

EXPLORANDO EL PASADO GEOLÓGICO: NUEVOS AVANCES EN LA DATACIÓN DE CIRCONES DEL LABORATORIO DE GEOQUÍMICA ISOTÓPICA

Hernán Ezequiel Lozano, Faustino Andrés López

SEGECRÓN 
LABORATORIO DE GEOQUÍMICA ISOTÓPICA

Ablaciones sobre el circón MADA



INSTITUTO DE
GEOLOGÍA Y
RECURSOS
MINERALES

Buenos Aires 2023
ISSN 0328-2317

 **SegemAR**
Servicio Geológico Minero Argentino

SERIE PUBLICACIONES - N° 182

EXPLORANDO EL PASADO GEOLÓGICO: NUEVOS AVANCES EN LA DATACIÓN DE CIRCONES DEL LABORATORIO DE GEOQUÍMICA ISOTÓPICA

Hernán Ezequiel Lozano¹, Faustino Andrés López¹

¹ Servicio Geológico Minero Argentino, Laboratorio de Geoquímica Isotópica

Edición: Marcos Vila

ISSN 0328-2317

BUENOS AIRES 2023

SERVICIO GEOLÓGICO MINERO ARGENTINO

Presidente: Dr. Eduardo O. Zappettini

Secretaria Ejecutiva: Lic. Silvia Chavez

INSTITUTO DE GEOLOGÍA Y RECURSOS MINERALES

Director: Dr. Martín Gozalvez

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

Esta publicación debe citarse como:

Lozano, H.E., López, F.A. 2023. Explorando el Pasado Geológico: Nuevos avances en la datación de circones del Laboratorio de Geoquímica Isotópica. Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino. Serie Publicaciones N° 182, 14 pp. Buenos Aires.

ISSN 0328-2317

ES PROPIEDAD DEL INSTITUTO DE GEOLOGÍA Y RECURSOS MINERALES - SEGEMAR
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN



Av. General Paz 5445 (Colectora provincia) 1650 - San Martín - Buenos Aires - República Argentina

Edificios 14 y 25 | (11) 5670-0100

www.segemar.gov.ar

CONTENIDO

RESUMEN	1
ABSTRACT	1
1. INTRODUCCIÓN	2
2. OBJETIVOS	3
3. MATERIALES Y MÉTODOS	3
3.1. Influencia de los parámetros del láser en la profundidad del <i>spot</i>		3
3.2. Repetibilidad de las mediciones isotópicas.....		3
3.3. Exactitud y precisión de las dataciones.....		3
4. RESULTADOS	3
4.1. Influencia de los parámetros de ablación del láser.....		3
4.1.1. Análisis cualitativo		3
4.1.2. Análisis cuantitativo		4
4.1.3. Dependencia de la profundidad del <i>spot</i> con el tiempo de ablación		5
4.1.4. Precisión en la profundidad del <i>spot</i>		5
4.2. Repetibilidad y estabilidad en las determinaciones de las relaciones isotópicas		6
4.3. Exactitud y precisión en la estimación de las edades.....		7
5. CONCLUSIONES	10
6. AGRADECIMIENTOS	10
7. TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO		11
8. ANEXO	12

RESUMEN

Se presentan los trabajos recientes del SEGECRON relativos a la datación de circones por el método U-Th-Pb por la técnica de LA-ICP-MS. Se analizaron los distintos factores operativos del equipo de ablación láser y sus efectos en la profundidad de los spots. Se determinó la repetibilidad en las mediciones de las relaciones isotópicas U/Pb, se verificó la exactitud de la técnica mediante el análisis de estándares de circones y se estimó su incertidumbre de medida. El rango de aplicación de las técnicas desarrolladas es de 400 a 3500 millones de años, y la incertidumbre de medición en las muestras ensayadas varía entre 11 y 100 millones de años, respectivamente.

Palabras clave: LA-ICP-MS, método U-Th-Pb, datación de circones

ABSTRACT

The recent works of SEGECRON related to the dating of zircons by the U-Th-Pb method using LA-ICP-MS are presented. Different operating parameters of the laser ablation device and their effects on depth of the spots were analysed. The repeatability of U/Pb isotopic measurements was determined, the technique accuracy was evaluated through the analysis of different zircon reference material and its measurement uncertainty was estimated. The application range of the developed techniques is from 400 to 3500 million years, and its measurement uncertainty is between 11 and 100 million years, respectively.

Keywords: LA-ICP-MS, U-Th-Pb method, zircon dating

1. INTRODUCCIÓN

La presente publicación expone los avances del Laboratorio de Geoquímica Isotópica y Geocronología (SEGECRON) en el área de datación de circones por el método U-Th-Pb y espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo e ingreso de muestra por ablación láser (LA-ICP-MS), a fin de dar a conocer a la comunidad interesada el grado de avance de sus capacidades tecnológicas.

El principio operativo fundamental de LA-ICP-MS es la utilización de un haz láser de alta energía que, enfocado en la superficie de una muestra sólida, la desintegra en pequeños fragmentos, generando un vapor o niebla de la misma. Los pequeños fragmentos de la muestra son arrastrados, mediante el empleo de un gas *carrier*, hacia un espectrómetro de masas por plasma de acoplamiento inductivo, donde se analizan las señales correspondientes a los elementos químicos e isótopos que componen la muestra (Gundlach-Graham 2016). En la Fig. 1 se esquematiza un experimento de LA-ICP-MS.

La principal ventaja de LA-ICP-MS como técnica instrumental es que permite realizar el análisis químico e isotópico espacial de alta resolución, con bajo consumo de muestra, tiempos cortos de análisis y con buenos límites de detección, evitando los pasos de digestión ácida de muestras requeridos en el análisis de ICP-MS tradicional (Becker 2002, Liu 2013).

En un experimento de datación por el método U-Th-Pb, la muestra, que consiste en una pastilla de resina epoxi con circones provenientes de la roca que se busca datar, es colocada en el portamuestras del equipo de LA-ICP-MS (Koojiman 2012). Se realiza una secuencia de disparos con láser, de manera tal que la región deseada del circón es vaporizada y arrastrada al detector de masas, donde las señales correspondientes a sus isótopos de Pb, U y Th son registradas. Mediante la aplicación de distintos

modelos físicos y matemáticos que relacionan las señales relativas de sus isótopos (Gerald 2010), se obtiene una estimación de la edad del circón analizado. Los resultados son normalmente representados en un diagrama de Concordia (Lin 2016). Los fundamentos teóricos y prácticos de la datación de circones por el método U-Th-Pb fueron desarrollados en profundidad en una publicación anterior, actualmente disponible en el repositorio del SEGEMAR (González 2022).

Para garantizar la calidad de las mediciones en datación de circones deben tenerse en cuenta las posibles interferencias en el ensayo. La formación de iones poliatómicos en el plasma del espectrómetro, la presencia de interferencias isobáricas y los procesos de fraccionamiento isotópico suponen las interferencias más comunes en LA-ICP-MS. Las interferencias isobáricas y la presencia de iones poliatómicos pueden minimizarse mediante el empleo de materiales de referencia de matriz igual a la muestra y empleando el método de *bracketing* para la calibración (Lin 2016, Sindern 2016). Para minimizar los procesos de fraccionamiento isotópico (que afectan la determinación de las abundancias relativas de los mismos), deben caracterizarse los parámetros de ablación del láser que afecten la composición del aerosol formado. Entre ellos, la profundidad del agujero (*spot*) es una de las variables que debe ajustarse, ya que los procesos de fraccionamiento isotópico aumentan cuando los *spots* son muy profundos (Zhu 2017).

En este trabajo, se resumen los últimos resultados del SEGECRON en lo relativo a la optimización de los parámetros de ablación del láser que permitan ajustar la profundidad de los *spots* obtenidos, y a la datación de circones en el rango entre 400 a 3500 millones de años (Ma). Se caracterizó la repetibilidad de las señales registradas por el espectrómetro de masas, y se realizó una evaluación de la incertidumbre de medida y su exactitud.

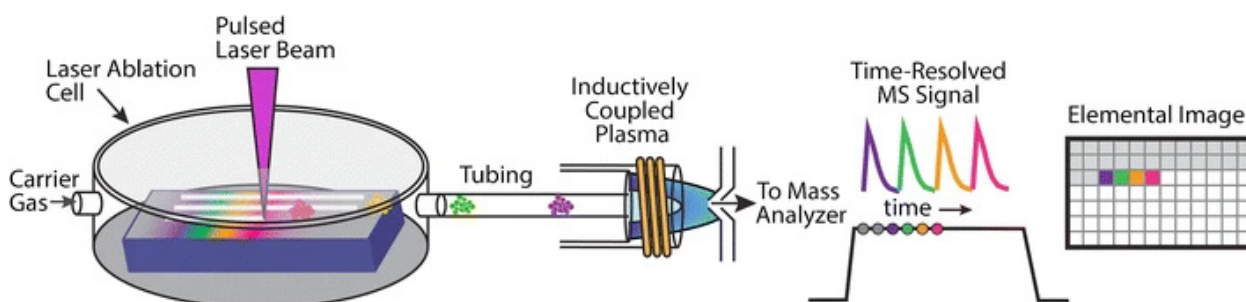


Figura 1. Esquema de un experimento de LA-ICP-MS (Gundlach-Graham 2016).

2. OBJETIVOS

Optimizar los parámetros de ablación del láser y desarrollar una metodología analítica para la datación de circones a partir de la determinación de la relación U/Pb por LA-ICP-MS para muestras de circones con una antigüedad comprendida en el intervalo de 400 a 3500 millones de años (Ma), utilizando un espectrómetro de masas marca Thermo modelo Neptune y un equipo de ablación láser marca Teledyne modelo Analyte G2. Estimar la incertidumbre de medición de la metodología desarrollada y evaluar su exactitud.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

El presente trabajo se dividió en tres partes. Para todas las determinaciones, se utilizó un espectrómetro de masas marca Thermo modelo Neptune y un equipo de ablación láser marca Teledyne modelo Analyte G2, ambos ubicados en el SEGECRON. Las muestras de circones fueron preparadas de acuerdo a un procedimiento descrito en una publicación anterior, actualmente disponible en el repositorio del SEGEMAR (González 2022).

3.1. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DEL LÁSER EN LA PROFUNDIDAD DEL SPOT

Se estudió la influencia que tienen los distintos parámetros operativos del equipo de ablación láser en la profundidad del *spot* realizado. Se estudió cualitativa y cuantitativamente el efecto de las variables de *diámetro de spot*, *fluencia* (energía del láser por unidad de área) y *tiempo de ablación*. Para ello, se siguió el diseño de experimento que se muestra en el Anexo (Cuadro A1). Todos los *spots* fueron realizados con una frecuencia de pulso de láser de 10 Hz, sobre la muestra estándar MADA (Matteini 2010). La profundidad del *spot* fue determinada a partir de imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM), tomadas con un ángulo de 30°, utilizando un microscopio de barrido electrónico marca FEI, modelo Quanta 250 FEG. Las imágenes fueron procesadas utilizando el software libre *ImageJ* (Schneider 2012). Para la estimación de la profundidad, se utilizó la calibración interna del SEM y se utilizaron consideraciones de geometría clásica.

3.2. REPETIBILIDAD DE LAS MEDICIONES ISOTÓPICAS

Se estimó la repetibilidad de las mediciones en las relaciones $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ y $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ a partir de mediciones repetidas de circones correspondientes a la muestra FC1 (Paces 1993), provistas por la Universidad de Arizona. Las condiciones operativas del equipo de LA-ICP-MS se muestran en el cuadro A2, disponible en el anexo.

3.3. EXACTITUD Y PRECISIÓN DE LAS DATACIONES

Se verificó la exactitud de las determinaciones mediante la aplicación del método U-Th-Pb en dos muestras de los circones G1 (Stern 2009) y R33 (Black 2004), ambas provistas por la Universidad de Arizona. Estas dos muestras se encuentran en los extremos del rango de aplicación del método, de 400 Ma a 3500 Ma, por lo que se consideran adecuadas para el objetivo propuesto. Para la elaboración de los gráficos de Concordia se utilizó el complemento *Isoplot 4.15* de *Microsoft Excel* (Vermeesch 2018).

4. RESULTADOS

4.1. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE ABLACIÓN DEL LÁSER

4.1.1. ANÁLISIS CUALITATIVO

En la Fig. 2 se muestra una micrografía de los *spots* realizados en las distintas condiciones indicadas en el diseño de experimento del cuadro A1. En un análisis inicial, se observa una fuerte dependencia de la profundidad del *spot* con el tiempo de exposición al láser. La fluencia y el diámetro de *spot* no parecen tener un efecto significativo en la profundidad del mismo. En detalle, se observa una ablación más pareja a valores de fluencia inferiores, aunque este efecto no es tan claro en todos los *spots* analizados. En la Fig. 3, se muestra el perfil de ablación logrado para los valores extremos del intervalo de fluencia analizado (3,2 J/cm² y 2,0 J/cm², correspondientes a los experimentos 8 y 13). El desprendimiento de partículas de menor tamaño al utilizar valores de fluencia bajos fue reportado anteriormente en bibliografía (Menéndez-Manjón 2010), lo que podría explicar el perfil más parejo de la ablación observado.

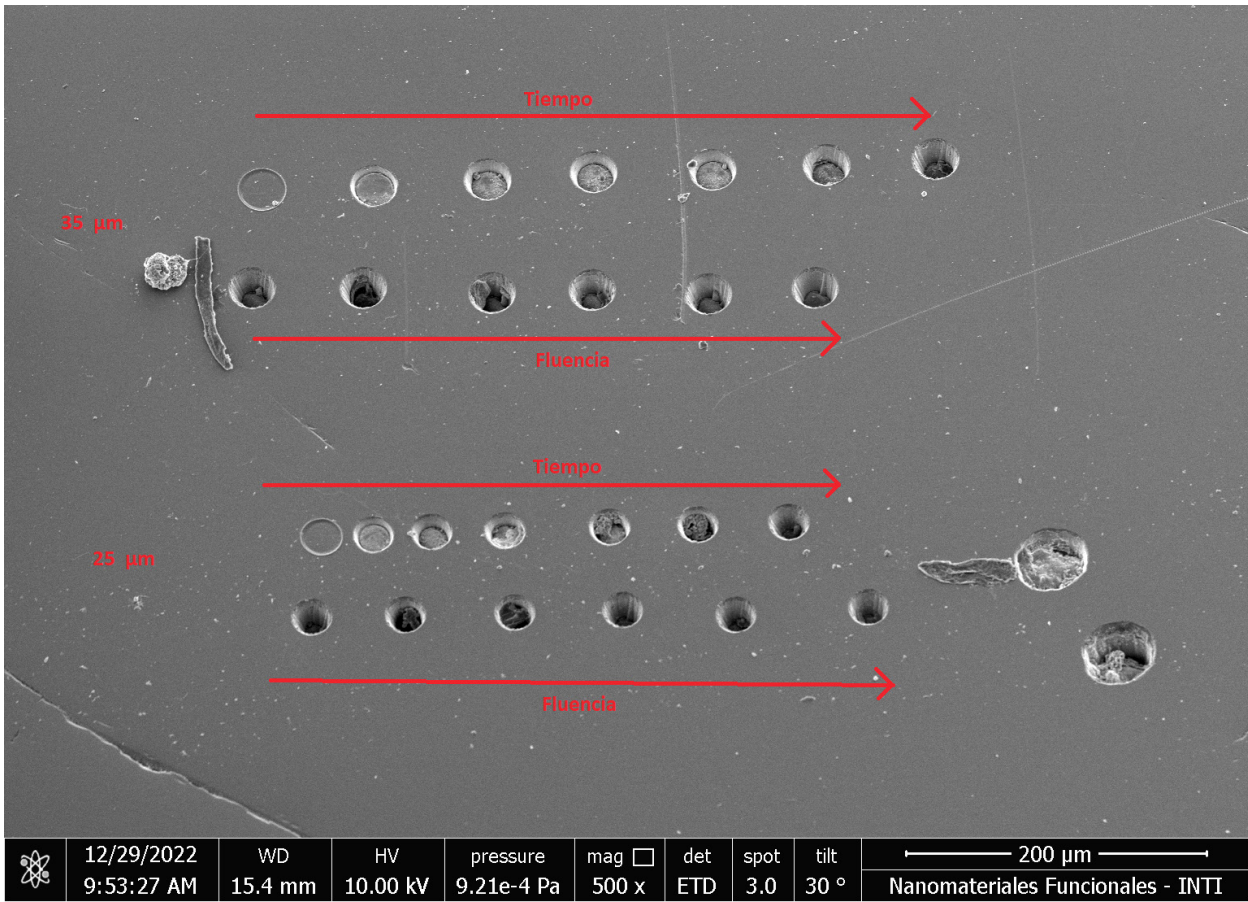


Figura 2. Micrografía SEM general de los spots obtenidos con el equipo de LA-ICP-MS.

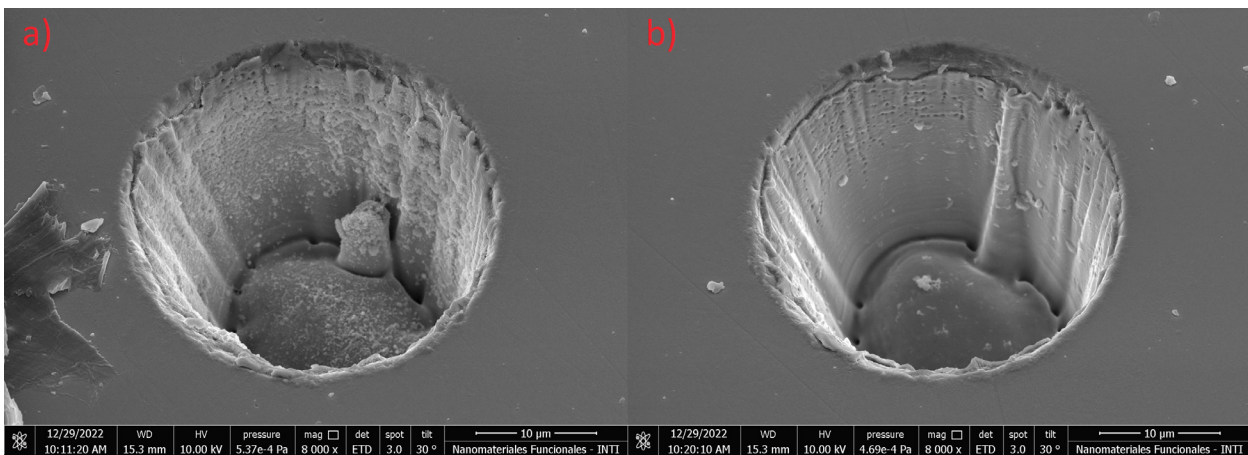


Figura 3: Detalle de los spots obtenidos. a) Fluencia de 3,2 J/cm². b) Fluencia de 2,0 J/cm².

4.1.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO

Se evaluó el efecto de los tres parámetros estudiados (fluencia, diámetro, tiempo de ablación) utilizando un modelo lineal múltiple con ajuste por el método de mínimos cuadrados ordinarios:

$$y = \beta_0 + \beta_1 \cdot t + \beta_2 \cdot f + \beta_3 \cdot I_{D=35} + \varepsilon$$

Donde β_i (con $i=0, \dots, 3$) son los coeficientes de regresión y, además:

y Profundidad (en μm)

t Tiempo de ablación (en s)

f Fluencia (en J/cm²)

D Diámetro (en μm)

ε Error aleatorio con distribución normal (en μm)

Los resultados del ajuste, así como los intervalos de confianza simultáneos con corrección de Bonferroni para los coeficientes de la regresión se muestran en el cuadro 1. Para los cálculos, se utilizó el software libre R (R Core Team 2023). Los datos de las mediciones de profundidad se muestran en el anexo (Cuadro A2).

Como puede observarse, el diámetro del *spot* y la fluencia del láser no tienen un efecto estadísticamente significativo en la profundidad del *spot* (los intervalos de confianza de sus coeficientes incluyen el cero). El tiempo de ablación es el único parámetro con una significancia estadística alta en el modelo propuesto.

4.1.3. DEPENDENCIA DE LA PROFUNDIDAD DEL SPOT CON EL TIEMPO DE ABLACIÓN

Debido a que el tiempo es la única variable con significancia estadística en la estimación de la profundidad del *spot*, se utilizó el siguiente modelo de regresión simple para predecir la profundidad del *spot* a un dado tiempo de exposición:

$$y = \beta_0 + \beta_1 \cdot t + \varepsilon$$

Donde β son los coeficientes a ajustar para cada variable y , además:

- y Profundidad (en μm)
- t Tiempo de ablación (en s)
- ε Error aleatorio con distribución normal (en μm)

Los parámetros de la regresión lineal simple descrita se muestran en el cuadro 2.

Como puede observarse, el valor de profundidad lograda por segundo de pulso del láser se estima en $0,76 \mu\text{m}$. Este resultado permite, en principio, estimar el tiempo óptimo en función de la profundidad de *spot* requerida para una dada aplicación en muestras de circones. La Fig. 4 muestra la curva de regresión lineal estimada, junto con sus bandas de confianza de predicción. No se observa un fuerte apartamiento de la linealidad. En el anexo (Fig. A1 y Fig. A2), se observa que los residuos se distribuyen de manera homocedástica en el ámbito estudiado (Fig. A1) y con una distribución que no se desvía fuertemente de la distribución normal (Fig. A2). No se observan observaciones atípicas (*outliers*).

4.1.4. PRECISIÓN EN LA PROFUNDIDAD DEL SPOT

Los experimentos 3,4,5,16,17 y 18 (Cuadro A1) se hicieron en idénticas condiciones instrumentales a fin de poder estimar la repetibilidad de los disparos del láser sobre circones. Los resultados de la profundidad de estos experimentos se muestran en el cuadro 3.

Parámetro estimado	Valor estimado	Error estándar	Intervalo de confianza (95%) para β	
β_0 (μm)	3,35	3,56	-5,86	12,57
β_1 ($\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,75	0,03	0,67	0,83
β_2 ($\mu\text{m} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{J}^{-1}$)	0,82	0,67	-2,55	0,91
β_3 (μm)	-0,13	1,08	-2,95	2,67
R^2 ajustado	0,9723			

Cuadro 1. Parámetros del ajuste lineal realizado, e intervalos de confianza para los coeficientes de regresión.

Parámetro	Valor estimado
β_0	$2,50 \pm 2,69$
β_1	$0,76 \pm 0,07$
R^2	0,9728

Cuadro 2. Parámetros del ajuste lineal realizado, e intervalos de confianza para los coeficientes de regresión.

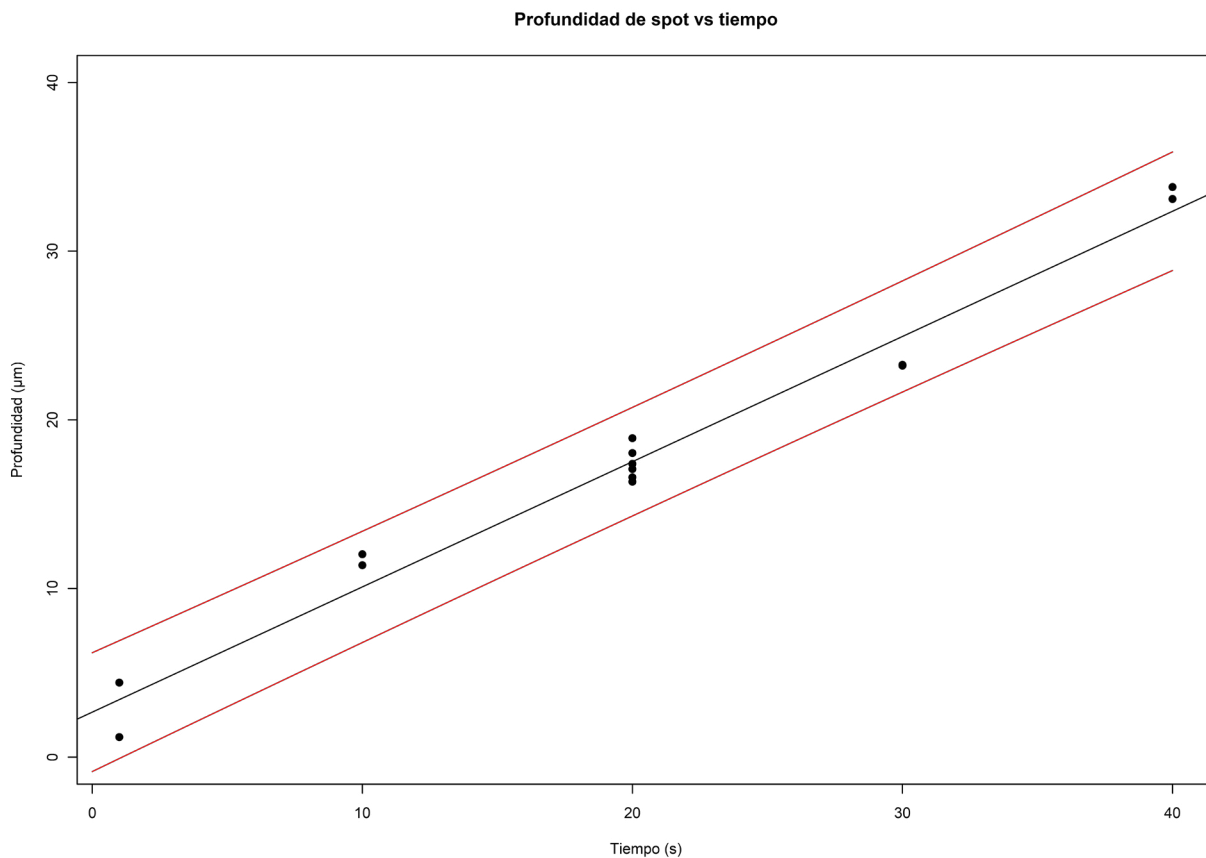


Figura 4. Dependencia de la profundidad del *spot* con el tiempo de ablación, junto con su ajuste lineal y bandas de confianza de predicción.

Experimento	Profundidad (µm)	SD (µm)
3	17,08	0,96
4	16,33	
5	16,59	
16	17,39	
17	18,03	
18	18,91	

Cuadro 3. Profundidad de los experimentos seleccionados y desviación estándar (SD).

La precisión en la profundidad de los *spots* realizados en condiciones de repetibilidad, expresada como desviación estándar, está en el orden de 0,96 µm. Para diámetros de circones en el orden de los 25 a 35 µm, esto representa una desviación estándar relativa entre 2,8% a 4%. Estos resultados están en el orden de los reportados en bibliografía para matrices inorgánicas (Plotnikov 2018).

4.2. REPETIBILIDAD Y ESTABILIDAD EN LAS DETERMINACIONES DE LAS RELACIONES ISOTÓPICAS

Se evaluó la estabilidad de las mediciones a partir del análisis de once circones provenientes de la muestra FC1. Los resultados se muestran en la Fig. 5. En rojo, se indica el valor promedio de las

relaciones. Como se observa, las mediciones son, a efectos del procedimiento, estables en el tiempo de análisis. La pequeña deriva observada en la medición de la relación $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ no supone una contribución significativa en la precisión final del método desarrollado, por lo que se considera que la estabilidad es suficiente para el propósito del mismo. Para las otras dos relaciones, los resultados se distribuyen de manera simétrica.

La repetibilidad de cada relación isotópica determinada, expresada como desvío estándar relativo porcentual, se muestra en el cuadro 4.

4.3. EXACTITUD Y PRECISIÓN EN LA ESTIMACIÓN DE LAS EDADES

La exactitud y la precisión en la medición de las edades se estimó a partir del análisis de las dos muestras R33 y OG1. Para la calibración, se utilizó la muestra FC1. Los valores de consenso para las edades de estas muestras, obtenidos mediante la realización de ensayos interlaboratorios internacionales, se muestran en el cuadro 5. En el caso de R33, se

utilizó, a efectos de la evaluación de la exactitud en este informe, la edad obtenida por LA-ICP-MS, a fin de utilizar técnicas comparables cuando existiese esa posibilidad.

En las Fig. 6 y 7 se muestran los diagramas de Concordia obtenidos para las determinaciones en las muestras OG1 y R33. La regresión lineal utilizada del paquete *Isoplot* utiliza un estimador de mínimos cuadrados pesados para la construcción de la recta que mejor ajusta los resultados, y utiliza el promedio de desviación cuadrática pesada (MSWD, de sus siglas en inglés *mean squared weighted deviation*) como estimador de la bondad de ajuste. Para el caso de R33, el valor de MSWD es igual a 3,0, lo que indica que hay una dispersión elevada en las determinaciones respecto a una distribución normal en los residuos, algo que se desprende del análisis visual del gráfico. Para la muestra OG-1, el ajuste es adecuado. En el gráfico también se muestra la incertidumbre expandida correspondiente al ajuste lineal. Las edades estimadas para ambas muestras se indican en el cuadro 6. Se observa una buena correlación con los valores de consenso.

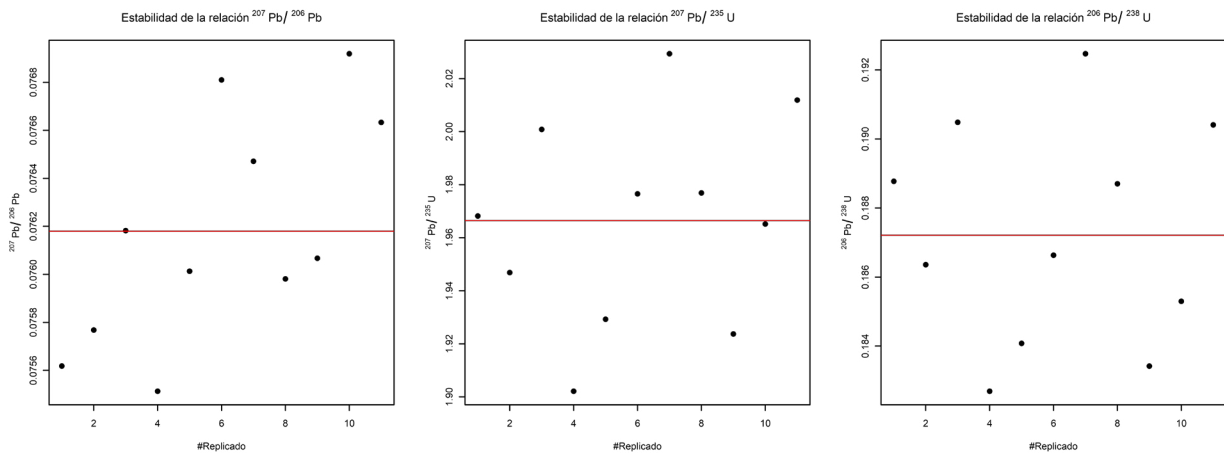


Figura 5. Estabilidad de las señales correspondientes a las relaciones isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ y $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$.

Relación	Promedio	SD	%RSD	n
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0,076179	0,000474	0,62	11
$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1,966433	0,038915	1,98	
$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	0,187210	0,003202	1,71	

Cuadro 4. Repetibilidad en las señales de las relaciones isotópicas utilizando distintos circones de la misma muestra.

Muestra	Edad (Ma)	Isótopos	Técnica	Referencia
FC1	1099.5 ± 0.5	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	ID-TIMS	(Paces 1993)
	1099.0 ± 0.6	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		
	1095.32 ± 0.33	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	CA-TIMS	
	1098.47 ± 0.16	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		
OG1	3440.7 ± 3.2	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	SIMS	(Stern 2009)
	3465.4 ± 0.6	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	SIMS	
R33	419.3 ± 0.4	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	ID-TIMS	(Black 2004)
	412.5 ± 1.5		LA-ICP-MS	
	419.9 ± 1.5		SHRIMP	
	420.53 ± 0.16	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	CA-TIMS	(Mattinson 2019)
	420.82 ± 0.15	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$		
	422.37 ± 0.36	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		

Cuadro 5. Edades de consenso e incertidumbres de los circones empleados en la evaluación de exactitud y precisión.

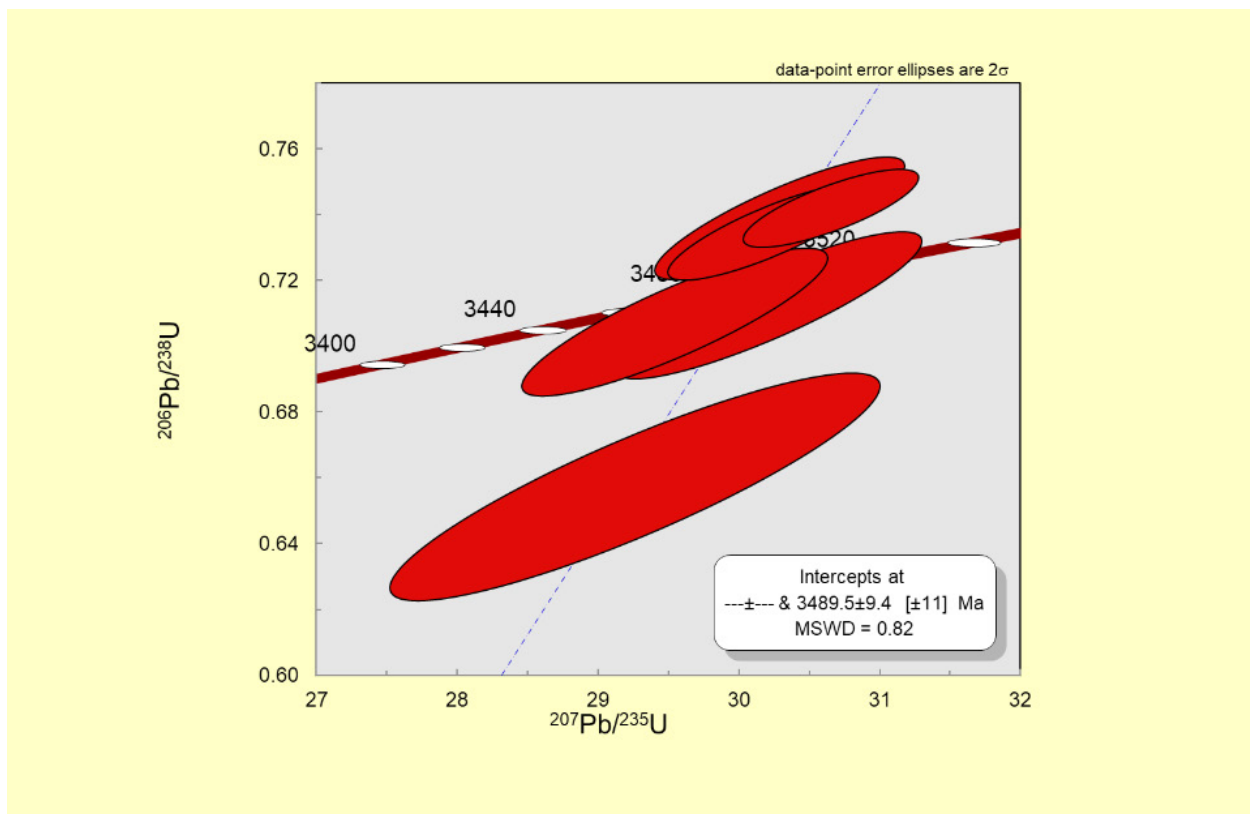


Figura 6. Diagrama de Concordia para la muestra OG1.

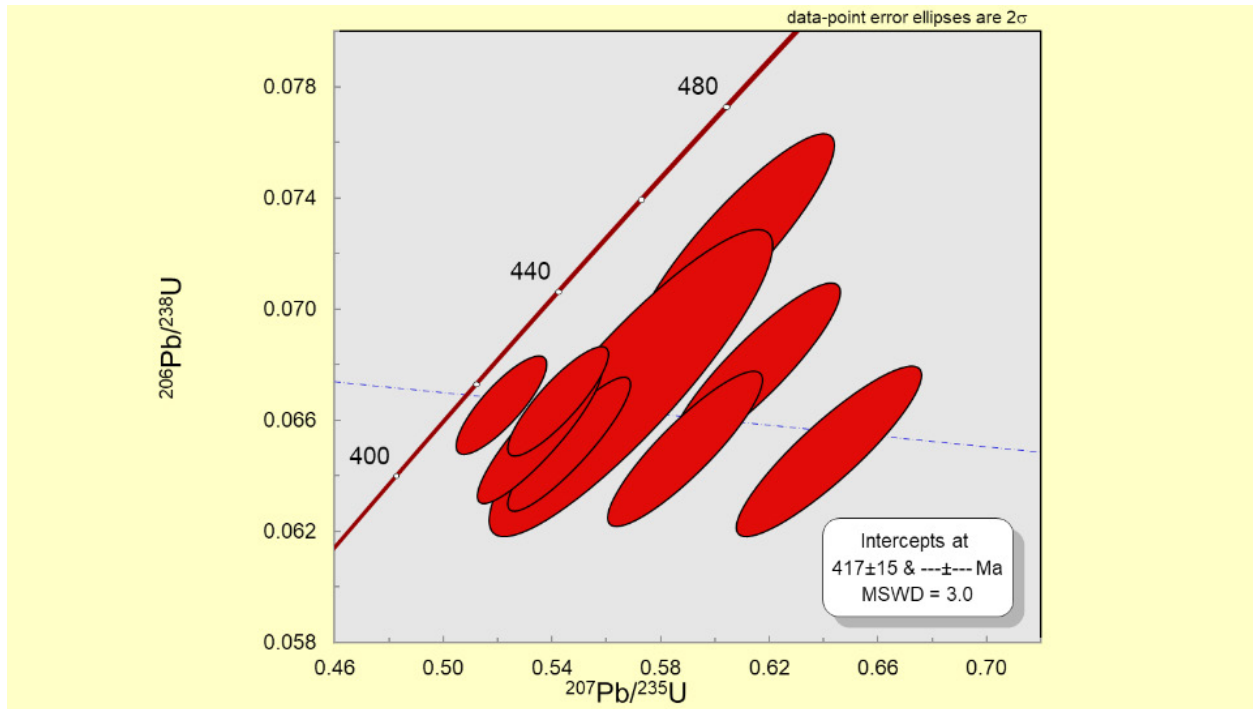


Figura 7. Diagrama de Concordia para la muestra R33.

Muestra	Edad medida (Ma)	Edad de consenso (Ma)
OG1	3489.5	3440.7
R33	417	412.5

Cuadro 6. Edades determinadas comparadas con las edades de consenso. Muestras OG1 y R33.

La incertidumbre de estas mediciones se estimó mediante la combinación cuadrática de las fuentes que la componen, de acuerdo con las recomendaciones de la guía GUM (Bureau international des poids et mesures [BIPM] 2008). Se consideró como fuentes de incertidumbre, la incertidumbre proveniente del ajuste lineal utilizado (estimada mediante el empleo del paquete *Isoplot*, expresada sin expandir), notada u_{ajuste} , y el sesgo de la medida, notada u_{sesgo} . La expresión matemática de esta combinación es:

$$u_{combinada}^2 = u_{ajuste}^2 + u_{sesgo}^2$$

Donde se estima u_{sesgo} según:

$$u_{sesgo}^2 = EC + u_{MR}^2$$

Y donde u_{MR} denota la incertidumbre del material de referencia utilizado (obtenida de su informe o certificado, indicada en el cuadro 5) y EC el error cuadrático de la determinación:

$$EC = (Valor\ medido - Valor\ de\ consenso)^2$$

Luego, la incertidumbre combinada tiene la siguiente expresión:

$$u_{combinada}^2 = u_{ajuste}^2 + (Valor\ medido - Valor\ de\ consenso)^2 + u_{MR}^2$$

La incertidumbre expandida combinada, $U_{combinada}$, se calcula multiplicando la incertidumbre combinada utilizando un factor $k=2$, que provee un nivel de confianza de aproximadamente el 95%, bajo distribución normal.

$$U_{combinada} = 2 \cdot u_{combinada}$$

El cálculo para ambas determinaciones realizadas (OG1 y R33) mediante el empleo de esta última ecuación se muestra en el cuadro 7. Los valores de incertidumbre calculados para OG1 y R33, expresados como incertidumbre expandida relativa porcentual son 2.8% y 2.6%, respectivamente. Estos valores se consideran adecuados para la mayoría de los propósitos.

Parámetro	OG1	R33
uajuste (Ma) (sin expandir)	4.7	7.5
uMR (Ma) (sin expandir)	3.2	1.5
Valor medido (Ma)	3489.5	417
Valor de consenso1 (Ma)	3440.7	412.5
EC (Ma2)	2381.44	20.25
ucombinada (Ma)	48.88	5.41
Ucombinada (Ma)	97.8	10.8
%U (95% de confianza)	2,8	2,6

Cuadro 7. Cálculo de incertidumbre.

5. CONCLUSIONES

- La profundidad de los spots realizados con el instrumental de ablación láser depende fundamentalmente del tiempo de ablación utilizado. Esto permite, en principio, fijar con una precisión en el orden del micrón la profundidad del *spot* deseada. El modelo lineal propuesto es adecuado para predecir la profundidad del *spot* mediante la fijación del tiempo de ablación del láser.
- La fluencia (energía) del láser tiene un efecto débil en el perfil de la ablación, con superficies más parejas a valores inferiores de fluencia. Sin embargo, su influencia en la profundidad no es estadísticamente significativa. Es necesario estudiar el efecto de la fluencia en un intervalo más amplio (actualmente, sólo se evaluó el intervalo entre 2,0 y 3,2 J/cm²), y determinar si la ablación más pareja se traduce en un aumento de la precisión en la lectura del ICP-MS.
- La repetibilidad en las determinaciones de las relaciones isotópicas ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb/²³⁵U y ²⁰⁶Pb/²³⁸U, expresada como desviación estándar relativa, se encuentra por debajo del 2% para todas las relaciones estudiadas.
- Mediante la aplicación del método desarrollado, se logró la determinación de edades en muestras de circones que se encontraban en los límites inferior y superior del intervalo requerido. La incertidumbre de la determinación, obtenida mediante la combinación cuadrática de sus componentes, está en el orden del 2,6 a 2,8%, como incertidumbre expandida relativa porcen-

tual. Este valor de incertidumbre, sin embargo, no contempla otras fuentes de dispersión, como el muestreo, precisión intermedia o reproducibilidad, por lo que es necesario un análisis más exhaustivo de las fuentes de incertidumbre involucradas en la datación a fin de obtener un valor que refleje de una manera más integral la dispersión natural del mensurando y la técnica empleada.

- Como trabajo futuro, se ampliará la validación desarrollada mediante el análisis consistente y repetido de otras muestras de circones que se encuentren en regiones intermedias del intervalo de edades requerido, a fin de robustecer la calidad de las mediciones realizadas en el SEGECRON y tener una mayor caracterización del proceso de medición. Adicionalmente, se elaborarán los procedimientos técnicos asociados a la metodología empleada en la datación, a fin de sistematizar las medidas realizadas en el SEGECRON e incorporar la datación de circones a la oferta tecnológica disponible en SEGEMAR para los usuarios de la comunidad científica-técnica.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Massimo Matteini por las capacitaciones brindadas, sus aportes en los avances de la puesta a punto del método U-Th-Pb y la donación de la muestra MADA, y a la Dra. Roxana Coppola por las imágenes de SEM.

7. TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- Becker, J.S. 2002. Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in materials science. *Spectrochimica Acta*, 57(B), 1805–1820.
- Black, L.P., Kamo, S.L., Allen, C.M., Davis, D.W., Aleinikoff, J.N., Valley, J.W., Foudoulis, C. 2004. Improved $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ microprobe geochronology by the monitoring of a trace-element-related matrix effect; SHRIMP, ID-TIMS, ELA-ICP-MS and oxygen isotope documentation for a series of zircon standards. *Chemical Geology*, 205(1-2), 115-140.
- Bureau international des poids et mesures (BIPM), Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM). 2008. Evaluation of measurement data. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (JCGM 100).
- Geraldes, M.C. 2010. Introdução à Geocronologia. Sociedade Brasileira de Geologia. 146 pp.
- González, L., Iannizzotto, N., Lagorio, S., López, F.A., Pagnanini, F., Tedesco, A.M. 2022. Laboratorio de Geoquímica Isotópica y Geocronología (SEGECRON): Aspectos Generales de la Metodología U/Pb en Circones con LA-ICP-MS. 64 pp. Buenos Aires, Servicio Geológico Minero Argentino. Instituto de Tecnología Minera. Laboratorio de Geoquímica Isotópica y Geocronología.
- Gundlach-Graham, A., Günther, D. 2016. Toward faster and higher resolution LA-ICPMS imaging: on the co-evolution of LA cell design and ICPMS instrumentation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408(1), 2687–2695.
- Koojiman, E., Berndt, J., Mezger, K. 2012. U-Pb dating of zircon by laser ablation ICP-MS: recent improvements and new insights. *European Journal of Mineralogy*, 25(1), 5-21.
- Lin, J., Liu, Y., Yang, Y., Hu, Z. 2016. Calibration and correction of LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios. *Solid Earth Sciences*, 1(1), 5-27.
- Liu, Y., Hu, Z.C., Gao, S. 2013. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples. *Chinese Science Bulletin*, 58(1), 3863–3878.
- Matteini, M., Dantas, E., Pimentel, M., Bühn, B. 2010. Combined U-Pb and Lu-Hf isotope analyses by laser ablation MC-ICP-MS: methodology and applications. *Earth Sciences*, 82(2).
- Mattinson, J.M. 2010. Analysis of the relative decay constants of ^{235}U and ^{238}U by multi-step CA-TIMS measurements of closed-system natural zircon samples. *Chemical Geology*, 275(3-4), 186-198.
- Menéndez Manjón, A., Barcikowski, S., Shafeyev, G.A., Mazhukin, V.I., Chichkov, B.N. 2010. Influence of beam intensity profile on the aerodynamic particle size distributions generated by femtosecond laser ablation. *Laser and Particle Beams*, 28(1), 45-52.
- Paces, J.B., Miller, J.D. 1993. Precise U-Pb ages of Duluth complex and related mafic intrusions, northeastern Minnesota: Geochronological insights to physical, petrogenetic, paleomagnetic, and tectonomagmatic processes associated with the 1.1 Ga midcontinent rift system. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 98(8), 13997-14013.
- Plotnikov, A., Vogt, C., Hoffman, V., Täschner, C., Weitziga, K. 2001. Application of laser ablation inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry (LA-ICP-QMS) for depth profile analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16(11), 1290-1295.
- R Core Team. 2023. A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing. Retrieved 2023, from <https://www.R-project.org/>
- Schneider, C.A., Rasband, W.S., Eliceiri, K.W. 2012. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 9, 671-675.
- Sindern, S. 2016. Analysis of Rare Earth Elements in Rock and Mineral Samples by ICP-MS and LA-ICP-MS. *Physical Sciences Reviews*, 2(2), 60-66.
- Stern, R.A., Bodorkos, S., Kamo, S.L., Hickman, A.H., Corfu, F. 2009. Measurement of SIMS instrumental mass fractionation of Pb isotopes during zircon dating. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 33(2), 145-168.
- Vermeesch, P. 2018. IsoplotR: a free and open toolbox for geochronology. *Geoscience Frontiers*, 9, 1479-1493.
- Zhu, Z.Y., Yang, S.Y., Ciobanu, C., Yang, T., Cook, N. 2017. Sulfur isotope fractionation in pyrite during laser ablation: Implications for laser ablation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry mapping. *Chemical Geology*, 450(1), 223-234.

8. ANEXO

Experimento	Tiempo de disparo del láser (s)	Fluencia del láser (J/cm ²)	Diámetro spot (μm)
1	1	3,0	35
2	10	3,0	35
3	20	3,0	35
4	20	3,0	35
5	20	3,0	35
6	30	3,0	35
7	40	3,0	35
8	40	3,2	35
9	40	2,8	35
10	40	2,6	35
11	40	2,4	35
12	40	2,2	35
13	40	2,0	35
14	1	3,0	25
15	10	3,0	25
16	20	3,0	25
17	20	3,0	25
18	20	3,0	25
19	30	3,0	25
20	40	3,0	25
21	40	3,2	25
22	40	2,8	25
23	40	2,6	25
24	40	2,4	25
25	40	2,2	25
26	40	2,0	25

Cuadro A1. Diseño de experimento empleado.

Caudal del plasma (l/min)	Potencia del plasma (W)	Flujo gas carrier (l/min)
15.0	1200	0.85

Cuadro A2. Condiciones operativas de LA-ICP-MS.

Experimento	Profundidad del spot (μm)	Experimento	Profundidad del spot (μm)
1	4.42	14	1.19
2	11.38	15	12.03
3	17.08	16	17.39
4	16.33	17	18.03
5	16.59	18	18.91
6	23.26	19	23.21
7	33.09	20	33.80
8	32.26	21	33.27
9	31.71	22	36.11
10	33.48	23	28.54
11	32.39	24	34.92
12	31.59	25	34.53
13	31.30	26	33.67

Cuadro A3. Profundidad determinada en cada experimento.

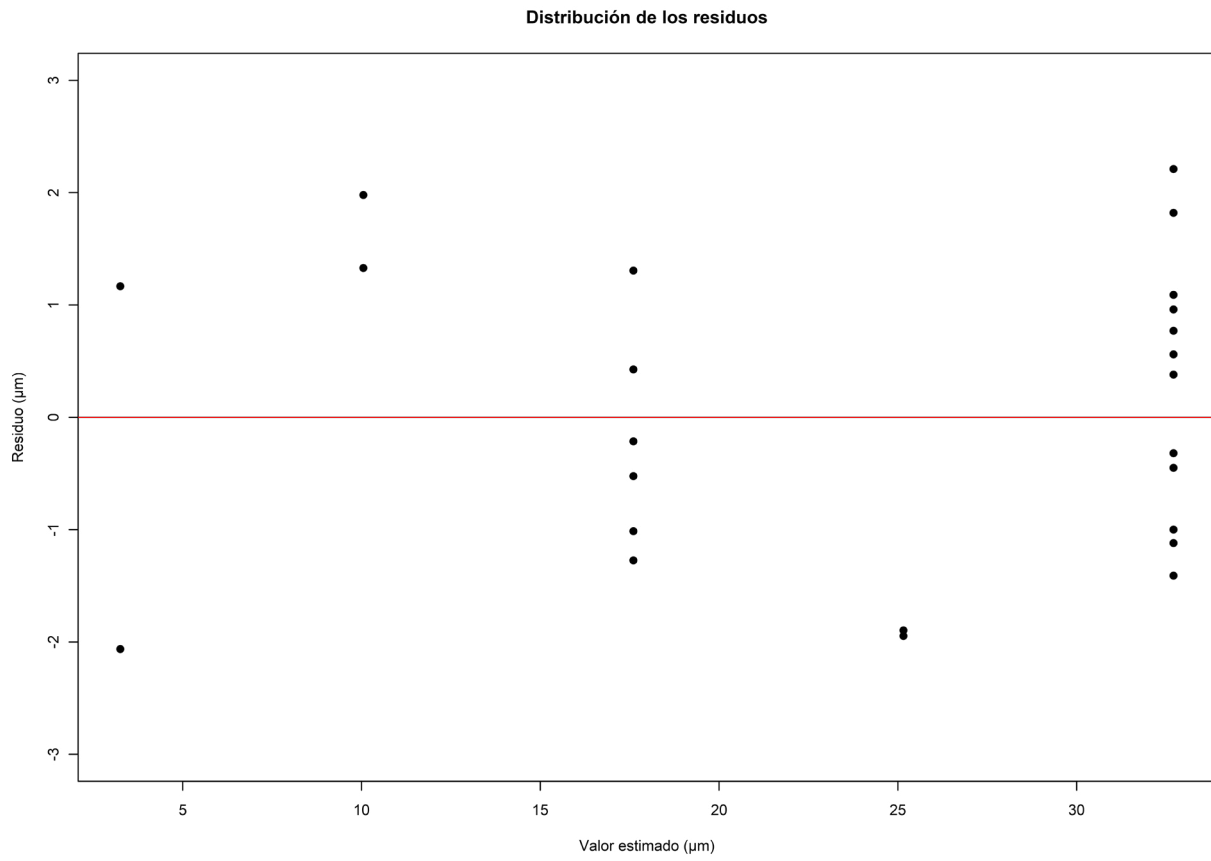


Figura A1. Residuos en función del valor estimado.

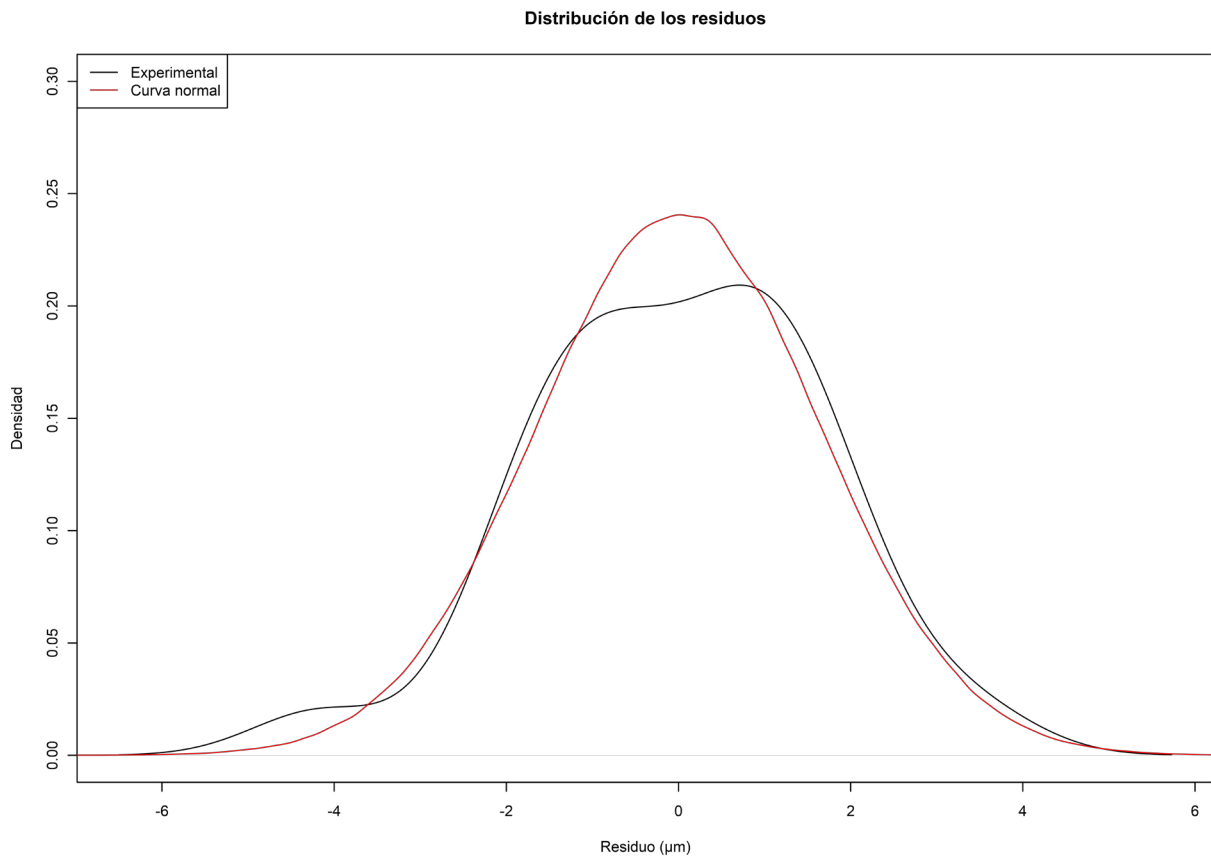


Figura A2. Función de la densidad. Distribución de los residuos en el ajuste lineal.