> O + <sup>28</sup> Si (92.0 %)
	0.00	<sup>46</sup> Ca	<sup>46</sup> Ti (8.0 %), <sup>1</sup> H + <sup>45</sup> Sc (100.0 %)
Ti	0.18	<sup>48</sup> Ca	<sup>48</sup> Ti (73.5 %), <sup>16</sup> O + <sup>1</sup> H + <sup>31</sup> P (99.7 %)
	7.95	<sup>46</sup> Ti	<sup>1</sup> H + <sup>45</sup> Sc (100.0 %),
	7.95	<u><sup>47</sup>Ti</u>	<sup>40</sup> Ar + <sup>7</sup> Li (92.1 %),
	73.5	<sup>48</sup> Ti	<sup>48</sup> Ca (0.2 %), <sup>16</sup> O + <sup>1</sup> H + <sup>31</sup> P (99.7 %)
	5.51	<sup>49</sup> Ti	<sup>40</sup> Ar + <sup>9</sup> Be (99.6 %), <sup>1</sup> H + <sup>48</sup> Ti (73.4 %)
	5.34	<sup>50</sup> Ti	<sup>50</sup> Cr (4.3 %), <sup>50</sup> V (0.2 %), <sup>36</sup> Ar + <sup>14</sup> N (0.3 %), <sup>40</sup> Ar + <sup>10</sup> B (18.9 %)
	0.24	<sup>50</sup> V	<sup>50</sup> Ti (5.3 %), <sup>50</sup> Cr (4.3 %), <sup>36</sup> Ar + <sup>14</sup> N (0.3 %), <sup>40</sup> Ar + <sup>10</sup> B (18.9 %)
Cr	99.8	<u><sup>51</sup>V</u>	<sup>40</sup> Ar + <sup>11</sup> B (80.7 %)
	4.31	<sup>50</sup> Cr	<sup>50</sup> Ti (5.3 %), <sup>40</sup> Ar + <sup>10</sup> B (18.9 %)
	83.8	<u><sup>52</sup>Cr</u>	<sup>40</sup> Ar + <sup>12</sup> C (98.5 %), <sup>1</sup> H + <sup>51</sup> V (99.7 %), <sup>12</sup> C + <sup>40</sup> Ca (95.8 %)
	9.55	<sup>53</sup> Cr	<sup>14</sup> N + <sup>39</sup> K (92.7 %), <sup>1</sup> H + <sup>52</sup> Cr (83.7 %)
Mn	2.38	<sup>54</sup> Cr	<sup>54</sup> Fe (5.9 %), <sup>40</sup> Ar + <sup>14</sup> N (99.2 %), <sup>14</sup> N + <sup>40</sup> Ca (96.6 %), <sup>1</sup> H + <sup>53</sup> Cr (9.5 %)
	100	<u><sup>55</sup>Mn</u>	<sup>40</sup> Ar + <sup>15</sup> N (0.4 %), <sup>16</sup> O + <sup>39</sup> K (92.9 %)

Tabla A1. Continuación.

Elemento	Abundancia natural (%)	Isótopo	Interferencias teóricas
Fe	5.90	<u><sup>54</sup>Fe</u>	<sup>54</sup> Cr (2.4 %), <sup>40</sup> Ar + <sup>14</sup> N (99.2 %), <sup>14</sup> N + <sup>40</sup> Ca (96.6 %)
	91.5	<sup>56</sup> Fe	<sup>40</sup> Ar + <sup>16</sup> O (99.4 %), <sup>1</sup> H + <sup>55</sup> Mn (100.0 %), <sup>16</sup> O + <sup>40</sup> Ca (96.7 %), <sup>16</sup> O + <sup>1</sup> H + <sup>39</sup> K (92.8 %)
	2.25	<sup>57</sup> Fe	<sup>16</sup> O + <sup>1</sup> H + <sup>40</sup> Ar (99.3 %), <sup>16</sup> O + <sup>1</sup> H + <sup>40</sup> Ca (96.7 %)
	0.33	<sup>58</sup> Fe	<sup>58</sup> Ni (67.8 %)
Co	100	<u><sup>59</sup>Co</u>	<sup>19</sup> O H + <sup>40</sup> Ar (0.2 %), <sup>14</sup> N + <sup>45</sup> Sc (99.6 %), <sup>1</sup> H + <sup>58</sup> N (67.7%)
Ni	67.8	<sup>58</sup> Ni	<sup>16</sup> O + <sup>1</sup> H + <sup>41</sup> K (6.9 %), <sup>14</sup> N + <sup>44</sup> Ca (2.1 %), <sup>115</sup> In <sup>++</sup> (95.8 %)
	26.2	<u><sup>60</sup>Ni</u>	<sup>1</sup> H + <sup>59</sup> Co (100.0 %), <sup>12</sup> C + <sup>48</sup> Ti (72.6 %), <sup>14</sup> N + <sup>46</sup> Ti (7.9 %)
	1.25	<sup>61</sup> Ni	<sup>16</sup> O + <sup>45</sup> Sc (99.8 %), <sup>1</sup> H + <sup>60</sup> Ni (26.2 %), <sup>14</sup> N + <sup>47</sup> Ti (7.7 %)
	3.66	<sup>62</sup> Ni	<sup>16</sup> O + <sup>1</sup> H + <sup>45</sup> Sc (99.7 %), <sup>14</sup> N + <sup>48</sup> Ti (73.2 %), <sup>16</sup> O + <sup>46</sup> Ti (7.9 %)
	1.16	<sup>64</sup> Ni	<sup>64</sup> Zn (48.9 %), <sup>40</sup> Ar + <sup>24</sup> Mg (78.3 %), <sup>16</sup> O + <sup>48</sup> Ti (73.3 %), <sup>1</sup> H + <sup>63</sup> Cu (69.1 %)
Cu	69.1	<u><sup>63</sup>Cu</u>	<sup>40</sup> Ar + <sup>23</sup> Na (99.6 %), <sup>12</sup> C + <sup>51</sup> V (98.7 %)
	30.9	<sup>65</sup> Cu	<sup>14</sup> N + <sup>51</sup> V (99.4 %), <sup>16</sup> O + <sup>1</sup> H + <sup>48</sup> Ti (73.3 %), <sup>1</sup> H + <sup>64</sup> Zn (48.9 %)
Zn	48.9	<sup>64</sup> Zn	<sup>64</sup> Ni (1.2 %), <sup>40</sup> Ar + <sup>24</sup> Mg (78.3 %), <sup>16</sup> O + <sup>48</sup> Ti (73.3 %),
	27.8	<u><sup>66</sup>Zn</u>	<sup>14</sup> N + <sup>52</sup> Cr (83.5 %)
	4.11	<sup>67</sup> Zn	<sup>40</sup> Ar + <sup>27</sup> Al (99.6 %), <sup>16</sup> O + <sup>51</sup> V (99.5 %)
	18.6	<sup>68</sup> Zn	<sup>40</sup> Ar + <sup>28</sup> Si (91.8 %), <sup>16</sup> O + <sup>52</sup> Cr (83.6 %)
	0.62	<sup>70</sup> Zn	<sup>70</sup> Ge (20.5 %), <sup>14</sup> N + <sup>56</sup> Fe (91.2 %), <sup>16</sup> O + <sup>54</sup> Fe (5.9 %), <sup>40</sup> Ar + <sup>30</sup> Si (3.1 %)
Rb	72.2	<u><sup>85</sup>Rb</u>	<sup>16</sup> O + <sup>69</sup> Ga (60.1 %)
	27.9	<sup>87</sup> Rb	<sup>87</sup> Sr (7.0 %)
Sr	0.56	<sup>84</sup> Sr	<sup>16</sup> O + <sup>68</sup> Zn (18.5 %)
	9.86	<sup>86</sup> Sr	<sup>1</sup> H + <sup>85</sup> Rb (72.1 %)
	7.02	<sup>87</sup> Sr	<sup>87</sup> Rb (27.9 %)
	82.6	<u><sup>88</sup>Sr</u>	<sup>40</sup> Ar + <sup>48</sup> Ti (73.2 %)
Y	100	<u><sup>89</sup>Y</u>	<sup>1</sup> H + <sup>88</sup> Sr (82.5 %)
Zr	51.5	<u><sup>90</sup>Zr</u>	<sup>1</sup> H + <sup>89</sup> Y (100.0 %)
	11.2	<sup>91</sup> Zr	<sup>40</sup> Ar + <sup>51</sup> V (99.4 %)
	17.1	<sup>92</sup> Zr	<sup>92</sup> Mo (15.1 %), <sup>40</sup> Ar + <sup>52</sup> Cr (83.4 %)
	17.4	<sup>94</sup> Zr	<sup>94</sup> Mo (9.3 %), <sup>1</sup> H + <sup>93</sup> Nb (100.0 %), <sup>40</sup> Ar + <sup>54</sup> Fe (5.9 %)
	2.80	<sup>96</sup> Zr	<sup>96</sup> Mo (16.6 %), <sup>96</sup> Ru (5.7 %), <sup>40</sup> Ar + <sup>56</sup> Fe (91.2 %)
Nb	100	<u><sup>93</sup>Nb</u>	<sup>14</sup> N + <sup>79</sup> Br (50.4 %)

Tabla A1. Continuación.

Elemento	Abundancia natural (%)	Isótopo	Interferencias teóricas
Sn	0.95	$^{112}\text{Sn}$	$^{112}\text{Cd}$ (23.8 %), $^{112}\text{MoO}$ (16.5 %)
	0.65	$^{114}\text{Sn}$	$^{114}\text{Cd}$ (28.8 %), $^{114}\text{MoO}$ (24.0 %), $^{40}\text{Ar} + ^{74}\text{Ge}$ (36.4 %)
	0.34	$^{115}\text{Sn}$	$^{115}\text{In}$ (95.8 %), $^{40}\text{Ar} + ^{75}\text{As}$ (99.6 %)
	14.2	$^{116}\text{Sn}$	$^1\text{H} + ^{115}\text{In}$ (95.8 %), $^{116}\text{Cd}$ (7.7 %)
	7.57	$^{117}\text{Sn}$	$^1\text{H} + ^{116}\text{Sn}$ (14.2 %), $^1\text{H} + ^{116}\text{Cd}$ (7.7 %)
	24.0	$^{118}\text{Sn}$	$^1\text{H} + ^{117}\text{Sn}$ (7.6 %)
	8.58	$^{119}\text{Sn}$	$^{238}\text{U}^{++}$ (99.3 %), $^1\text{H} + ^{118}\text{Sn}$ (24.0 %)
	33.0	$^{120}\text{Sn}$	$^{14}\text{N} + ^{106}\text{Pd}$ (27.0 %), $^1\text{H} + ^{119}\text{Sn}$ (8.6 %)
	4.71	$^{122}\text{Sn}$	$^1\text{H} + ^{121}\text{Sb}$ (57.2 %), $^{16}\text{O} + ^{106}\text{Pd}$ (27.0 %)
	5.98	$^{124}\text{Sn}$	$^1\text{H} + ^{123}\text{Sb}$ (42.7 %), $^{16}\text{O} + ^{108}\text{Pd}$ (26.6 %), $^{14}\text{N} + ^{110}\text{Pd}$ (13.5 %)
Cs	100	$^{133}\text{Cs}$	$^{40}\text{Ar} + ^{93}\text{Nb}$ (99.6 %), $^{16}\text{O} + ^1\text{H} + ^{116}\text{Sn}$ (14.2 %), $^{14}\text{N} + ^{119}\text{Sn}$ (8.5 %)
Ba	0.10	$^{130}\text{Ba}$	$^{130}\text{Te}$ (34.5 %), $^{130}\text{Xe}$ (4.1 %), $^{40}\text{Ar} + ^{90}\text{Zr}$ (51.3 %)
	0.10	$^{132}\text{Ba}$	$^{132}\text{Xe}$ (26.9 %), $^{16}\text{O} + ^1\text{H} + ^{115}\text{In}$ (95.6 %)
	2.42	$^{134}\text{Ba}$	$^{134}\text{Xe}$ (10.4 %),
	6.59	$^{135}\text{Ba}$	$^{16}\text{O} + ^1\text{H} + ^{118}\text{Sn}$ (23.9 %), $^{40}\text{Ar} + ^{95}\text{Mo}$ (14.7 %)
	7.81	$^{136}\text{Ba}$	$^{136}\text{Xe}$ (8.9 %), $^{136}\text{Ce}$ (0.2 %), $^{16}\text{O} + ^{120}\text{Sn}$ (32.9 %), $^{40}\text{Ar} + ^{96}\text{Mo}$ (16.5 %)
	11.3	$^{137}\text{Ba}$	$^{16}\text{O} + ^1\text{H} + ^{120}\text{Sn}$ (32.9 %), $^{40}\text{Ar} + ^{97}\text{Mo}$ (9.6 %)
	71.7	$^{138}\text{Ba}$	$^{138}\text{Ce}$ (0.3 %)
	La	0.09	$^{138}\text{La}$
	99.9	$^{139}\text{La}$	$^{40}\text{Ar} + ^{99}\text{Tc}$ (99.6 %)
Ce	0.19	$^{136}\text{Ce}$	$^{136}\text{Xe}$ (8.9 %), $^{136}\text{Ce}$ (0.2 %), $^{16}\text{O} + ^{120}\text{Sn}$ (32.9 %), $^{40}\text{Ar} + ^{96}\text{Mo}$ (16.5 %)
	0.25	$^{138}\text{Ce}$	$^{138}\text{Ba}$ (71.7 %)
	88.5	$^{140}\text{Ce}$	$^1\text{H} + ^{139}\text{La}$ (99.9 %)
	11.1	$^{142}\text{Ce}$	$^{142}\text{Nd}$ (27.1 %)
	Pr	100.0	$^{141}\text{Pr}$
Nd	27.1	$^{142}\text{Nd}$	$^{142}\text{Ce}$ (11.1 %)
	12.1	$^{143}\text{Nd}$	
	23.8	$^{144}\text{Nd}$	$^{144}\text{Sm}$ (3.2 %)
	8.3	$^{145}\text{Nd}$	
	17.3	$^{146}\text{Nd}$	$^{16}\text{O} + ^{130}\text{Ba}$ (0.1 %)
	5.7	$^{148}\text{Nd}$	$^{148}\text{Sm}$ (11.3 %)
	5.6	$^{150}\text{Nd}$	$^{150}\text{Sm}$ (7.5 %), $^{16}\text{O} + ^{134}\text{Ba}$ (2.4 %)

Tabla A1. Continuación.

<i>Elemento</i>	<i>Abundancia natural (%)</i>	<i>Isótopo</i>	<i>Interferencias teóricas</i>
Sm	3.2	<sup>144</sup> Sm	<sup>144</sup> Nd (23.8 %)
	15.1	<u><sup>147</sup>Sm</u>	
	11.3	<sup>148</sup> Sm	<sup>148</sup> Nd (5.7 %)
	13.8	<sup>149</sup> Sm	<sup>16</sup> O + <sup>133</sup> Cs (99.8 %)
	7.5	<sup>150</sup> Sm	<sup>150</sup> Nd (5.6 %), <sup>16</sup> O + <sup>134</sup> Ba (2.4 %)
	26.6	<sup>152</sup> Sm	<sup>152</sup> Gd (0.2 %), <sup>16</sup> O + <sup>136</sup> Ba (7.8 %)
	22.5	<sup>154</sup> Sm	<sup>154</sup> Gd (2.1 %), <sup>16</sup> O + <sup>138</sup> Ba (71.5 %)
Eu	47.8	<sup>151</sup> Eu	<sup>16</sup> O + <sup>135</sup> Ba (6.6 %)
	52.2	<u><sup>153</sup>Eu</u>	<sup>16</sup> O + <sup>137</sup> Ba (11.3 %)
Gd	0.2	<sup>152</sup> Gd	<sup>152</sup> Sm (26.6 %), <sup>16</sup> O + <sup>136</sup> Ba (7.8 %); <sup>16</sup> O + <sup>136</sup> Ce (0.2 %)
	2.2	<sup>154</sup> Gd	<sup>154</sup> Sm (22.5 %), <sup>16</sup> O + <sup>138</sup> Ba (71.5 %); <sup>16</sup> O + <sup>138</sup> Ce (0.2 %)
	14.7	<sup>155</sup> Gd	<sup>16</sup> O + <sup>139</sup> La (99.7 %)
	20.5	<sup>156</sup> Gd	<sup>16</sup> O + <sup>140</sup> Ce (88.3 %)
	15.7	<u><sup>157</sup>Gd</u>	<sup>16</sup> O + <sup>141</sup> Pr (99.8 %)
	24.9	<sup>158</sup> Gd	<sup>158</sup> Dy (0.9 %), <sup>18</sup> O + <sup>140</sup> Ce (11.2 %)
	21.9	<sup>160</sup> Gd	<sup>160</sup> Dy (2.3 %)
	Tb	100.0	<u><sup>159</sup>Tb</u>
Dy	0.1	<sup>156</sup> Dy	<sup>156</sup> Gd (20.5 %), <sup>16</sup> O + <sup>140</sup> Ce (88.3 %)
	0.9	<sup>158</sup> Dy	<sup>158</sup> Gd (24.9 %), <sup>18</sup> O + <sup>140</sup> Ce (11.2 %)
	2.3	<sup>160</sup> Dy	<sup>160</sup> Gd (21.9 %), <sup>16</sup> O + <sup>144</sup> Nd (23.8 %), <sup>16</sup> O + <sup>144</sup> Sm (3.2 %)
	18.9	<sup>161</sup> Dy	<sup>16</sup> O + <sup>145</sup> Nd (8.3 %)
	25.5	<sup>162</sup> Dy	<sup>162</sup> Er (0.1 %), <sup>16</sup> O + <sup>146</sup> Nd (17.2 %)
	25.0	<u><sup>163</sup>Dy</u>	<sup>16</sup> O + <sup>147</sup> Sm (15.0 %)
	28.2	<sup>164</sup> Dy	<sup>164</sup> Er (1.6 %), <sup>16</sup> O + <sup>148</sup> Sm (11.2 %), <sup>16</sup> O + <sup>148</sup> Nd (5.7 %)
Ho	100.0	<u><sup>165</sup>Ho</u>	<sup>16</sup> O + <sup>149</sup> Sm (13.8 %)
Er	0.14	<sup>162</sup> Er	<sup>162</sup> Dy (25.5 %), <sup>16</sup> O + <sup>146</sup> Nd (17.2 %)
	1.6	<sup>164</sup> Er	<sup>164</sup> Dy (28.2 %), <sup>16</sup> O + <sup>148</sup> Sm (11.2 %), <sup>16</sup> O + <sup>148</sup> Nd (5.7 %)
	33.4	<u><sup>166</sup>Er</u>	<sup>16</sup> O + <sup>150</sup> Sm (7.5 %), <sup>16</sup> O + <sup>150</sup> Nd (5.6 %)
	22.9	<sup>167</sup> Er	<sup>16</sup> O + <sup>151</sup> Eu (47.7 %)
	27.1	<sup>168</sup> Er	<sup>168</sup> Yb (0.1 %), <sup>16</sup> O + <sup>152</sup> Sm (26.6 %), <sup>16</sup> O + <sup>152</sup> Gd (0.2 %)
	14.9	<sup>170</sup> Er	<sup>170</sup> Yb (3.0 %), <sup>16</sup> O + <sup>154</sup> Sm (22.5 %), <sup>16</sup> O + <sup>154</sup> Gd (2.1 %)
Tm	100	<u><sup>169</sup>Tm</u>	<sup>16</sup> O + <sup>153</sup> Eu (52.1 %)

Tabla A1. Continuación.

<i>Elemento</i>	<i>Abundancia natural (%)</i>	<i>Isótopo</i>	<i>Interferencias teóricas</i>
Yb	0.14	<sup>168</sup> Yb	<sup>168</sup> Er (27.1 %), <sup>16</sup> O + <sup>152</sup> Sm (26.6 %), <sup>16</sup> O + <sup>152</sup> Gd (0.2 %)
	3.0	<sup>170</sup> Yb	<sup>170</sup> Er (14.9 %), <sup>16</sup> O + <sup>154</sup> Sm (22.5 %), <sup>16</sup> O + <sup>154</sup> Gd (2.1 %)
	14.3	<sup>171</sup> Yb	<sup>16</sup> O + <sup>155</sup> Gd (14.7 %), <sup>18</sup> O + <sup>153</sup> Eu (0.1 %)
	21.8	<u><sup>172</sup>Yb</u>	<sup>16</sup> O + <sup>156</sup> Gd (20.4 %)
	16.1	<sup>173</sup> Yb	<sup>16</sup> O + <sup>157</sup> Gd (15.6 %)
	31.8	<sup>174</sup> Yb	<sup>174</sup> Hf (0.2 %), <sup>16</sup> O + <sup>158</sup> Gd (24.8 %), <sup>16</sup> O + <sup>158</sup> Dy (0.9%)
	12.7	<sup>176</sup> Yb	<sup>176</sup> Hf (5.2 %), <sup>176</sup> Lu (2.6 %), <sup>16</sup> O + <sup>160</sup> Gd (21.8 %), <sup>16</sup> O + <sup>160</sup> Dy (2.3 %)
	Lu	97.4	<u><sup>175</sup>Lu</u>
2.60		<sup>176</sup> Lu	<sup>176</sup> Yb (12.7 %), <sup>176</sup> Hf (5.2 %), <sup>16</sup> O + <sup>160</sup> Gd (21.8 %), <sup>16</sup> O + <sup>160</sup> Dy (2.3 %)
Hf	0.20	<sup>174</sup> Hf	<sup>174</sup> Yb (31.8 %), <sup>16</sup> O + <sup>158</sup> Gd (24.8 %), <sup>16</sup> O + <sup>158</sup> Dy (0.9 %)
	5.23	<sup>176</sup> Hf	<sup>176</sup> Yb (12.7 %), <sup>176</sup> Lu (2.6 %), <sup>16</sup> O + <sup>160</sup> Gd (21.8 %), <sup>16</sup> O + <sup>160</sup> Dy (2.3 %)
	18.6	<sup>177</sup> Hf	<sup>16</sup> O + <sup>161</sup> Dy (18.8 %), <sup>18</sup> O + <sup>159</sup> Tb (0.2 %)
	27.2	<u><sup>178</sup>Hf</u>	<sup>16</sup> O + <sup>162</sup> Dy (25.5 %), <sup>16</sup> O + <sup>162</sup> Er (0.1 %)
	13.8	<sup>179</sup> Hf	<sup>16</sup> O + <sup>163</sup> Dy (24.9 %)
	35.1	<sup>180</sup> Hf	<sup>180</sup> W (0.1 %), <sup>16</sup> O + <sup>164</sup> Dy (28.1 %), <sup>16</sup> O + <sup>164</sup> Er (1.6 %)
Ta	0.01	<sup>180</sup> Ta	<sup>180</sup> Hf (35.1 %), <sup>40</sup> Ar + <sup>140</sup> Ce (88.1 %)
	99.99	<u><sup>181</sup>Ta</u>	<sup>16</sup> O + <sup>165</sup> Ho (99.8 %), <sup>40</sup> Ar + <sup>141</sup> Pr (99.6 %)
Th	100	<u><sup>232</sup>Th</u>	
U	0.01	<sup>234</sup> U	
	0.72	<sup>235</sup> U	
	99.3	<u><sup>238</sup>U</u>	

**Tabla A.2.** Media de las concentraciones obtenidas en este trabajo para los CRM analizados y valores recomendados para los mismos (r.v.). La incertidumbre correspondiente a cada elemento indica el 95 % de confianza.

		AGV-1				AGV-2			
		R.V.	Resultados	SD	Recuperación	R.V.	Resultados	SD	Recuperación
			n = 16	(%)	(%)		n = 7	(%)	(%)
SiO2	(%)	58.8	58.4	6	99	59.3	61.3	5	103
Al2O3	(%)	17.2	16.7	5	97	16.9	17.4	4	103
TiO2	(%)	1.05	1.00	8	94	1.05	1.00	4	95
CaO	(%)	4.94	5.00	8	101	5.20	5.68	6	109
Fe2O3(t)	(%)	6.77	6.60	6	98	6.69	7.18	6	107
K2O	(%)	2.92	3.20	6	111	2.88	3.33	6	116
MgO	(%)	1.53	1.60	3	102	1.79	1.68	6	94
MnO	(%)	0.097	0.10	6	88	0.10	0.10	7	100
Na2O	(%)	4.26	4.20	5	99	4.19	4.48	4	107
P2O5	(%)	0.50	0.50	3	97	0.48	0.47	5	98
Ba	(ppm)	1200	1176	8	98	1130	1182	6	105
Co	(ppm)	15.2	14.4	8	95	16.0	17.6	7	110
Cr	(ppm)	9.40	9.07	16	97	16.0	17.0	6	106
Cs	(ppm)	1.26	2.29	16	182	1.20	1.85	4	154
Cu	(ppm)	58.0	59.9	18	103	53.0	68.6	5	129
Hf	(ppm)	5.10	4.97	9	97	5.00	5.11	7	102
Nb	(ppm)	14.6	14.3	7	98	14.5	13.6	12	94
Ni	(ppm)	15.5	11.7	2	75	20.0	14.0	16	70
Rb	(ppm)	66.6	73.8	4	111	66.3	82.9	7	125
Sn	(ppm)	4.90	5.03	14	103	2.30	2.14	7	93
Sr	(ppm)	660	649	7	98	661	685	7	104
Ta	(ppm)	0.87	0.85	11	97	0.87	0.90	9	103
Th	(ppm)	6.40	6.23	5	97	6.10	6.53	6	107
U	(ppm)	1.93	1.89	8	98	1.86	1.91	9	102
V	(ppm)	119	117	6	98	122	124	6	102
Y	(ppm)	19.0	20.0	6	105	19.0	21.2	7	112
Zn	(ppm)	87.0	88.4	9	102	86.0	102	8	119
Zr	(ppm)	231	226	9	98	230	228	8	99
La	(ppm)	38.2	37.9	8	99	37.9	38.4	6	101
Ce	(ppm)	67.6	68.2	10	101	68.6	69.3	6	101
Pr	(ppm)	8.30	8.54	7	103	7.84	8.76	6	112
Nd	(ppm)	31.7	31.9	7	101	30.5	32.0	6	105
Sm	(ppm)	5.72	5.80	8	101	5.49	5.72	6	104
Eu	(ppm)	1.58	1.62	7	103	1.53	1.63	6	106
Gd	(ppm)	4.70	4.94	13	105	4.52	4.51	6	100
Tb	(ppm)	0.69	0.66	8	95	0.64	0.66	5	103
Dy	(ppm)	3.55	3.60	7	101	3.47	3.67	6	106
Ho	(ppm)	0.68	0.68	6	100	0.65	0.72	6	110
Er	(ppm)	1.82	1.81	10	99	1.81	1.78	6	98
Tm	(ppm)	0.28	0.26	6	95	0.26	0.28	6	107
Yb	(ppm)	1.63	1.65	8	101	1.62	1.68	7	104
Lu	(ppm)	0.244	0.25	6	104	0.247	0.28	6	113

Jochum and Nehring (3/2007)

Jochum and Nehring (3/2007)

Tabla A.2. Continuación

		BCR-1				BCR-2			
		R.V.	Resultados n = 7	SD (%)	Recuperación (%)	R.V.	Resultados n = 15	SD (%)	Recuperación (%)
<b>SiO2</b>	(%)	54.1	54.0	4	100	54.1	54.2	3	100
<b>Al2O3</b>	(%)	13.6	13.3	4	98	13.5	13.4	7	99
<b>TiO2</b>	(%)	2.24	2.22	4	99	2.26	2.20	7	100
<b>CaO</b>	(%)	7.12	7.15	4	100	7.12	6.90	5	97
<b>Fe2O3(t)</b>	(%)	13.4	13.5	2	101	13.8	13.6	5	98
<b>K2O</b>	(%)	1.70	1.67	2	98	1.79	1.70		96
<b>MgO</b>	(%)	3.56	3.46	4	97	3.59	3.40	5	94
<b>MnO</b>	(%)	0.19	0.19	2	99	0.20	0.20	11	106
<b>Na2O</b>	(%)	3.27	3.28	5	100	3.16	3.20	8	101
<b>P2O5</b>	(%)	0.36	0.34	4	95	0.35	0.00	16	103
<b>Ba</b>	(ppm)	682	675	1	99	677	660	5	97
<b>Co</b>	(ppm)	37.0	35.9	2	97	37.0	36.0	4	96
<b>Cr</b>	(ppm)	13.0	12.3	13	95	18.0	15.0	13	84
<b>Cs</b>	(ppm)	0.93	0.79	12	85	1.00	1.00	11	109
<b>Cu</b>	(ppm)	21.0	16.1	7	77	21.0	14.0	13	68
<b>Hf</b>	(ppm)	4.90	4.61	1	94	4.90	5.00	5	96
<b>Nb</b>	(ppm)	12.8	11.5	7	90	13.0	13.0	18	105
<b>Ni</b>	(ppm)	12.0	3.96	36	33	18.0	7.00	29	40
<b>Rb</b>	(ppm)	47.3	45.0	5	95	47.0	48.0	6	101
<b>Sn</b>	(ppm)	2.70	2.26	6	84				
<b>Sr</b>	(ppm)	334	297	10	89	340	331	8	97
<b>Ta</b>	(ppm)	0.79	0.80	6	101	1.00	1.00	12	94
<b>Th</b>	(ppm)	5.90	5.98	2	101	5.70	5.96	5	105
<b>U</b>	(ppm)	1.69	1.60	6	94	1.70	1.62	5	96
<b>V</b>	(ppm)	410	414	2	101	416	416	6	100
<b>Y</b>	(ppm)	36.0	37.7	4	105	37.0	37.5	6	101
<b>Zn</b>	(ppm)	130	146	5	113	127	146	12	115
<b>Zr</b>	(ppm)	189	177	5	93	184	176	5	95
<b>La</b>	(ppm)	25.2	24.0	1	95	24.9	23.9	7	96
<b>Ce</b>	(ppm)	53.7	50.1	1	93	52.9	49.5	6	94
<b>Pr</b>	(ppm)	6.80	6.96	1	102	6.70	6.93	7	103
<b>Nd</b>	(ppm)	28.7	28.5	2	99	28.7	28.6	6	100
<b>Sm</b>	(ppm)	6.62	6.47	2	98	6.58	6.46	5	98
<b>Eu</b>	(ppm)	1.95	1.85	2	95	1.96	1.85	5	94
<b>Gd</b>	(ppm)	6.74	5.78	1	86	6.75	5.71	5	85
<b>Tb</b>	(ppm)	1.07	1.01	2	95	1.07	0.97	4	91
<b>Dy</b>	(ppm)	6.33	6.37	2	101	6.41	6.36	5	99
<b>Ho</b>	(ppm)	1.28	1.31	2	103	1.28	1.28	4	100
<b>Er</b>	(ppm)	3.62	3.33	2	92	3.66	3.29	4	90
<b>Tm</b>	(ppm)	0.54	0.54	2	99	0.54	0.53	4	99
<b>Yb</b>	(ppm)	3.37	3.25	2	96	3.38	3.31	6	98
<b>Lu</b>	(ppm)	0.50	0.53	2	106	0.503	0.50	4	99

Jochum and Nehring (11/2006)

Jochum and Nehring (11/2006)

Tabla A.2. Continuación

		BE-N				BIR-1			
		R.V.	Resultados n = 11	SD (%)	Recuperación (%)	R.V.	Resultados n = 8	SD (%)	Recuperación (%)
SiO2	(%)	38.2	38.6	5	101	47.7	46.9	3	98
Al2O3	(%)	10.1	9.60	4	95	15.4	15.4	3	100
TiO2	(%)	2.61	2.60	2	101	0.97	0.80	4	85
CaO	(%)	13.9	13.5	5	97	13.4	13.1	2	98
Fe2O3(t)	(%)	12.8	12.6	1	98	11.3	11.6	2	103
K2O	(%)	1.39	1.00	1	68	0.03	0.00	6	73
MgO	(%)	13.2	12.5	1	95	9.70	9.40	2	97
MnO	(%)	0.20	0.20	1	99	0.176	0.20	1	102
Na2O	(%)	3.18	2.80	3	87	1.81	1.80	2	97
P2O5	(%)	1.05	1.00	2	95	0.027	0.00	40	41
Ba	(ppm)	1025	1002	3	98	7.14	5.00	13	70
Co	(ppm)	60.0	62.1	9	104	52.0	52.9	2	102
Cr	(ppm)	360	482	20	134	391	378	1	97
Cs	(ppm)	0.80				0.007		<MDL	
Cu	(ppm)	72.0	58.7	3	82	119	142	4	120
Hf	(ppm)	5.60	5.54	4	99	0.582	0.58	5	99
Nb	(ppm)	105	114	5	109	0.55		<MDL	
Ni	(ppm)	267	245	2	92	166	161	4	97
Rb	(ppm)	47.0	24.7	30	53	0.20		<MDL	
Sn	(ppm)	2.00	1.74	20	87	0.60	0.62	9	103
Sr	(ppm)	1370	1384	1	101	109	86.8	2	80
Ta	(ppm)	5.70	5.03	10	88	0.036			
Th	(ppm)	10.4	10.8	2	104	0.032	0.04	14	109
U	(ppm)	2.40	2.47	4	103	0.01	0.00	48	24
V	(ppm)	235	234	2	100	319	329	1	103
Y	(ppm)	30.0	31.5	4	105	15.6	16.3	2	104
Zn	(ppm)	120	156	2	130	72.0	69.6	10	97
Zr	(ppm)	260	258	5	99	14.0	14.0	6	100
La	(ppm)	82.0	78.9	5	96	0.615	0.57	5	93
Ce	(ppm)	152	147	5	96	1.92	1.80	6	94
Pr	(ppm)	17.5	17.6	4	100	0.37	0.37	2	101
Nd	(ppm)	67.0	66.2	2	99	2.38	2.32	2	97
Sm	(ppm)	12.2	12.0	2	98	1.12	1.11	3	99
Eu	(ppm)	3.60	3.56	5	99	0.53	0.49	3	92
Gd	(ppm)	9.70	10.1	9	104	1.87	1.66	2	89
Tb	(ppm)	1.30	1.27	8	98	0.36	0.34	2	95
Dy	(ppm)	6.40	6.38	2	100	2.51	2.58	2	103
Ho	(ppm)	1.10	1.05	3	96	0.56	0.57	2	103
Er	(ppm)	2.50	2.49	8	100	1.66	1.61	5	97
Tm	(ppm)	0.34	0.32	4	95	0.25	0.26	4	105
Yb	(ppm)	1.80	1.82	3	101	1.65	1.64	4	99
Lu	(ppm)	0.24	0.25	2	105	0.25	0.26	3	104

Govindaraju (1994)

Jochum and Nehring (11/2006)

Tabla A.2. Continuación

		BHVO-2				G-2			
		R.V.	Resultados n = 16	SD (%)	Recuperación (%)	R.V.	Resultados n = 12	SD (%)	Recuperación (%)
<b>SiO2</b>	(%)	49.9	50.1	8	100	69.1	65.2	9	94
<b>Al2O3</b>	(%)	13.5	13.5	8	100	15.4	14.4	3	94
<b>TiO2</b>	(%)	2.73	2.80	9	101	0.48	0.50	2	94
<b>CaO</b>	(%)	11.4	11.5	9	101	1.96	1.90	2	97
<b>Fe2O3(t)</b>	(%)	12.3	12.5	1	102	2.66	2.70	5	101
<b>K2O</b>	(%)	0.52	0.50	2	101	4.48	4.60	4	103
<b>MgO</b>	(%)	7.23	7.30	8	101	0.75	0.70	2	87
<b>MnO</b>	(%)	0.17	0.20	3	103	0.03	0.00	3	107
<b>Na2O</b>	(%)	2.22	2.30	8	102	4.08	3.70	3	91
<b>P2O5</b>	(%)	0.27		<MDL		0.14	0.10	5	98
<b>Ba</b>	(ppm)	131	104	2	79	1882	1836	8	98
<b>Co</b>	(ppm)	45.0	43.7	2	97	4.60	4.25	4	92
<b>Cr</b>	(ppm)	280	286	2	102	8.70			
<b>Cs</b>	(ppm)	0.10		<MDL		1.34	1.35	2	101
<b>Cu</b>	(ppm)	127	138	3	109	11.0	10.8	2	98
<b>Hf</b>	(ppm)	4.36	4.15	3	95	7.90	7.60	3	96
<b>Nb</b>	(ppm)	18.1	17.9	10	99	12.0	10.0	10	84
<b>Ni</b>	(ppm)	119	113	2	95	5.00			
<b>Rb</b>	(ppm)	9.11	9.20	10	101	170	138	5	81
<b>Sn</b>	(ppm)	1.70	1.69	4	100	1.80	5.43	18	302
<b>Sr</b>	(ppm)	396	390	5	98	478	467	3	98
<b>Ta</b>	(ppm)	1.14	1.18	3	103	0.88			
<b>Th</b>	(ppm)	1.22	1.21	1	99	24.7	25.2	2	102
<b>U</b>	(ppm)	0.403	0.39	4	97	2.07	1.80	7	87
<b>V</b>	(ppm)	317	319	1	101	36.0	34.4	4	95
<b>Y</b>	(ppm)	26.0	26.7	3	103	11.0	9.94	3	90
<b>Zn</b>	(ppm)	103	133	6	129	86.0	85.9	5	100
<b>Zr</b>	(ppm)	172	164	8	95	309	299	6	97
<b>La</b>	(ppm)	15.2	14.4	3	95	89.0	84.4	11	95
<b>Ce</b>	(ppm)	37.5	34.8	3	93	160	154	11	96
<b>Pr</b>	(ppm)	5.35	5.37	2	100	18.0	17.4	8	96
<b>Nd</b>	(ppm)	24.5	24.0	2	98	55.0	52.9	7	96
<b>Sm</b>	(ppm)	6.07	5.94	2	98	7.20	7.01	7	97
<b>Eu</b>	(ppm)	2.07	1.87	2	90	1.40	1.40	6	100
<b>Gd</b>	(ppm)	6.24	5.19	3	83	4.30	4.39	6	102
<b>Tb</b>	(ppm)	0.92	0.89	2	97	0.48	0.45	6	94
<b>Dy</b>	(ppm)	5.31	5.26	2	99	2.40	2.17	5	90
<b>Ho</b>	(ppm)	0.98	0.99	1	101	0.40	0.35	5	88
<b>Er</b>	(ppm)	2.54	2.30	1	91	0.92	0.84	4	91
<b>Tm</b>	(ppm)	0.33	0.34	2	103	0.18	0.12	7	67
<b>Yb</b>	(ppm)	2.00	1.92	2	96	0.80	0.72	5	90
<b>Lu</b>	(ppm)	0.274	0.29	2	107	0.11	0.11	6	96

Jochum and Nehring (11/2006)

Govindaraju (1994)

Tabla A.2. Continuación

		JA-2				JG-1a			
		R.V.	Resultados n = 4	SD (%)	Recuperación (%)	R.V.	Resultados n = 11	SD (%)	Recuperación (%)
SiO2	(%)	56.4	53.4	3	95	72.3	73.6	2	102
Al2O3	(%)	15.4	16.1	7	104	14.3	14.4	2	101
TiO2	(%)	0.66	0.67	12	102	0.25	0.20	5	84
CaO	(%)	6.29	5.50	10	87	2.13	2.30	2	109
Fe2O3(t)	(%)	6.21	6.40	8	103	2.00	1.90	6	96
K2O	(%)	1.81	1.61	4	89	3.96	4.10	2	103
MgO	(%)	7.60	8.64	11	114	0.69	0.60	3	87
MnO	(%)	0.11	0.11	5	102	0.06	0.10	7	94
Na2O	(%)	3.11	3.01	6	97	3.39	3.50	3	102
P2O5	(%)	0.15	0.09	21	62	0.08		<MDL	
Ba	(ppm)	321	304	4	95	470	457	8	97
Co	(ppm)	29.5	26.0	4	88	5.90	7.20	4	122
Cr	(ppm)	436	403	9	92	17.6	17.4	9	93
Cs	(ppm)	4.63	3.10	8	67	10.6	12.4	3	117
Cu	(ppm)	29.7	25.2	9	85	1.67	1.70	32	102
Hf	(ppm)	2.86	2.80	9	98	3.59	3.61	2	101
Nb	(ppm)	9.47	4.22	10	45	11.4	10.7	7	94
Ni	(ppm)	130	121	24	93	6.91	4.23	5	61
Rb	(ppm)	72.9	47.7	7	70	178	179	3	100
Sn	(ppm)	1.68	0.54	8	32	4.47	5.28	5	118
Sr	(ppm)	252	249	9	99	187	151	4	81
Ta	(ppm)	0.80		<MDL		1.90	1.70	3	89
Th	(ppm)	5.03	5.27	6	105	12.8	13.0	1	102
U	(ppm)	2.21	2.32	10	105	4.69	4.39	4	94
V	(ppm)	126	118	9	94	22.7	20.4	1	90
Y	(ppm)	18.3	18.4	8	101	32.1	32.7	2	102
Zn	(ppm)	64.7	56.9	16	88	36.5	37.1	7	102
Zr	(ppm)	116	100.0	4	86	118	114	3	97
La	(ppm)	15.8	16.2	6	102	21.3	22.0	1	103
Ce	(ppm)	32.7	33.8	5	103	45.0	45.7	1	101
Pr	(ppm)	3.84	3.93	6	102	5.63	5.55	1	99
Nd	(ppm)	13.9	15.1	5	109	20.4	20.3	1	100
Sm	(ppm)	3.11	3.24	5	104	4.53	4.51	1	100
Eu	(ppm)	0.93	0.94	6	101	0.70	0.70	1	99
Gd	(ppm)	3.06	2.33	19	76	4.08	4.03	1	99
Tb	(ppm)	0.44		<MDL		0.81	0.76	1	94
Dy	(ppm)	2.80	3.17	6	113	4.44	5.01	1	113
Ho	(ppm)	0.50	0.63	6	126	0.82	1.06	1	130
Er	(ppm)	1.48	1.90	5	128	2.57	2.83	1	110
Tm	(ppm)	0.28	0.28	4	100	0.38	0.49	1	129
Yb	(ppm)	1.62	1.80	6	111	2.70	3.09	1	115
Lu	(ppm)	0.27	0.28	5	104	0.44	0.50	1	114

Imai et al. (1995)

Imai et al. (1995)

Tabla A.2. Continuación

		MA-N			
		R.V.	Resultados n = 6	SD (%)	Recuperación (%)
<b>SiO2</b>	(%)	66.6	66.9	6	100
<b>Al2O3</b>	(%)	17.6	18.0	4	102
<b>TiO2</b>	(%)	0.01	0.02	13	200
<b>CaO</b>	(%)	0.59	0.49	50	83
<b>Fe2O3(t)</b>	(%)	0.47	0.48	11	102
<b>K2O</b>	(%)	3.18	3.35	5	105
<b>MgO</b>	(%)	0.04	0.04	5	100
<b>MnO</b>	(%)	0.04	0.04	9	100
<b>Na2O</b>	(%)	5.84	6.00	4	103
<b>P2O5</b>	(%)	1.39	1.34	8	96
<b>Ba</b>	(ppm)	42.0	41.2	8	98
<b>Co</b>	(ppm)	0.50	0.36	49	71
<b>Cr</b>	(ppm)	3.00		<MDL	
<b>Cs</b>	(ppm)	640	660	2	103
<b>Cu</b>	(ppm)	140	136	7	97
<b>Hf</b>	(ppm)	4.50	4.51	8	100
<b>Nb</b>	(ppm)	173	169	5	98
<b>Ni</b>	(ppm)	3.00	2.79	56	93
<b>Rb</b>	(ppm)	3600	3635	3	101
<b>Sn</b>	(ppm)	900	921	3	102
<b>Sr</b>	(ppm)	84.0	77.4	4	92
<b>Ta</b>	(ppm)	290	324	4	112
<b>Th</b>	(ppm)	1.40	1.76	7	126
<b>U</b>	(ppm)	12.5	14.7	9	117
<b>V</b>	(ppm)	0.20	0.41	29	205
<b>Y</b>	(ppm)	0.40	0.30	34	75
<b>Zn</b>	(ppm)	220	133	20	60
<b>Zr</b>	(ppm)	25.0	27.0	5	108
<b>La</b>	(ppm)	0.50	0.49	5	98
<b>Ce</b>	(ppm)	0.90	0.93	7	103
<b>Pr</b>	(ppm)	0.10	0.13	6	130
<b>Nd</b>	(ppm)	0.40	0.39	10	98
<b>Sm</b>	(ppm)	0.09	0.10	8	111
<b>Eu</b>	(ppm)	0.02	0.03	8	150
<b>Gd</b>	(ppm)	0.08	0.08	12	100
<b>Tb</b>	(ppm)	0.01	0.02	8	200
<b>Dy</b>	(ppm)	0.07	0.07	20	100
<b>Ho</b>	(ppm)	0.02	0.02	34	118
<b>Er</b>	(ppm)	0.04	0.05	7	125
<b>Tm</b>	(ppm)	0.01	0.02	14	286
<b>Yb</b>	(ppm)	0.04	0.05	5	125
<b>Lu</b>	(ppm)	0.01	0.02	14	400

Govindaraju (1994)

**Tabla A.3.** Factores de recuperación para el análisis de material de referencia BIR-1 con diferentes factores de dilución. RV: Valores recomendados (Jochum and Nehring 11/2006), LOQ: límite de cuantificación; 10 veces la desviación estándar del análisis de 11 blancos de procedimiento.

BIR-1	R.V.	Recuperación	Recuperación	Recuperación
		(1:6500)	(1:4000)	(1:3000)
Rb (ppm)	0.23	< LOQ	< LOQ	96.6
Sr (ppm)	108.81	103.2	109.3	107.3
Y (ppm)	15.73	93.0	96.9	98.1
Zr (ppm)	15.42	< LOQ	110.9	97
Nb (ppm)	0.71	< LOQ	< LOQ	105
Ba (ppm)	6.97	80.9	102.6	101.1
La (ppm)	0.72	94.5	110.2	105.9
Ce (ppm)	1.91	83.2	98.3	98.1
Pr (ppm)	0.37	77.8	91.3	92.7
Nd (ppm)	2.35	76.6	79.8	82
Sm (ppm)	1.22	92.0	109.9	98
Eu (ppm)	0.51	85.1	99.2	103.2
Gd (ppm)	1.81	104.7	116	108.9
Tb (ppm)	0.35	84.6	99.5	101.7
Dy (ppm)	2.59	83.9	98.6	100.7
Ho (ppm)	0.56	80.5	97.5	98.8
Er (ppm)	1.65	82.9	98.9	100
Tm (ppm)	0.24	78.9	92.5	99
Yb (ppm)	1.62	81.5	96.7	99.2
Lu (ppm)	0.3	92.5	115.3	101.9
Hf (ppm)	0.6	< LOQ	107.5	102.3
Ta (ppm)	0.04	< LOQ	< LOQ	104.8
Th (ppm)	0.03	92.5	94.3	98.8
U (ppm)	0.01	< LOQ	< LOQ	102.2

Tabla A.4. Resultados obtenidos para la relación de  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  para el JNdi-1

	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE		$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE
JNdi-1_01	0.512072	0.000025	JNdi-1_35	0.512084	0.000018
JNdi-1_02	0.512075	0.000021	JNdi-1_36	0.512080	0.000024
JNdi-1_03	0.512068	0.000024	JNdi-1_37	0.512101	0.000017
JNdi-1_04	0.512072	0.000028	JNdi-1_38	0.512073	0.000021
JNdi-1_05	0.512087	0.000025	JNdi-1_39	0.512081	0.000020
JNdi-1_06	0.512076	0.000023	JNdi-1_40	0.512089	0.000014
JNdi-1_07	0.512068	0.000018	JNdi-1_41	0.512090	0.000021
JNdi-1_08	0.512097	0.000015	JNdi-1_42	0.512081	0.000020
JNdi-1_09	0.512112	0.000017	JNdi-1_43	0.512073	0.000018
JNdi-1_10	0.512102	0.000019	JNdi-1_44	0.512087	0.000021
JNdi-1_11	0.512100	0.000024	JNdi-1_45	0.512084	0.000020
JNdi-1_12	0.512074	0.000025	JNdi-1_46	0.512063	0.000021
JNdi-1_13	0.512088	0.000007	JNdi-1_47	0.512088	0.000017
JNdi-1_14	0.512082	0.000009	JNdi-1_48	0.512077	0.000020
JNdi-1_15	0.512080	0.000011	JNdi-1_49	0.512073	0.000017
JNdi-1_16	0.512080	0.000010	JNdi-1_50	0.512094	0.000020
JNdi-1_17	0.512083	0.000005	JNdi-1_51	0.512061	0.000018
JNdi-1_18	0.512082	0.000004	JNdi-1_52	0.512088	0.000019
JNdi-1_19	0.512091	0.000005	JNdi-1_53	0.512091	0.000023
JNdi-1_20	0.512083	0.000005	JNdi-1_54	0.512076	0.000021
JNdi-1_21	0.512083	0.000005	JNdi-1_55	0.512067	0.000032
JNdi-1_22	0.512082	0.000004	JNdi-1_56	0.512078	0.000023
JNdi-1_23	0.512091	0.000005	JNdi-1_57	0.512075	0.000015
JNdi-1_24	0.512083	0.000005			
JNdi-1_25	0.512077	0.000006			
JNdi-1_26	0.512072	0.000005			
JNdi-1_27	0.512072	0.000008			
JNdi-1_28	0.512085	0.000015			
JNdi-1_29	0.512091	0.000017			
JNdi-1_30	0.512075	0.000015			
JNdi-1_31	0.512089	0.000026			
JNdi-1_32	0.512080	0.000021			
JNdi-1_33	0.512087	0.000021			
JNdi-1_34	0.512086	0.000019			

**Tabla A.5.** Resultados obtenidos de la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  para la solución Tune

	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE
Tune_01	0.511720	0.000018
Tune_02	0.511744	0.000019
Tune_03	0.511709	0.000019
Tune_04	0.511718	0.000006
Tune_05	0.511704	0.000009
Tune_06	0.511722	0.000017
Tune_07	0.511722	0.000012
Tune_08	0.511714	0.000009
Tune_09	0.511683	0.000012
Tune_10	0.511694	0.000011
Tune_11	0.511707	0.000017
Tune_12	0.511695	0.000013
Tune_13	0.511714	0.000011
Tune_14	0.511714	0.000006
Tune_15	0.511709	0.000014
Tune_16	0.511712	0.000016

**Tabla A.6.** Resultados obtenidos de la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  para el JMC 321

	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE
JMC 321_01	0.512102	0.000005
JMC 321_02	0.512131	0.000026
JMC 321_03	0.512123	0.000033
JMC 321_04	0.512111	0.000027
JMC 321_05	0.512130	0.000025
JMC 321_06	0.512107	0.000017
JMC 321_07	0.512122	0.000021
JMC 321_08	0.512114	0.000023
JMC 321_09	0.512122	0.000025

**Tabla A.7.** Resultados obtenidos de la relación de  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  para los distintos Ames. Ratio Sm/Nd: 1:1

	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$
AMES 1-1_01	0.511986	0.000013	0.6291
AMES 1-1_02	0.511985	0.000011	0.6269
AMES 1-1_03	0.511983	0.000013	0.6285
AMES 1-1_04	0.511960	0.000013	0.6311
AMES 1-1_05	0.511957	0.000014	0.6285
AMES 1-1_06	0.511962	0.000015	0.6292
AMES 1-1_07	0.511980	0.000011	0.6283
AMES 1-1_08	0.511979	0.000005	0.6235
AMES 1-1_09	0.511964	0.000008	0.6233
AMES 1-1_10	0.511991	0.000012	0.6236
AMES 1-1_11	0.511984	0.000007	0.6234
AMES 1-1_12	0.511984	0.000006	0.6238
AMES 1-1_13	0.511979	0.000005	0.6231
AMES 1-1_14	0.511978	0.000004	0.6231
AMES 1-1_15	0.511986	0.000011	0.6230
AMES 1-1_16	0.511979	0.000005	0.6233
AMES 1-1_17	0.511980	0.000011	0.6233
AMES 1-1_18	0.511980	0.000007	0.6233

Tabla A.7. Continuación. Ratio Sm/Nd: 2:1

	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$		$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	
AMES 2-1_01	0.511949	0.000018	0.3150		AMES 2-1_25	0.511972	0.000018	0.3137
AMES 2-1_02	0.511965	0.000017	0.3141		AMES 2-1_26	0.511971	0.000013	0.3130
AMES 2-1_03	0.511964	0.000005	0.3130		AMES 2-1_27	0.511972	0.000011	0.3127
AMES 2-1_04	0.511967	0.000007	0.3129		AMES 2-1_28	0.511973	0.000008	0.3149
AMES 2-1_05	0.511958	0.000006	0.3129		AMES 2-1_29	0.511981	0.000022	0.3110
AMES 2-1_06	0.511964	0.000007	0.3130		AMES 2-1_30	0.511974	0.000010	0.3073
AMES 2-1_07	0.511942	0.000013	0.3143		AMES 2-1_31	0.511977	0.000020	0.3106
AMES 2-1_08	0.511949	0.000009	0.3137		AMES 2-1_32	0.511975	0.000023	0.3106
AMES 2-1_09	0.511961	0.000016	0.3149		AMES 2-1_33	0.511968	0.000011	0.3103
AMES 2-1_10	0.511959	0.000014	0.3144		AMES 2-1_34	0.511977	0.000007	0.3104
AMES 2-1_11	0.511964	0.000009	0.3147		AMES 2-1_35	0.511969	0.000008	0.3104
AMES 2-1_12	0.511955	0.000013	0.3142		AMES 2-1_36	0.511968	0.000007	0.3104
AMES 2-1_13	0.511960	0.000012	0.3137		AMES 2-1_37	0.511974	0.000005	0.3103
AMES 2-1_14	0.511953	0.000017	0.3131		AMES 2-1_38	0.511972	0.000005	0.3105
AMES 2-1_15	0.511964	0.000010	0.3129		AMES 2-1_39	0.511962	0.000007	0.3101
AMES 2-1_16	0.511975	0.000004	0.3136		AMES 2-1_40	0.511971	0.000003	0.3101
AMES 2-1_17	0.511962	0.000020	0.3134		AMES 2-1_41	0.511966	0.000006	0.3102
AMES 2-1_18	0.511963	0.000019	0.3132		AMES 2-1_42	0.511973	0.000009	0.3102
AMES 2-1_19	0.511954	0.000015	0.3130		AMES 2-1_43	0.511956	0.000005	0.3101
AMES 2-1_20	0.511972	0.000004	0.3138		AMES 2-1_44	0.511958	0.000008	0.3103
AMES 2-1_21	0.511964	0.000026	0.3136		AMES 2-1_45	0.511970	0.000008	0.3102
AMES 2-1_22	0.511967	0.000009	0.3124		AMES 2-1_46	0.511966	0.000007	0.3103
AMES 2-1_23	0.511955	0.000014	0.3147		AMES 2-1_47	0.511966	0.000008	0.3103
AMES 2-1_24	0.511962	0.000018	0.3139		AMES 2-1_48	0.511969	0.000012	0.3103

Tabla A.7. Continuación. Ratio Sm/Nd: 5:1

	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$
AMES 5-1_01	0.511959	0.000010	0.1227
AMES 5-1_02	0.511945	0.000009	0.1227
AMES 5-1_03	0.511950	0.000013	0.1229
AMES 5-1_04	0.511952	0.000008	0.1229
AMES 5-1_05	0.511947	0.000008	0.1231
AMES 5-1_06	0.511941	0.000012	0.1229
AMES 5-1_07	0.511947	0.000019	0.1227
AMES 5-1_08	0.511933	0.000019	0.1228
AMES 5-1_09	0.511934	0.000009	0.1229
AMES 5-1_10	0.511964	0.000008	0.1215
AMES 5-1_11	0.511967	0.000012	0.1215
AMES 5-1_12	0.511954	0.000004	0.1216
AMES 5-1_13	0.511958	0.000012	0.1216
AMES 5-1_14	0.511966	0.000005	0.1214
AMES 5-1_15	0.511962	0.000007	0.1215
AMES 5-1_16	0.511961	0.000007	0.1215
AMES 5-1_17	0.511959	0.000009	0.1214
AMES 5-1_18	0.511956	0.000007	0.1215
AMES 5-1_19	0.511959	0.000006	0.1216
AMES 5-1_20	0.511953	0.000009	0.1216

Tabla A.8. Resultados isotópicos obtenidos para el material de referencia AC-E.

CRM	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE	$\epsilon\text{Nd}$	$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$
AC-E	0.512853	0.000005	+4.2	0.348412	0.000003	0.1637
AC-E	0.512853	0.000006	+4.2	0.348410	0.000003	0.1636
AC-E	0.512843	0.000004	+4.0	0.348410	0.000001	0.1631
AC-E	0.512839	0.000003	+3.9	0.348404	0.000002	0.1629
<b>Media (n = 4)</b>	<b>0.512847</b> <b>(SD = 7 10<sup>-6</sup>)</b>		<b>+4.1</b> <b>(SD = 0.2)</b>	<b>0.348409</b> <b>(SD = 3 10<sup>-6</sup>)</b>		<b>0.1633</b> <b>(RSD = 0.24 %)</b>

Tabla A.8. Continuación. Material AGV-2

CRM	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE	$\epsilon\text{Nd}$	$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$
AGV-2	0.512758	0.000004	+2.3	0.348404	0.000001	0.1109
AGV-2	0.512764	0.000009	+2.5	0.348405	0.000004	0.1098
AGV-2	0.512767	0.000008	+2.5	0.348414	0.000001	0.1105
AGV-2	0.512769	0.000014	+2.6	0.348401	0.000007	0.1097
AGV-2	0.512762	0.000010	+2.4	0.348399	0.000005	0.1095
AGV-2	0.512762	0.000003	+2.4	0.348409	0.000003	0.1111
<b>Media (n = 6)</b>	<b>0.512764</b> <b>(SD = 4 10<sup>-6</sup>)</b>		<b>+2.5</b> <b>(SD = 0.1)</b>	<b>0.348405</b> <b>(SD = 5 10<sup>-6</sup>)</b>		<b>0.1103</b> <b>(RSD = 0.61 %)</b>

Tabla A.8. Continuación. Material BCR-2

CRM	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE	$\epsilon\text{Nd}$	$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$
BCR-2	0.512612	0.000003	-0.5	0.348410	0.000003	0.1400
BCR-2	0.512599	0.000005	-0.8	0.348398	0.000005	0.1405
BCR-2	0.512623	0.000007	-0.3	0.348403	0.000006	0.1409
BCR-2	0.512608	0.000009	-0.6	0.348399	0.000003	0.1394
BCR-2	0.512605	0.000003	-0.6	0.348396	0.000002	0.1393
BCR-2	0.512607	0.000006	-0.6	0.348402	0.000005	0.1408
<b>Media (n = 6)</b>	<b>0.512609</b> <b>(SD = 8 10<sup>-6</sup>)</b>		<b>-0.6</b> <b>(SD = 0.2)</b>	<b>0.348401</b> <b>(SD = 5 10<sup>-6</sup>)</b>		<b>0.1402</b> <b>(RSD = 0.50 %)</b>

Tabla A.8. Continuación. Material BR.

CRM	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE	$\epsilon\text{Nd}$	$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$
BR	0.512864	0.000005	+4.4	0.348409	0.000003	0.1115
BR	0.512850	0.000003	+4.1	0.348409	0.000002	0.1112
BR	0.512859	0.000004	+4.3	0.348416	0.000001	0.1113
BR	0.512860	0.000008	+4.3	0.348414	0.000002	0.1116
<b>Media (n = 4)</b>	<b>0.512858</b> (SD = $6 \cdot 10^{-6}$ )		<b>+4.3</b> (SD = 0.1)	<b>0.348412</b> (SD = $4 \cdot 10^{-6}$ )		<b>0.1114</b> (RSD = 0.16 %)

Tabla A.8. Continuación. Material DR-N.

CRM	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE	$\epsilon\text{Nd}$	$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$
DR-N	0.512418	0.000006	-4.3	0.348396	0.000003	0.1343
DR-N	0.512414	0.000004	-4.4	0.348389	0.000004	0.1341
DR-N	0.512420	0.000009	-4.2	0.348385	0.000003	0.1351
DR-N	0.512433	0.000010	-4.0	0.348403	0.000003	0.1346
DR-N	0.512432	0.000009	-4.0	0.348401	0.000006	0.1355
DR-N	0.512430	0.000007	-4.0	0.348403	0.000006	0.1357
<b>Media (n = 6)</b>	<b>0.512425</b> (SD = $8 \cdot 10^{-6}$ )		<b>-4.2</b> (SD = 0.2)	<b>0.348396</b> (SD = $8 \cdot 10^{-6}$ )		<b>0.1349</b> (RSD = 0.48 %)

Tabla A.8. Continuación. Material JB-2.

CRM	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE	$\epsilon\text{Nd}$	$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$
JB-2	0.513063	0.000011	+8.3	0.348206	0.000006	0.2184
JB-2	0.513071	0.000016	+8.4	0.348286	0.000004	0.2152
JB-2	0.513066	0.000010	+8.3	0.348236	0.000006	0.2192
JB-2	0.513073	0.000020	+8.5	0.348303	0.000008	0.2165
JB-2	0.513059	0.000012	+8.2	0.348350	0.000009	0.2175
<b>Media (n = 5)</b>	<b>0.513066</b> (SD = $6 \cdot 10^{-6}$ )		<b>+8.3</b> (SD = 0.1)	<b>0.348276</b> (SD = $57 \cdot 10^{-6}$ )		<b>0.2174</b> (RSD = 0.72 %)

**Tabla A.8.** Continuación. Material W-2.

CRM	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE	$\epsilon\text{Nd}$	$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SE	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$
W-2	0.512488	0.000003	-2.9	0.348352	0.000004	0.1534
W-2	0.512490	0.000006	-2.9	0.348348	0.000009	0.1531
W-2	0.512495	0.000011	-2.8	0.348419	0.000010	0.1537
W-2	0.512487	0.000008	-2.9	0.348344	0.000006	0.1531
<b>Media (n = 4)</b>	<b>0.512490</b> <b>(SD = 4 10<sup>-6</sup>)</b>		<b>-2.9</b> <b>(SD = 0.1)</b>	<b>0.348366</b> <b>(SD = 36 10<sup>-6</sup>)</b>		<b>0.1533</b> <b>(RSD = 0.19 %)</b>

**Tabla A.9.** Análisis de elementos mayores y trazas de las Anfibolitas del Grupo #1 de la Formación Serie Negra (Zona de Ossa-Morena, Macizo Ibérico).

Muestra		SN-21	SN-23	SN-25	SN-26	SN-32	LE-7	LE-8
Grupo		Grupo #1						
SiO <sub>2</sub>	%	53.3	51.1	46.4	49.3	50.2	49.0	48.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	17.1	15.7	13.5	16	16.5	13.4	13.4
TiO <sub>2</sub>	%	0.56	0.53	0.94	0.79	0.76	1.90	1.85
CaO	%	11.2	10.2	7.97	10.0	8.41	9.14	9.21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3T</sub>	%	7.49	10.3	10.1	8.45	9.24	16.4	18.4
MgO	%	5.39	8.52	14.0	9.15	9.04	6.48	6.37
MnO	%	0.13	0.19	0.2	0.18	0.23	0.28	0.36
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0.06	0.08	0.15	0.16	0.14	0.18	0.20
LOI	%	1.04	1.45	3.83	2.39	2.49	0.88	0.65
TOTAL	%	99.3	100.6	99.1	98.9	99.9	99.7	100.6
Co	ppm	89.5	72.5	73.2	72.2	70.1	69.5	79.1
Cr	ppm	347	357	975	377	373	267	248
Cu	ppm	100.1	73.0	29.2	33.1	23.7	19.7	24.7
Hf	ppm	1.24	1.30	2.44	2.44	2.35	3.51	3.47
Nb	ppm	1.44	0.78	2.02	3.30	0.86	3.61	3.31
Ni	ppm	97.2	143	467	156	133	126	113
Th	ppm	0.09	0.08	0.18	0.16	0.09	0.59	0.49
Ta	ppm	0.21	0.12	0.22	0.30	0.14	0.26	0.30
V	ppm	256	234	178	221	202	478	520
Y	ppm	20.5	21.1	22.2	25.5	24.3	47.5	47.4
Zn	ppm	52.5	56.4	94.7	63.1	73.9	72.4	72.6
Zr	ppm	40.4	43.7	106	96.6	87.7	124	122
La	ppm	1.87	1.43	3.38	3.10	1.57	4.78	4.55
Ce	ppm	5.10	4.50	10.6	9.64	7.39	14.3	13.1
Pr	ppm	0.93	0.90	1.84	1.70	1.64	2.40	2.26
Nd	ppm	4.86	5.05	9.41	8.86	9.12	13.4	12.8
Sm	ppm	1.95	1.95	3.02	3.00	3.19	4.81	4.62
Eu	ppm	0.75	0.78	1.00	1.06	1.29	1.63	1.57
Gd	ppm	2.49	2.53	3.39	3.45	3.58	6.06	5.84
Tb	ppm	0.48	0.50	0.61	0.64	0.64	1.18	1.15
Dy	ppm	3.55	3.68	4.07	4.41	4.38	8.05	7.96
Ho	ppm	0.77	0.80	0.84	0.93	0.92	1.73	1.72
Er	ppm	2.13	2.24	2.31	2.66	2.51	5.06	5.09
Tm	ppm	0.34	0.36	0.36	0.42	0.40	0.78	0.80
Yb	ppm	2.14	2.27	2.27	2.66	2.48	4.90	5.03
Lu	ppm	0.33	0.35	0.34	0.41	0.37	0.75	0.77
ΣREE	ppm	27.7	27.3	43.5	42.9	39.5	69.8	67.3

**Tabla A.10.** Análisis de elementos mayores y trazas de las Anfibolitas del Grupo #2 de la Formación Serie Negra (Zona de Ossa-Morena, Macizo Ibérico).

Muestra		AC-2	AC-5	LE-13	LE-14	SN-19	SN-20	SN-22	SN-27	SN-28	SN-29	SN-30
Grupo		Grupo #2	Grupo #2	Grupo #2	Grupo #2	Grupo #2	Grupo #2	Grupo #2	Grupo #2	Grupo #2	Grupo #2	Grupo #2
SiO <sub>2</sub>	%	46.1	51.0	47.0	46.6	45.3	45.8	48.6	47.3	50.0	49.9	50.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	17.2	13.6	16.4	18.0	15.1	14.6	15.1	14.9	16.7	15.2	15.8
TiO <sub>2</sub>	%	1.87	2.47	1.90	1.50	2.77	3.04	2.53	2.76	1.36	2.21	1.74
CaO	%	10.5	6.78	10.3	11.5	8.75	8.02	10.8	8.28	10.3	7.27	10.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3T</sub>	%	14.0	16.3	15.2	12.6	14.0	15.5	12.3	12.5	10.1	10.5	10.3
MgO	%	5.68	4.45	5.67	5.95	7.18	7.11	5.86	5.54	5.96	6.16	7.36
MnO	%	0.21	0.25	0.26	0.22	0.34	0.41	0.20	0.22	0.15	0.23	0.17
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0.16	0.25	0.20	0.15	0.44	0.43	0.39	0.48	0.26	0.37	0.29
LOI	%	0.46	1.41	0.72	1.46	2.02	1.91	2.79	2.63	2.20	2.85	0.76
<b>TOTAL</b>	<b>%</b>	<b>98.8</b>	<b>99.4</b>	<b>99.8</b>	<b>100.2</b>	<b>98.2</b>	<b>99.3</b>	<b>102.2</b>	<b>98.7</b>	<b>99.5</b>	<b>98.9</b>	<b>99.8</b>
Co	ppm	59.4	35.9	80.0	51.5	68.4	61.7	64.9	70.9	84.4	51.7	62.0
Cr	ppm	559	79.1	290	543	227	242	233	56.6	144	137	257
Cu	ppm	39.0	17.3	25.7	21.0	16.9	23.5	39.8	24.9	44.6	26.4	18.2
Hf	ppm	3.00	4.41	3.73	2.79	5.48	6.05	5.11	5.86	3.13	4.46	3.55
Nb	ppm	9.88	8.00	10.2	10.7	11.4	12.4	15.8	18.0	7.42	10.2	10.8
Ni	ppm	89.3	<MDL	121	305	<MDL	<MDL	134	26.4	119	37.4	133
Th	ppm	1.01	0.77	0.96	0.71	1.08	1.19	1.27	1.16	0.56	0.70	0.86
Ta	ppm	1.16	0.61	0.86	0.64	0.88	0.92	1.09	1.32	0.59	0.76	0.77
V	ppm	293	435	352	287	249	271	274	291	203	255	214
Y	ppm	25.8	40.1	36.5	22.9	41.3	44.5	41.1	38.5	28.5	30.9	28.6
Zn	ppm	50.1	60.8	67.3	72.1	57.5	67.6	88.7	108	66.8	126	78.3
Zr	ppm	99.0	129	136	103	197	213	222	264	133	206	149
La	ppm	9.36	15.96	9.67	7.00	16.81	17.96	14.46	18.65	7.31	12.43	9.48
Ce	ppm	23.5	33.0	23.6	17.0	38.9	41.2	36.8	46.2	19.6	32.1	24.6
Pr	ppm	3.42	6.02	3.75	2.55	6.84	7.37	5.29	6.39	2.95	4.62	3.58
Nd	ppm	16.0	27.2	18.4	12.5	30.6	32.9	24.4	28.6	14.0	20.9	16.9
Sm	ppm	4.40	7.09	5.47	3.51	7.66	8.27	6.57	7.16	4.07	5.39	4.58
Eu	ppm	1.57	2.22	1.92	1.30	2.23	2.34	2.19	2.45	1.49	2.06	1.55
Gd	ppm	4.68	7.60	5.96	3.75	7.93	8.61	7.18	7.73	4.63	5.82	5.07
Tb	ppm	0.83	1.31	1.04	0.67	1.33	1.46	1.22	1.22	0.80	0.94	0.86
Dy	ppm	5.31	8.44	6.67	4.35	8.19	8.96	7.59	7.41	5.13	5.73	5.42
Ho	ppm	1.07	1.75	1.37	0.88	1.66	1.81	1.53	1.48	1.05	1.15	1.09
Er	ppm	3.01	5.05	3.85	2.43	4.66	5.10	4.26	4.09	2.91	3.19	3.03
Tm	ppm	0.45	0.76	0.57	0.37	0.70	0.76	0.64	0.61	0.44	0.48	0.46
Yb	ppm	2.81	4.79	3.54	2.26	4.31	4.70	3.99	3.79	2.74	3.01	2.87
Lu	ppm	0.41	0.71	0.53	0.34	0.65	0.70	0.58	0.56	0.41	0.45	0.43
ΣREE	ppm	76.8	122	86.4	58.8	132	142	117	136	67.5	98.3	79.9

**Tabla A.11.** Análisis de elementos mayores y trazas de las Anfibolitas del Grupo #3 de la Formación Serie Negra (Zona de Ossa-Morena, Macizo Ibérico).

Muestra		LE-10	AC-4	LE-24	SN-17	SN-16	SN-14	AC-3
<b>Grupo</b>		<b>Grupo #3</b>						
SiO <sub>2</sub>	%	48.3	41.8	47.2	41.7	45.2	43.5	45.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	15.8	20.7	14.9	19.3	18.3	19.1	14.2
TiO <sub>2</sub>	%	1.75	1.60	2.38	1.42	1.33	1.41	0.86
CaO	%	8.39	9.48	9.42	10.9	11.8	10.2	10.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3T</sub>	%	17.0	15.3	15.8	15.9	12.1	12.9	15.7
MgO	%	4.49	5.54	5.88	6.43	5.93	6.93	8.75
MnO	%	0.24	0.28	0.24	0.19	0.15	0.16	0.24
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0.25	0.11	0.25	0.09	0.08	0.09	0.07
LOI	%	0.54	1.94	0.47	1.26	2.37	1.60	0.84
<b>TOTAL</b>	<b>%</b>	<b>99.3</b>	<b>99.0</b>	<b>98.8</b>	<b>98.8</b>	<b>99.3</b>	<b>98.2</b>	<b>98.1</b>
Co	ppm	74.1	30.3	74.4	101	85.3	77.2	55.6
Cr	ppm	226	18.6	589	14.3	4.24	<MDL	594
Cu	ppm	37.7	10.1	26.1	31.1	16.8	21.7	13.4
Hf	ppm	3.61	1.33	65.1	1.80	1.75	1.88	1.52
Nb	ppm	14.1	4.44	16.3	2.43	2.94	2.83	1.01
Ni	ppm	136	<MDL	184	<MDL	<MDL	<MDL	103
Th	ppm	1.56	0.55	1.76	0.59	0.78	0.63	0.28
Ta	ppm	1.00	0.27	1.28	0.23	0.28	0.26	0.13
V	ppm	368	255	287	374	295	379	339
Y	ppm	28.6	26.7	30.8	20.1	24.5	21.3	23.8
Zn	ppm	51.2	42.3	65.1	46.9	46.3	51.2	45.7
Zr	ppm	142	46.0	136	60.5	58.3	63.1	54.5
La	ppm	12.8	7.65	13.6	6.36	7.41	6.78	1.83
Ce	ppm	28.8	22.4	33.0	20.1	21.5	20.7	11.3
Pr	ppm	4.05	3.46	5.28	2.95	3.20	2.94	0.82
Nd	ppm	17.9	17.0	23.6	15.1	16.2	14.9	5.81
Sm	ppm	4.63	4.68	6.06	4.23	4.59	4.15	2.40
Eu	ppm	1.61	1.59	2.11	1.34	1.48	1.44	0.96
Gd	ppm	4.92	4.66	6.36	3.98	4.43	3.96	2.98
Tb	ppm	0.83	0.81	1.08	0.66	0.76	0.66	0.64
Dy	ppm	5.22	5.36	6.72	4.08	4.86	4.16	4.62
Ho	ppm	1.05	1.12	1.36	0.82	0.98	0.84	1.01
Er	ppm	2.87	3.24	3.80	2.27	2.74	2.35	3.01
Tm	ppm	0.43	0.50	0.56	0.33	0.41	0.34	0.48
Yb	ppm	2.59	3.18	3.52	2.03	2.47	2.13	3.07
Lu	ppm	0.38	0.47	0.52	0.30	0.36	0.31	0.46
ΣREE	ppm	88.1	76.2	107	64.6	71.4	65.7	39.3

Tabla A.11. Continuación.

Muestra		SN-10	AC-7	SN-11	SN-3	LE-12	LE-5
<b>Grupo</b>		Grupo #3					
SiO <sub>2</sub>	%	48.7	45.8	49.0	48.2	45.2	51.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	13.8	14.9	15.7	18.6	16.1	19.9
TiO <sub>2</sub>	%	1.18	1.99	1.87	0.57	1.19	0.16
CaO	%	10.5	9.14	9.20	10.5	10.1	13.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3T</sub>	%	14.4	13.9	11.0	9.84	13.8	5.51
MgO	%	8.10	8.73	7.21	6.95	9.90	8.47
MnO	%	0.20	0.19	0.21	0.19	0.21	0.11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0.08	0.21	0.22	0.13	0.11	0.02
LOI	%	0.78	1.89	1.94	1.72	1.79	1.92
<b>TOTAL</b>	%	99.0	99.2	99.2	100.3	100.1	102.3
Co	ppm	89.6	51.4	75.7	69.6	55.6	47.9
Cr	ppm	329	693	371	56.0	123	1477
Cu	ppm	34.4	40.2	40.9	13.9	22.8	21.3
Hf	ppm	1.76	3.56	3.46	1.39	1.40	14.7
Nb	ppm	1.20	12.6	2.79	2.46	2.60	2.77
Ni	ppm	58.6	191	<MDL	22.9	44.5	311
Th	ppm	0.35	1.68	1.78	0.65	0.77	0.44
Ta	ppm	0.17	0.93	0.28	0.24	0.19	0.10
V	ppm	432	264	283	272	460	117
Y	ppm	30.3	24.8	33.1	21.0	26.6	4.33
Zn	ppm	60.4	49.0	53.3	62.0	46.7	14.7
Zr	ppm	68.2	117	126	43.3	32.6	11.8
La	ppm	2.03	14.2	9.18	9.17	6.59	3.75
Ce	ppm	12.1	31.1	25.0	23.3	17.2	5.84
Pr	ppm	0.80	4.89	3.70	3.23	2.60	0.33
Nd	ppm	5.79	21.5	18.0	13.8	12.9	1.89
Sm	ppm	2.49	5.37	5.10	3.33	3.80	0.51
Eu	ppm	0.85	1.86	1.83	1.17	1.18	0.27
Gd	ppm	3.23	5.50	5.36	3.33	4.06	0.37
Tb	ppm	0.69	0.91	0.95	0.54	0.73	0.08
Dy	ppm	5.03	5.57	6.08	3.49	4.84	0.78
Ho	ppm	1.11	1.09	1.25	0.75	1.02	0.16
Er	ppm	3.27	3.01	3.48	2.12	2.85	0.39
Tm	ppm	0.52	0.44	0.52	0.34	0.44	0.07
Yb	ppm	3.26	2.72	3.20	2.17	2.63	0.45
Lu	ppm	0.50	0.39	0.48	0.34	0.39	0.07
ΣREE	ppm	41.7	98.5	84.1	67.1	61.2	15.0

**Tabla A.12.** Datos isotopicos de Sm-Nd de las anfibolitas del Proterozoico Superior de la Serie Negra (Zona Ossa-de Morena, Macizo Ibérico).

Muestra	Tipo de Anfibolita	#Mg	Nd (ppm)	Sm (ppm)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{580\text{M}}$	$\epsilon\text{Nd}$	$\epsilon\text{Nd}_{580\text{M}}$
SN-25	Grupo #1	0.73	9.41	3.02	0.2028	0.513025	0.512254	7.5	7.1
SN-26	Grupo #1	0.68	8.86	3.00	0.1663	0.512916	0.512284	5.4	7.6
SN-32	Grupo #1	0.66	9.12	3.19	0.2011	0.513063	0.512299	8.3	7.9
SN-23	Grupo #1	0.62	5.05	1.95	0.2380	0.513228	0.512323	12	8.4
SN-21	Grupo #1	0.59	4.86	1.95	0.2408	0.513211	0.512296	11	7.9
LE-7	Grupo #1	0.44	13.4	4.81	0.2095	0.513104	0.512308	9	8.1
LE-8	Grupo #1	0.41	12.8	4.62	0.2090	0.513108	0.512314	9.1	8.2
SN-30	Grupo #2	0.59	16.9	4.58	0.1409	0.512615	0.512079	-0.5	3.7
SN-28	Grupo #2	0.54	14.0	4.07	0.1736	0.512961	0.512301	6.3	8
SN-19	Grupo #2	0.50	30.6	7.66	0.1546	0.512742	0.512154	2	5.1
SN-22	Grupo #2	0.48	24.4	6.57	0.1656	0.512894	0.512264	4.9	7.3
AC-2	Grupo #2	0.45	16.0	4.40	0.1652	0.512797	0.512169	3.1	5.4
AC-5	Grupo #2	0.35	27.2	7.09	0.1604	0.512703	0.512094	1.2	3.9
LE-12	Grupo #3	0.59	12.9	3.80	0.1735	0.512618	0.511959	-0.4	1.3
SN-11	Grupo #3	0.56	18.0	5.10	0.1766	0.512761	0.512089	2.4	3.8
AC-7	Grupo #3	0.55	21.5	5.37	0.1483	0.512656	0.512093	0.3	3.9
SN-10	Grupo #3	0.53	5.79	2.49	0.2450	0.513187	0.512256	11	7.1
LE-10	Grupo #3	0.53	17.9	4.63	0.1548	0.512656	0.512068	0.3	3.4
SN-14	Grupo #3	0.52	14.9	4.15	0.1721	0.512687	0.512033	0.9	2.7
SN-16	Grupo #3	0.49	16.2	4.59	0.1717	0.512728	0.512076	1.7	3.6
SN-17	Grupo #3	0.45	15.1	4.23	0.1733	0.512685	0.512027	0.9	2.6
LE-24	Grupo #3	0.42	23.6	6.06	0.1553	0.512723	0.512133	1.6	4.7
AC-4	Grupo #3	0.42	17.0	4.68	0.1623	0.512548	0.511931	-1.8	0.7

**Tabla A.13.** Relaciones de elementos traza inmóviles y #Mg de las anfibolitas del Proterozoico Superior de la Serie Negra (Zona de Ossa-Morena, Macizo Ibérico).

<b>Muestra</b>	<b>Grupo</b>	<b>Th/Nb</b>	<b>La/Nb</b>	<b>Zr/Nb</b>	<b>Nd/Sm</b>	<b>La/Sm</b>	<b>#Mg</b>
<b>SN-25</b>	Grupo #1	0.09	1.67	52.4	3.12	1.12	0.73
<b>SN-26</b>	Grupo #1	0.05	0.94	29.3	2.95	1.03	0.68
<b>SN-32</b>	Grupo #1	0.10	1.83	102	2.86	0.49	0.66
<b>SN-23</b>	Grupo #1	0.10	1.83	56.1	2.59	0.73	0.62
<b>SN-21</b>	Grupo #1	0.06	1.30	28.0	2.49	0.96	0.59
<b>LE-7</b>	Grupo #1	0.16	1.33	34.4	2.79	0.99	0.44
<b>LE-8</b>	Grupo #1	0.15	1.37	36.9	2.77	0.99	0.41
<b>SN-30</b>	Grupo #2	0.08	0.88	13.8	3.70	2.07	0.59
<b>SN-28</b>	Grupo #2	0.08	0.99	18.0	3.43	1.80	0.54
<b>SN-29</b>	Grupo #2	0.07	1.22	20.2	3.88	2.31	0.54
<b>SN-19</b>	Grupo #2	0.09	1.47	17.3	3.99	2.19	0.50
<b>LE-14</b>	Grupo #2	0.07	0.66	9.63	3.55	1.99	0.48
<b>SN-20</b>	Grupo #2	0.10	1.45	17.3	3.98	2.17	0.48
<b>SN-22</b>	Grupo #2	0.08	0.92	14.1	3.72	2.20	0.48
<b>SN-27</b>	Grupo #2	0.06	1.04	14.7	3.99	2.60	0.47
<b>AC-2</b>	Grupo #2	0.10	0.95	10.0	3.63	2.13	0.45
<b>LE-13</b>	Grupo #2	0.09	0.94	13.3	3.36	1.77	0.42
<b>AC-5</b>	Grupo #2	0.10	2.00	16.1	3.83	2.25	0.35
<b>LE-5</b>	Grupo #3	0.16	1.35	4.25	3.69	7.33	0.75
<b>LE-12</b>	Grupo #3	0.30	2.53	12.5	3.40	1.73	0.59
<b>SN-3</b>	Grupo #3	0.26	3.73	17.6	4.14	2.75	0.58
<b>SN-11</b>	Grupo #3	0.64	3.29	45.3	3.52	1.80	0.56
<b>AC-7</b>	Grupo #3	0.13	1.12	9.25	4.00	2.63	0.55
<b>SN-10</b>	Grupo #3	0.29	1.69	56.9	2.33	0.82	0.53
<b>AC-3</b>	Grupo #3	0.28	1.81	53.9	2.42	0.76	0.53
<b>SN-14</b>	Grupo #3	0.22	2.40	22.3	3.60	1.63	0.52
<b>SN-16</b>	Grupo #3	0.27	2.52	19.8	3.53	1.61	0.49
<b>SN-17</b>	Grupo #3	0.24	2.62	24.9	3.57	1.50	0.45
<b>AC-4</b>	Grupo #3	0.12	1.72	10.4	3.63	1.63	0.42
<b>LE-24</b>	Grupo #3	0.11	0.83	8.37	3.89	2.24	0.42
<b>LE-10</b>	Grupo #3	0.11	0.91	10.1	3.87	2.76	0.34