



Universidad de Oviedo

**MÁSTER EN CIENCIAS ANALÍTICAS Y BIOANALÍTICAS**

**Trabajo Fin de Máster**

**ESTUDIO DE LÍNEAS DE CRECIMIENTO EN FLUORITAS  
ASTURIANAS MEDIANTE ABLACIÓN LÁSER ACOPLADA A  
ICP-MS**

**Luis Gálvez Montaña**

**Mayo 2014, Oviedo**

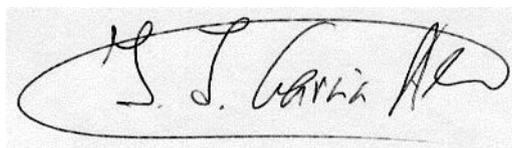
**José Ignacio García Alonso**, Catedrático de Química Analítica del Departamento de Química Física y Analítica de la Facultad de Química de la Universidad de Oviedo.

CERTIFICA:

Que el presente Trabajo, titulado ESTUDIO DE LÍNEAS DE CRECIMIENTO EN FLUORITAS ASTURIANAS MEDIANTE ABLACIÓN LÁSER ACOPLADA A ICP-MS”

ha sido realizado por el Graduado Luis Gálvez Montaña, en el Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección, constituyendo el Trabajo de Fin de Máster del interesado en el curso académico 2013-14, y cuya presentación autorizo.

Oviedo, 23 de Junio de 2014

A handwritten signature in black ink, enclosed in a large, loopy oval. The signature appears to read "J. I. García Alonso".

Fdo: José Ignacio García Alonso

## AGRADECIMIENTOS

Son muchos a los que tengo que agradecer que este proyecto haya sido posible y espero que me perdonen si me olvido de alguien. En primer lugar quería agradecerse a mi familia que me ha estado apoyando y preocupándose todos los días. También a la gente de Asturias, que gracias a su simpatía ha hecho que cada día sea más llevadero. A los estudiantes de doctorado de la Universidad de Oviedo: Ana, Óscar, Silvia y Laura que me han estado enseñando y ayudando siempre que se lo he pedido. Pero sin duda este trabajo habría sido impensable sin la ayuda de Aida Reguera Galán, estudiante de doctorado de la Universidad de Oviedo, quien me ha ayudado y me ha aguantado todos los días. También quiero agradecerle al Dr. José Ignacio García Alonso por estar siempre dispuesto a ayudar y a escuchar a sus alumnos. A todos ellos, gracias por todo.

## RESUMEN

En este Trabajo Fin de Máster (TFM) se estudia el contenido en tierras raras de las fluoritas, fluoruro cálcico, procedentes de Asturias (Caravia-Berbes, Villabona-Solís y La Collada) empleando la técnica LA-ICP-MS para relacionar estas impurezas con las líneas de crecimiento que presentan estos cristales de forma natural.

En la Introducción se describen desde los “*Aspectos Geológicos*” de la formación de cristales de fluorita hasta sus distintas características como son el color, la luminiscencia, características cristalográficas y sus aplicaciones. Dadas las múltiples aplicaciones de la fluorita se comenta su comercialización en el apartado “*El Comercio de la Fluorita*” en el que destaca China como principal productor a nivel mundial y Asturias a nivel nacional. Debido a la importancia histórica de Asturias en la producción de fluorita los estudios previos en este campo se resumen brevemente en el apartado “*La Fluorita En Asturias: Estudios Previos*”.

Dentro de la Introducción se mencionan seguidamente las distintas técnicas que se han utilizado para el análisis directo de minerales: SIMS, SNMS y LA-ICP-MS. En este trabajo se ha empleado la técnica LA-ICP-MS por lo que nos centraremos en ICP-MS mencionando cómo funciona desde que se introduce la muestra hasta que llega al detector y su acoplamiento a la ablación láser, LA-ICP-MS. No obstante, en el apartado “*LA-ICP-MS*” se explica brevemente en qué consisten las técnicas SIMS y SNMS.

Los principales objetivos de este trabajo son:

- Familiarizarse con la técnica LA-ICP-MS y su aplicación a la caracterización espacial de minerales.
- Determinar los niveles de tierras raras en distintas fluoritas asturianas que presentan distinta coloración y establecer si la causa de su coloración podría ser la presencia de estos elementos.
- Hacer un estudio espacial mediante LA-ICP-MS sobre la distribución de estos elementos desde el exterior de un cristal de la fluorita hacia su interior.
- Establecer si existe relación entre las líneas de crecimiento que se observan en los cristales de fluorita y la distribución de las impurezas de tierras raras.

En la Parte Experimental se describe la preparación de las muestras para su análisis y la instrumentación necesaria para llevar a cabo estos análisis, siendo en este caso la técnica empleada LA-ICP-MS. Se describe igualmente el método de tratamiento de datos empleado.

Como Resultados y Discusión se comentan los distintos análisis llevados a cabo desde líneas de ablación realizadas fuera, sobre o en perpendicular a las líneas de crecimiento en la fluorita así como también con puntos de ablación. Se analizaron 5 fluoritas procedentes de Asturias y un mineral procedente de Durham (Inglaterra).

Como conclusiones a este trabajo se pueden citar:

- La técnica LA-ICP-MS es adecuada para el análisis de minerales siendo más rápida y sencilla que ICP-MS convencional permitiendo llevar a cabo un análisis de la distribución espacial de los distintos elementos.

- La distribución de las tierras raras en la fluorita indica claramente una distribución aleatoria por lo que la composición en las líneas de crecimiento no muestra valores anómalos.
- Las tierras raras están presentes en algunas fluoritas mientras que en otras no. La causa de su coloración sigue sin estar clara y puede deberse a varios motivos como se indica en la Introducción en el apartado "*El Color*".

# ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>ASPECTOS GEOLÓGICOS</b> .....	1
<b>CARACTERÍSTICAS CRISTALOGRÁFICAS DE LA FLUORITA</b> .....	2
<b>OTRAS CARACTERÍSTICAS</b> .....	2
EL COLOR.....	2
LA LUMINISCENCIA.....	5
<b>APLICACIONES DE LA FLUORITA</b> .....	5
<b>EL COMERCIO DE LA FLUORITA</b> .....	5
EN EL MUNDO.....	5
PRODUCCIÓN DE FLUORITA EN ESPAÑA.....	7
<b>LA FLUORITA EN ASTURIAS: ESTUDIOS PREVIOS</b> .....	7
<b>TÉCNICAS EMPLEADAS PARA EL ESTUDIO Y CARACTERIAZIÓN ESPACIAL</b>	
<b>DE MINERALES</b> .....	9
ICP-MS.....	9
INTRODUCCIÓN DE LA MUESTRA.....	9
CÁMARA DE NEBULIZACIÓN.....	10
FUENTE DE IONIZACIÓN.....	10
ANALIZADOR.....	12
DETECTOR.....	12
ACOPLAMIENTO LA-ICP-MS.....	13
<b>OBJETIVOS</b> .....	16
<b>EXPERIMENTAL</b> .....	17
<b>TOMA Y PREPARACIÓN DE MUESTRA</b> .....	17
<b>INSTRUMENTACIÓN</b> .....	20
ICP-MS.....	20
LA-ICP-MS.....	21
<b>TRATAMIENTO DE DATOS</b> .....	23
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	24
<b>SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE MEDIDA</b> .....	24
ANÁLISIS ESPECTRAL CUALITATIVO.....	24
MEDIDA DE TIERRAS RARAS, YTRIO, HIERRO Y CROMO.....	28

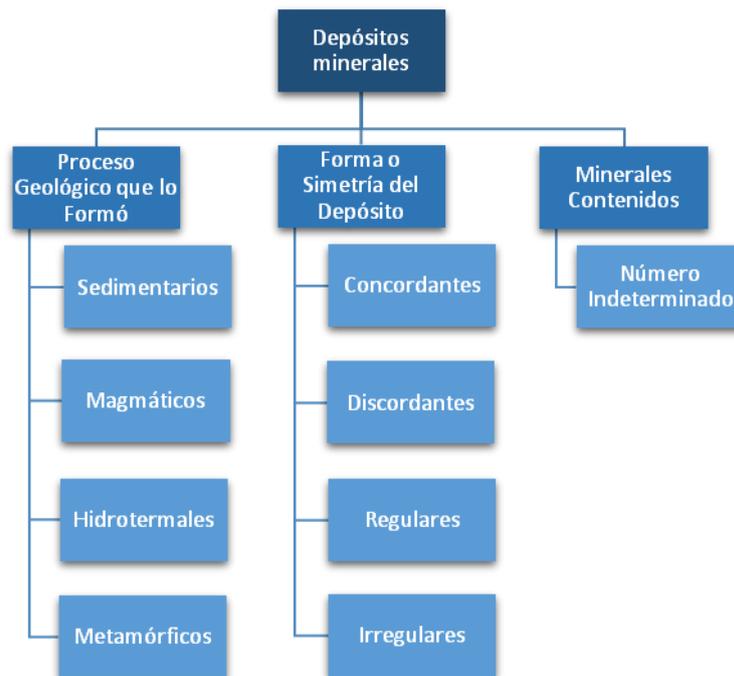
# ÍNDICE

<b>DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE TIERRAS RARAS E YTRIO EN FLUORITAS</b> .....	33
FLUORITA DE BERBES.....	33
FLUORITA DE CARAVIA.....	35
FLUORITA DE VILLABONA.....	37
FLUORITA DE SOLÍS.....	38
FLUORITA DE LA COLLADA.....	39
DISTRIBUCIÓN BIDIMENSIONAL DE YTRIO EN LA FLUORITA DE BERBES.....	42
<b>CONCLUSIONES</b> .....	44
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	45

# INTRODUCCIÓN

## ASPECTOS GEOLÓGICOS

Los yacimientos minerales son acumulaciones naturales de una o más sustancias útiles que en su mayoría están distribuidas escasamente en la corteza terrestre, susceptibles de aprovechamiento económico. La clasificación de los yacimientos minerales puede basarse en criterios muy diversos como por ejemplo los que se indican en el siguiente esquema<sup>1,2</sup>:



La fluorita aparece como ganga o componente principal de los filones hidrotermales. Se le encuentra también en las pegmatitas y en los yacimientos neumatolíticos (Figura 1).

Las pegmatitas son el resultado de la cristalización final de magmas en un ambiente rico en volátiles, que favorece la migración iónica, y permite la formación de cristales de gran tamaño.

Las rocas neumatolíticas son intermedias entre las pegmatitas y las rocas hidrotermales. Son rocas de reemplazamiento metasomático, es decir, producto del reemplazamiento a alta temperatura de una roca por otra, por disolución parcial de la original, y depósito a partir de los fluidos mineralizantes.

Los yacimientos hidrotermales están constituidas fundamentalmente por cuarzo y/o carbonatos diversos, entre los que cabe destacar calcita, dolomita, y siderita, minerales que suelen constituir la *ganga* o parte no explotable en los yacimientos de interés minero. Entre los minerales de interés minero o *menas* que pueden estar presentes en este tipo de yacimientos, podemos citar barita, fluorita, y minerales sulfurados.<sup>2, 3, 4, 5, 6</sup>

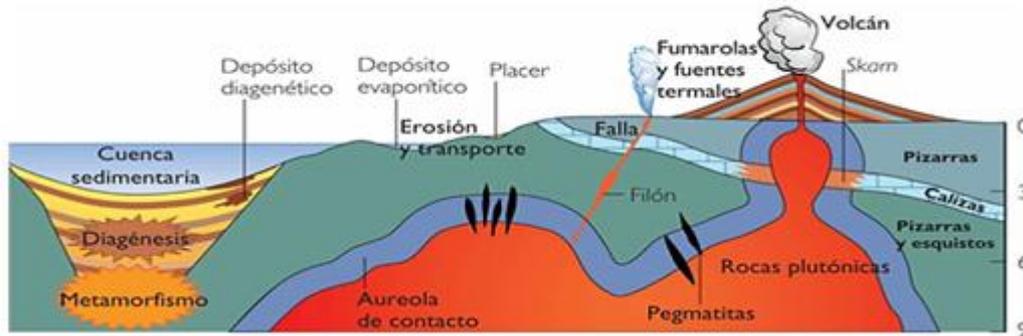


Figura 1: Procesos geológicos y yacimientos minerales resultantes.<sup>2</sup>

## CARACTERÍSTICAS CRISTALOGRÁFICAS DE LA FLUORITA

Los sólidos iónicos presentan distintos tipos de estructura. En el caso de este mineral se da una estructura tipo fluorita cuyo nombre deriva del mineral. Esta estructura consiste en un empaquetamiento cúbico centrado en las caras de los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  en el que los aniones  $\text{F}^-$  ocupan todos los huecos tetraédricos (Figura 2). Los aniones están rodeados de 4 cationes vecinos dispuestos en un entorno tetraédrico y los cationes están rodeados de 8 aniones que se disponen en un entorno cúbico. Por lo tanto, los números de coordinación para el catión y el anión son 8:4 respectivamente, consistente con la estequiometría del compuesto.<sup>7,8</sup>

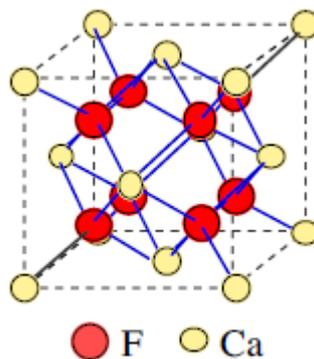


Figura 2: Estructura de la fluorita.<sup>9</sup>

## OTRAS CARACTERÍSTICAS

### EL COLOR

La fluorita es probablemente el mineral que exhibe una mayor variedad de colores aunque los más comunes son incoloro, amarillo, violeta, azul, o verde con una gran variación en las intensidades (Figura 3). La explicación de su coloración no está muy clara. Se distinguen tres causas principales<sup>10</sup>:

- Centros de color.
- Presencia de cationes de tierras raras sustituyendo al  $\text{Ca}^{2+}$ .

- Coloides de calcio en posición intersticial en la red.



Figura 3: Ejemplos de los distintos colores que puede presentar la fluorita.<sup>11</sup>

Los centros de color consisten en la desaparición de un ion  $F^-$  de su posición. Si esa vacante es ocupada por un electrón se le conoce como centro F, del alemán Farbe (color). El electrón queda fijado por el campo eléctrico positivo generado por los cationes  $Ca^{2+}$  pero puede promoverse a distintos estados excitados (Figura 4).

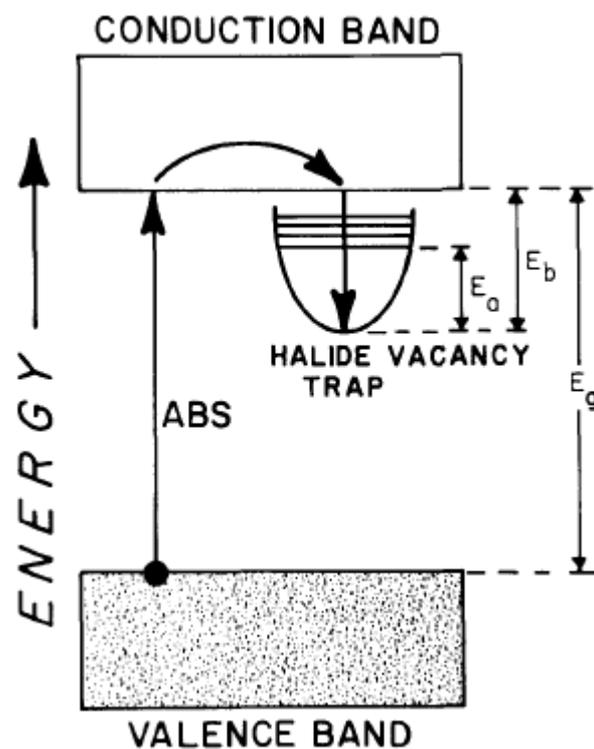


Figura 4: Absorción de energía en una vacante en un cristal de haluro-alkali.<sup>12</sup>

Aplicando la energía correspondiente a  $E_b$  puede volver por la banda de conducción hasta la de valencia. Esto puede ocurrir si se calienta el cristal y resulta en el blanqueamiento del centro de color. Si la energía  $E_b$  es del mismo tamaño que  $E_a$  el blanqueamiento puede ocurrir simplemente por iluminación del material. Si  $E_b$  es suficientemente pequeño el material puede perder su color en la oscuridad a temperatura ambiente. Esto es lo que sucede en las gafas de sol que se oscurecen con la luz del sol mientras que en ausencia de la radiación ultravioleta se desvanecen. Este centro de color se puede formar por radiación de alta energía que desplazó al ion  $F^-$  a otro punto de la estructura (defecto Frenkel), por el crecimiento de la fluorita en un medio con exceso de calcio o por la extracción de un  $F^-$  por un campo eléctrico.<sup>12,13</sup>

A parte del centro F, pueden darse otros tipos de centro de color como el centro amarillo en el que un ion  $O_3^-$  sustituye a dos iones  $F^-$ . El contenido de materia orgánica también puede dar lugar a centros de color sustituyéndose dos iones  $F^-$  por un ion  $O^{2-}$ .

El estudio de los centros de color se ha llevado a cabo con anterioridad por absorción óptica y por resonancia paramagnética electrónica (EPR), observándose centros complejos que involucran la presencia de tierras raras y/o oxígeno. El oxígeno se introduce a una temperatura por debajo de  $100^\circ\text{C}$  por hidrólisis y es posible durante procesos de crecimiento hidrotérmico. La reacción directa con  $O_2$  también ocurre pero en menor medida que por hidrólisis. A elevada temperatura el  $O_2$  difunde hacia los cationes de impurezas, produciendo estructuras moleculares localizadas.

La segunda posible causa es la presencia de tierras raras a niveles de traza que ocupan algunas de las posiciones de  $Ca^{2+}$ . Así la combinación de  $Y^{3+}$  puede dar color azul. La misma combinación con  $Ce^{3+}$  da amarillo-verdoso.  $Y^{3+}$  junto con  $O_2^{3-}$  da color rosado (centro  $YO_2$ ). El centro  $YO_2$  puede producirse en cristales sintéticos dopados con  $YF_3$  con emisión de rayos X, y con estudios de EPR y ENDOR se pudo demostrar que estos centros consisten en los iones  $Y^{3+}$  y  $O_2^{3-}$ . La banda característica de este centro de absorción se da a 485 nm (Figura 5). Los colores rojos se deben a  $Gd^{3+}$  y los verdes a  $Sm^{3+}$ .<sup>14</sup>

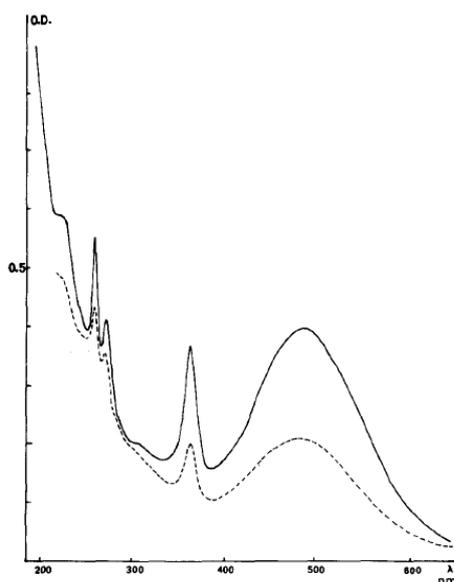


Figura 5: Espectro de absorción de fluoritas de Les Pèriades (línea recta) y Vallée de Chamonix (línea punteada), Francia. Aparte de la banda de absorción a 485 nm característica del centro  $YO_2$ , este espectro presenta líneas suplementarias debidas probablemente a otros centros de color.<sup>14</sup>

Respecto a la tercera causa ha quedado demostrado que los coloides de calcio en posición intersticial de la red cristalina provoca una tonalidad azul.

Estudios llevados a cabo en los que se consiguió introducir casi todos los elementos de la tabla periódica como impurezas en fluoritas sintéticas no permitió obtener tonalidades como las que se observan de forma natural en este mineral, sugiriendo que los mecanismos de coloración deben ser más complejos, posiblemente una combinación de estas tres causas.<sup>10</sup>

## LA LUMINISCENCIA

En la fluorita predomina la fotoluminiscencia en sus dos modalidades, fluorescencia y fosforescencia pero también puede ser termo y triboluminiscente. Excitando las fluoritas con radiación ultravioleta se observa de ordinario una fluorescencia azul-violeta, que se asocia a la presencia de  $\text{Eu}^{2+}$ , aunque también se producen otras tonalidades: amarillas, verdosas y rojizas originadas por otros activadores como Y y Dy. Publicaciones modernas asocian la fluorescencia amarilla a la presencia de impurezas de hidrocarburos.<sup>10</sup>



Figura 6: Fluorita de Berbes con luz natural (a) y ultravioleta de onda larga (b).<sup>10</sup>

## APLICACIONES DE LA FLUORITA

Sus principales aplicaciones se dan en el sector químico para la obtención del ácido fluorhídrico. El mayor porcentaje actual de fluorita obtenido en el mundo (80-95%) se dedica a este fin. En el sector metalúrgico se emplea como fundente en altos hornos y para la producción de aluminio. Los cristales perfectos se utilizan en la fabricación de lentes apocromáticas. Hay que citar su uso como gema y para tallar vasijas y otros ornamentos.<sup>8, 10</sup>

## EL COMERCIO DE LA FLUORITA

### EN EL MUNDO

Las mayores reservas de fluorita se encuentran en China, Sudáfrica y México como se puede ver en la Figura 7.

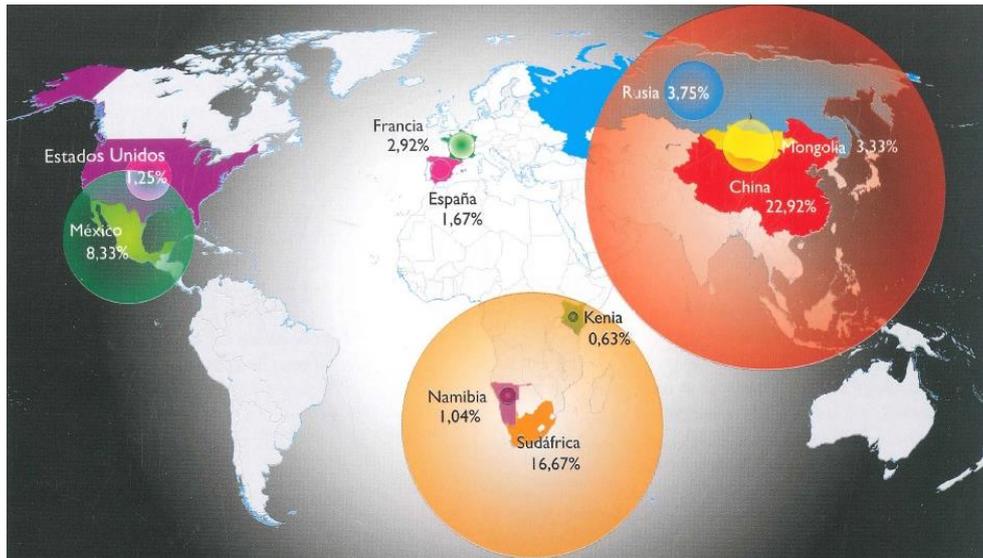


Figura 7: Distribución mundial de las reservas estimadas de fluorita.<sup>10</sup>

En la actualidad los principales suministradores son China, México, Mongolia, Sudáfrica y Rusia. México fue el líder mundial hasta la década de los 80, a partir de la cual, China la desplazó a un segundo plano (Figura 8). El mercado consumidor más destacable desde 1945 ha sido EEUU.<sup>10</sup>

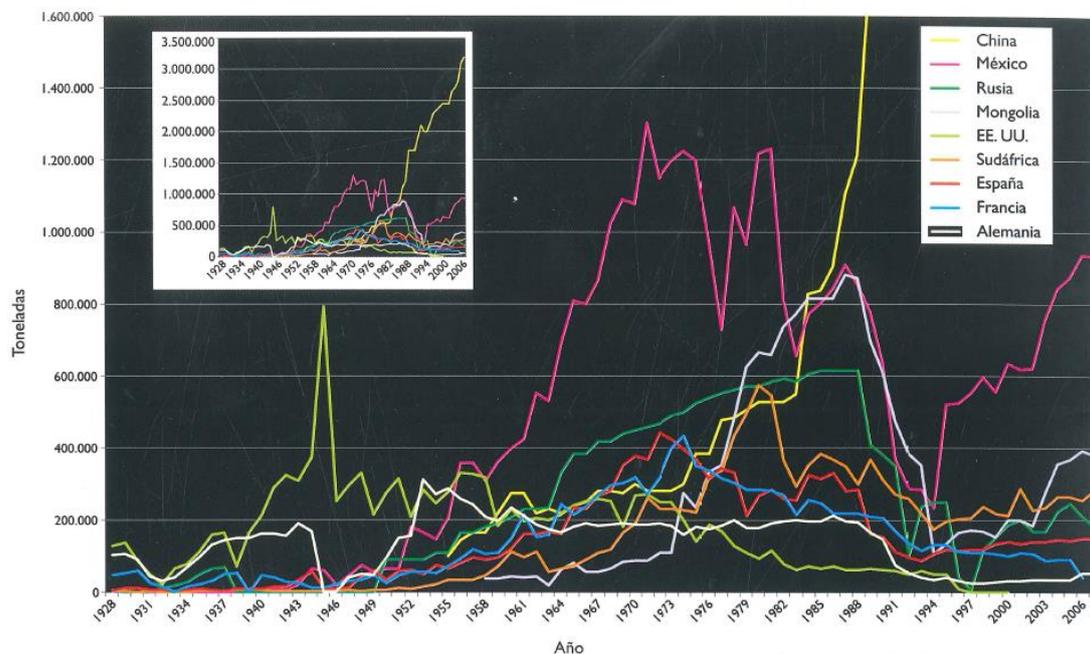


Figura 8: Evolución temporal de la producción de fluorita en los nueve países productores más importantes.<sup>10</sup>

## PRODUCCIÓN DE FLUORITA EN ESPAÑA

España se encuentra entre los 10 principales productores del mundo y entre los dos mayores productores dentro de la Unión Europea. La Unión Europea aporta poco más del 4% del total mundial, entre sus países miembros destacan España, Alemania y Reino Unido.

Prácticamente la casi totalidad de la fluorita de España se ha obtenido de los yacimientos asturianos, con unos recursos estimados entre el 70 y el 80% del total nacional (Figura 9). A partir de los años 40 empezó a incrementarse su aprovechamiento debido a la demanda germana y norteamericana. Posteriormente la derrota de Alemania en la Segunda Guerra Mundial y la discontinuidad en la exportación a EEUU causaron un hundimiento temporal. Se alcanzó el cénit en el año 1973 con un repunte en el trienio 1985-88 y una considerable constancia en los últimos tiempos.<sup>10</sup>

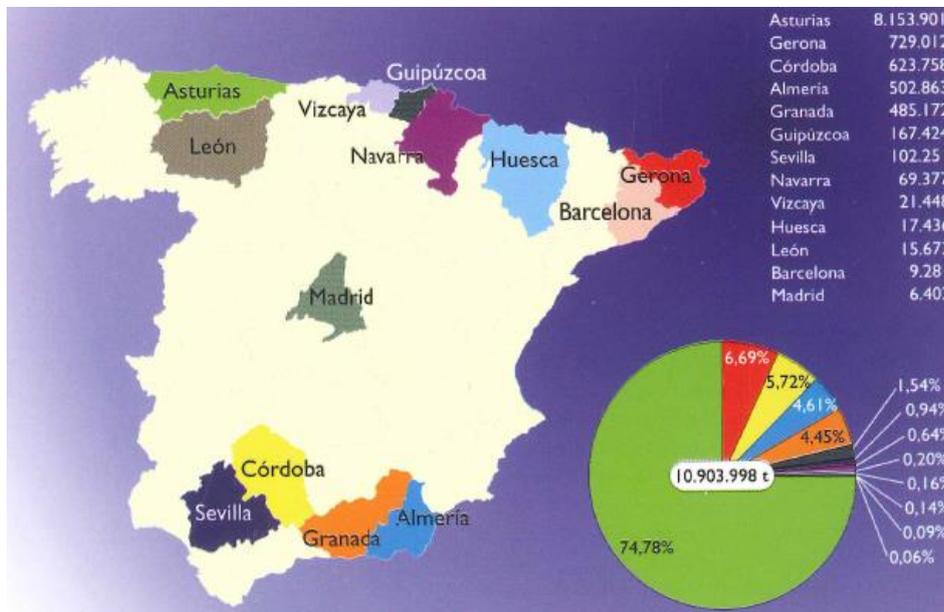


Figura 9: Provincias españolas con minería de fluorita.

## LA FLUORITA EN ASTURIAS: ESTUDIOS PREVIOS

Los depósitos más importantes de fluorita en Asturias se concentran en los distritos mineros de Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós (Figura 10). Están constituidos por fluorita, barita, calcita, dolomita y cuarzo, acompañados por pequeñas cantidades de galena, esfalerita, calcopirita, pirita y marcasita. Se presentan en forma de filones encajados en rocas carbonatadas del zócalo paleozoico (Carbonífero) y en capas o mantos dentro de los materiales de la cobertera permotriásica. A partir del estudio microtermométrico de las inclusiones fluidas en fluorita, cuarzo, calcita y barita se han distinguido dos tipos de fluidos: uno de baja salinidad similar en los tres distritos, y otro más salino pero con temperaturas de homogenización decrecientes hacia el oeste donde está situado el distrito de Villabona-Arlós y en el cual, la edad Sm-Nd de las fluoritas es de  $185 \pm 29$  Ma. Análisis por LA-ICP-MS de inclusiones de fluidos en fluoritas revelaron mayores contenidos de Zn, Pb y Ba en los fluidos de alta salinidad que en los

de baja salinidad. El contenido en metales en los fluidos parece que decrece de E a W, de Berbes a la Collada y a Villabona. La fuente de F probablemente está relacionada a la filtración de rocas volcánicas de la era Pérmica. Las salmueras circulaban a lo largo de fallas en el basamento Paleozoico. El agua de mar evaporada estaba presente en rocas permeables y fallas a lo largo o sobre la inconformidad entre los sedimentos Permo-Triásicos y el basamento Paleozoico. La mineralización se formó cuando las salmueras profundas se mezclaron con los fluidos superficiales en carbonatos, brechas y fracturas resultando en la formación de filones y cuerpos estratoligados de fluorita, calcita, barita, dolomita y cuarzo y menores cantidades de sulfuros. El movimiento de fluido y la mineralización ocurrió entre finales del Triásico y finales del Jurásico, probablemente asociado con eventos de hendidura de la apertura del Océano Atlántico.

El contenido de REE aumenta en un orden de magnitud de Berbes a Villabona. La relación La /Lu disminuye 0,36 en Berbes, 0,17 en La Collada y 0,09 en Villabona indicando un fuerte fraccionamiento entre las tierras raras ligeras (LREE: La, Ce, Pr, Nd, Sm) y las tierras raras pesadas (HREE: Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu).<sup>15, 16, 17</sup>

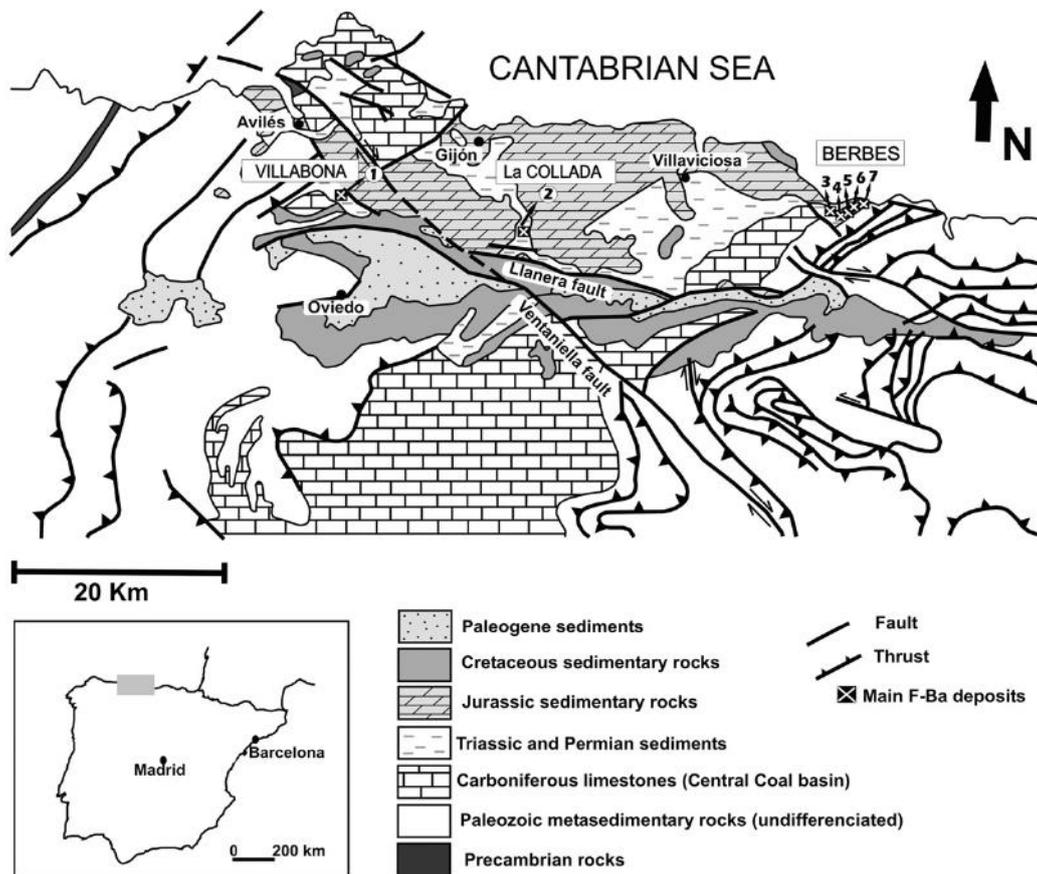


Figura 10: Localización de los distintos depósitos de fluorita en Asturias. Mina Moscona (1), Mina La Viesca (2), Mina Emilio (3), Valnegro (4), San Lino (5), Aurora Veinand (6), La Paredona (7).<sup>16</sup>

## TÉCNICAS EMPLEADAS PARA EL ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN ESPACIAL DE MINERALES

Con frecuencia los minerales son heterogéneos en su composición química e isotópica. Por tanto, su caracterización espacial se realiza preferentemente mediante técnicas de análisis directo de sólidos tales como LA-ICP-MS, EPMA y SIMS.<sup>18</sup> Hoy en día la técnica más utilizada para el estudio espacial de minerales es la Ablación Láser acoplada a ICP-MS dado que esta técnica presenta una alta sensibilidad, capacidad multielemental e isotópica y adecuada resolución espacial. Describiremos por tanto la técnica ICP-MS y su acoplamiento a un sistema de Ablación Láser.

### ICP-MS

La Espectrometría de Masas con fuente de ionización de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) se describió por primera vez en 1980 por Houk y colaboradores aunque en 1974 Gray mostró que era posible obtener un espectro de masas elemental mediante un plasma DCP como fuente de ionización. En la actualidad el ICP-MS es la técnica de Espectrometría de Masas elemental más popular para el análisis de compuestos inorgánicos y entre sus aplicaciones destaca la medida de relaciones isotópicas y de concentraciones de elementos a nivel de trazas. El plasma ICP se encuentra a presión atmosférica lo que permite acoplarlo fácilmente a otras técnicas como la cromatografía líquida, la cromatografía de gases o la Ablación por Láser. La precisión es alta convirtiéndolo así en un buen método para la obtención de datos cuantitativos.<sup>19</sup> A continuación comentaremos las distintas partes de estos equipos así como su acoplamiento a la ablación láser (LA-ICP-MS).

### INTRODUCCIÓN DE MUESTRA

Hay distintas técnicas para la introducción de la muestra (Figura 11). En el equipo ICP-MS 7500 ce de Agilent de la Universidad de Oviedo se emplea la nebulización neumática para las muestras en disolución y ablación láser para muestras sólidas. La muestra en disolución se introduce mediante una bomba peristáltica hasta el nebulizador neumático donde se mezcla la muestra con un gas portador y se forma el aerosol. La eficacia de la nebulización es de un 3-5%.

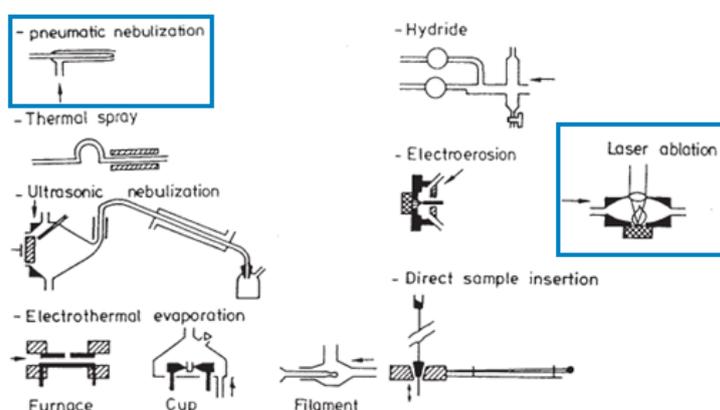


Figura 11: Distintas formas de introducción de la muestra en ICP-MS.<sup>20</sup>

## CÁMARA DE NEBULIZACIÓN

El sistema Peltier mantiene la cámara de nebulización a 4°C, lo que permite que no entre una gran cantidad de vapor de agua a la antorcha. Las gotas de gran tamaño no llegan al plasma (Figura 12) y van al desagüe.

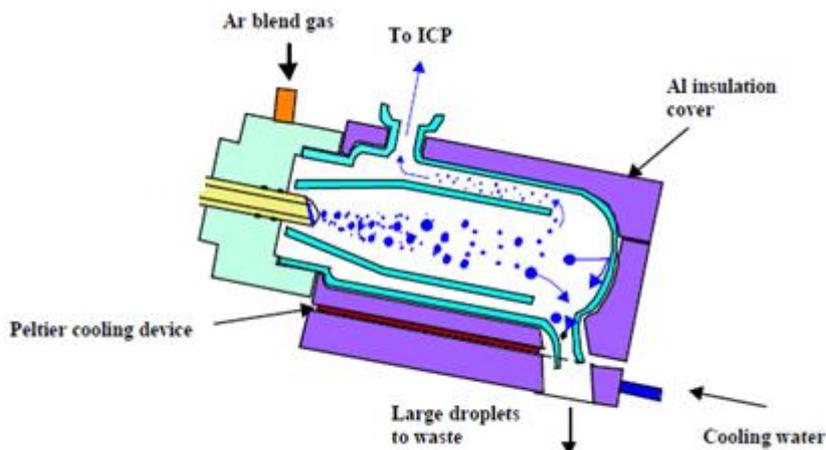


Figura 12: Cámara de nebulización en ICP-MS.<sup>21</sup>

## FUENTE DE IONIZACIÓN

Hay distintos tipos de fuentes de ionización en Espectrometría de Masas que se pueden clasificar en función de la fuerza de ionización (Figura 13). Así en función de la fuerza de ionización se distinguen las fuentes blandas que generan poca fragmentación en compuestos orgánicos y las fuentes duras que dan lugar a elevada fragmentación. El ICP se considera una fuente de ionización dura ya que provoca la rotura de todos los enlaces de las moléculas generando iones monoatómicos y monopositivos y por tanto proporciona información elemental.

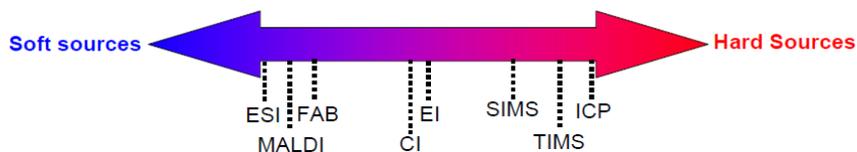


Figura 13: Clasificación de las distintas fuentes de ionización en función de la fuerza de ionización.

El Argón pasa a través de una antorcha de cuarzo en una boquilla de inducción en la que se aplica una potencia de radiofrecuencia entre 750 y 1700 W. Una corriente alterna oscila dentro del campo. Estas oscilaciones dan lugar a un campo eléctrico y magnético en el extremo de la antorcha. Es entonces cuando una boquilla Tesla proporciona una chispa al Argón, se ioniza y se liberan más electrones. Los electrones quedan atrapados y giran en círculos en el campo magnético y van colisionando con más átomos de Ar ionizándolo y liberando más electrones, se forma así el plasma:



Es el Ar junto con los electrones los que provocan la ionización del resto de elementos, siempre y cuando la energía de ionización de ese elemento sea menor que la del Ar. Se generan así iones monopositivos, óxidos e hidróxidos en su mayoría (Figura 14).

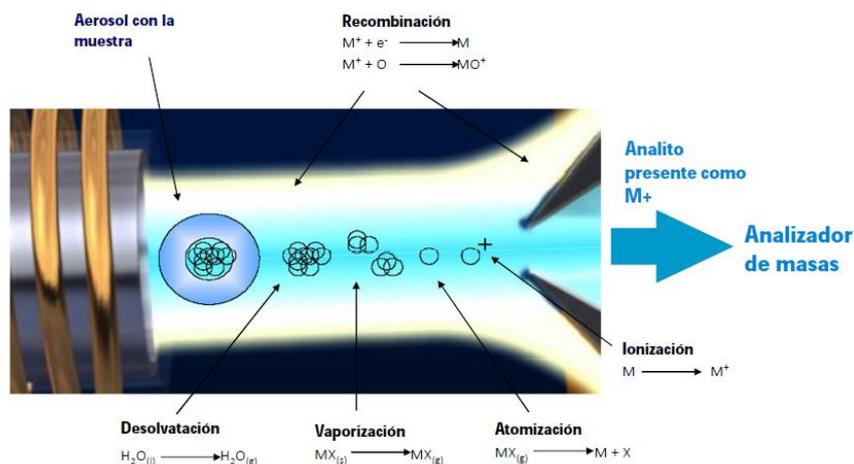


Figura 14: Esquema de los distintos procesos que se dan en la antorcha.<sup>22</sup>

Los mecanismos principales de ionización en el plasma son el impacto electrónico y la ionización Penning:

- Impacto electrónico:



- Ionización Penning:



La eficacia de la ionización depende del primer potencial de ionización de los elementos pero se puede considerar superior al 90% para la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Los iones del plasma se transfieren a través de un cono metálico enfriado con agua que tiene un orificio de aproximadamente 1 mm. Este cono se denomina sampler. Detrás de él se sitúa otro cono llamado skimmer, entre ambos la presión es menor a la atmosférica, es la zona de interfase (Figura 15).

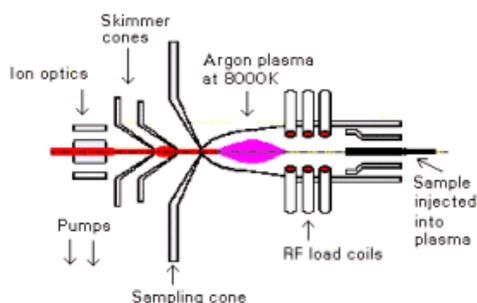


Figura 15: Zona de interfase.<sup>23</sup>

## ANALIZADOR

En Espectrometría de Masas se han descrito distintos tipos de analizadores: Analizador Magnético de doble enfoque, Cuadrupolo, Trampa de iones, Tiempo de vuelo, Resonancia iónica en ciclotrón con transformada de Fourier y más recientemente el Orbitrap. En el presente TFM se emplea un equipo ICP-MS que posee un cuadrupolo como analizador. También incorpora un octopolo que se emplea como guía de iones o se puede usar como cámara de colisión para eliminar interferencias poliatómicas.

El cuadrupolo consiste en cuatro barras de sección hiperbólica o cilíndrica colocadas en una disposición cuadrada (Figura 16). Los pares de barras opuestas tienen el mismo potencial y están compuestos de una corriente continua y una corriente alterna. Mientras que los otros dos pares tienen un potencial opuesto. El ión entra y una de las barras lo atrae dado que las cargas son opuestas. Si el voltaje aplicado a las barras es periódico, la tracción y la repulsión se alternan en el tiempo en ambas direcciones x e y. Sólo los iones con la relación  $m/z$  adecuada tendrán una trayectoria estable en el cuadrupolo.<sup>24</sup>

El cuadrupolo es el analizador más empleado en los instrumentos comerciales dado que es barato y fácil de acoplar a cualquier fuente de ionización. Como inconvenientes cabe mencionar que trabaja a baja resolución y que sólo permite hacer una medida secuencial lo que genera problemas de precisión en las relaciones isotópicas o elementales en señales transitorias.

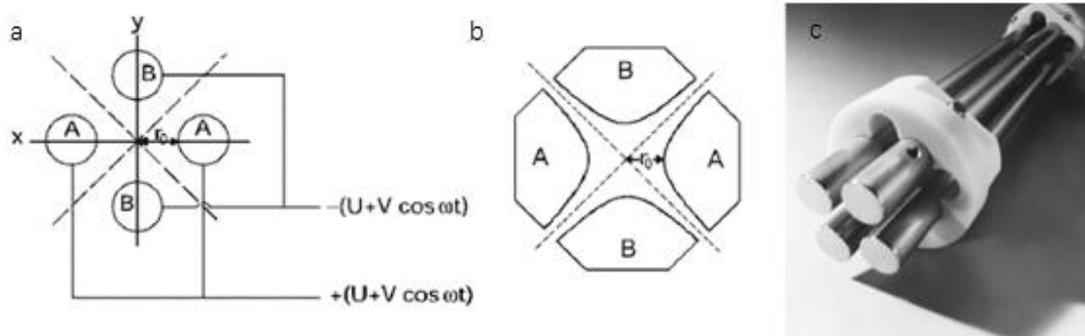


Figura 16: Disposición cilíndrica (a), disposición hiperbólica (b), imagen de un cuadrupolo comercial (c).<sup>24</sup>

## DETECTOR

En Espectrometría de Masas se emplean distintos detectores: Copa de Faraday, Multiplicador de electrones secundarios (SEM), Fotomultiplicador y la Placa de microcanales. En este caso, el equipo ICP-MS utilizado emplea un multiplicador de electrones secundarios (Figura 17). Cuando una partícula energética incide sobre una superficie metálica o semiconductor, se liberan electrones secundarios<sup>24</sup>. Estos electrones secundarios son atraídos hacia un segundo dínodo a potencial más negativo generando así mismo nuevos electrones secundarios. La amplificación cuando se utilizan 10 dínodos es de unos 10 millones de electrones por cada ión incidente.

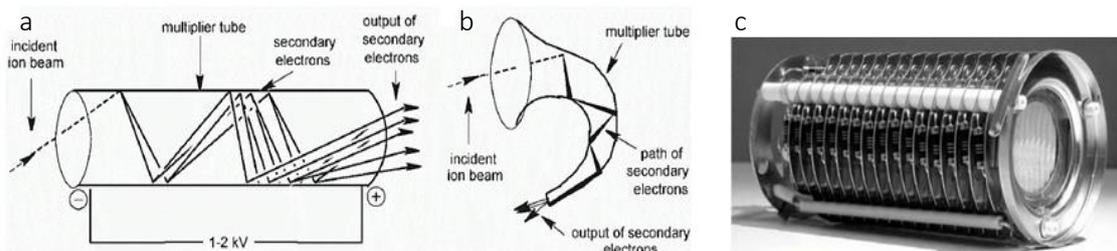


Figura 17: Multiplicador de electrones secundarios lineal (a), curvado (b), imagen de un multiplicador de electrones comercial (c).<sup>24</sup>

### ACOPLAMIENTO LA-ICP-MS

Los láseres se usan en Espectrometría de Masas para la evaporación e ionización de materiales sólidos. En el caso del acoplamiento con ICP-MS la única función del láser es la evaporación del material superficial de la muestra para su transporte a la fuente de ionización. Otras técnicas como SIMS y SNMS son las técnicas de Espectrometría de Masas más importantes para el análisis de superficies, análisis de capas, obtención de perfiles de profundidad, la determinación de contaminación y la distribución elemental en una muestra sólida.

La ablación por SIMS (Espectrometría de Masas de Iones Secundarios) está más establecida que LA-ICP-MS que es una técnica más novedosa. La ventaja de SIMS es su resolución espacial mientras que LA-ICP-MS tiene más flexibilidad y el tiempo requerido por análisis es menor (menor coste). La precisión y exactitud es similar en ambas. Gray realizó el primer análisis de muestras sólidas mediante LA-ICP-MS en 1985.<sup>18</sup>

En las técnicas de SIMS y SNMS (Espectrometría de Masas de átomos neutros) la superficie se bombardea con un haz de iones primario ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ga}^+$ ). Los iones primarios penetran en la superficie a distintas profundidades (1-10 nm) y transmiten la energía cinética en función del material de la muestra, la energía del ion primario y su masa. Parte de la energía transferida regresa a la superficie del sólido mediante impactos en cascada que es lo que finalmente induce el arrancado de iones cargados positiva y negativamente y también átomos neutros. En SIMS se analizan los iones positivos y negativos mientras que en SNMS se suprimen por repulsión y lo que se analiza son los átomos neutros que se ionizan por impacto electrónico antes de introducirlo en el sistema de Espectrometría de Masas (Figura 18).<sup>25</sup>

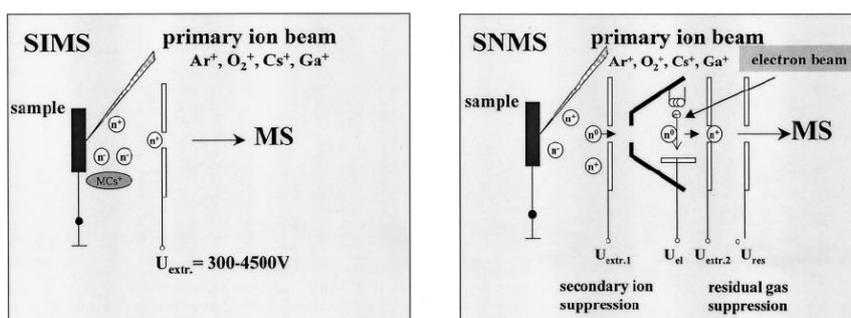
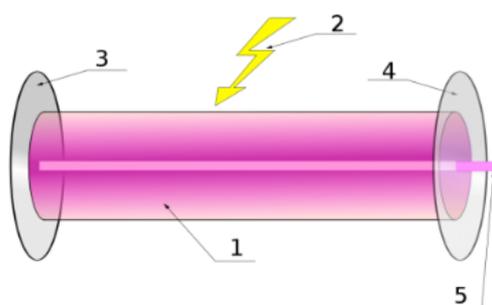


Figura 18: Esquema del funcionamiento de las técnicas SIMS y SNMS.<sup>25</sup>

En LA-ICP-MS se utiliza un láser para el arrancado de iones, átomos neutros y pequeñas partículas sólidas. El láser tiene las características de ser:

- Monocromático: todos los fotones tienen la misma energía.
- Coherente: todas las ondas que conforman el haz láser, están en cierta fase relacionadas una con otra, tanto en tiempo como en espacio.
- Colimado: en una sola dirección, ya que todas las ondas emitidas están casi paralelas y por tanto no hay divergencia del rayo de luz.

El láser se basa en un medio activo que puede ser un cristal sólido (Rubí o Nd:YAG), un semiconductor (GaAs) o un gas (Kr, CO<sub>2</sub>, Ar) que emite luz cuando es excitado por una fuente de energía química, eléctrica u óptica (emisión estimulada). Esta luz rebota millones de veces entre un espejo reflectante al 100% y otro reflectante al 99% dejando salir un pequeño porcentaje de los fotones en forma de haz lumínico (Figura 19).<sup>26, 27, 28</sup>



1. Medio activo.
2. Fuente de excitación.
3. Espejo reflectante al 100%.
4. Espejo reflectante al 99%.
5. Pequeño porcentaje de los fotones que sale en forma de haz lumínico.

Figura 19: Esquema del funcionamiento del láser.

El láser provoca la ablación del material y permite obtener un aerosol que se transporta mediante la corriente de un gas hasta la antorcha del ICP-MS que provoca la ionización (Figura 20).

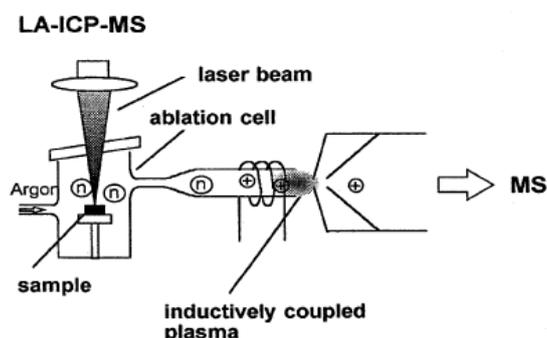


Figura 20: Esquema del funcionamiento del LA-ICP-MS.<sup>25</sup>

En comparación con ICP-MS convencional, la técnica LA-ICP-MS presenta una serie de ventajas e inconvenientes que se recogen en la Tabla 1:

Tabla 1: Ventajas e inconvenientes de la técnica La-ICP-MS en comparación con ICP-MS convencional.

Ventajas	Inconvenientes
No se necesita preparación de muestra	Fraccionamiento elemental
Técnica prácticamente no destructiva	Baja sensibilidad
Análisis a microescala	Carencia de Materiales de referencia certificados
Bajo peligro de contaminación	Difícil el análisis de muestras no homogéneas

## OBJETIVOS

Los objetivos del presente proyecto fin de máster son:

- Familiarizarse con la técnica LA-ICP-MS y su aplicación a la caracterización espacial de minerales.
- Determinar los niveles de tierras raras en distintas fluoritas asturianas que presentan distinta coloración y establecer si la causa de su coloración podría ser la presencia de estos elementos.
- Hacer un estudio espacial mediante LA-ICP-MS sobre la distribución de estos elementos desde el exterior de un cristal de la fluorita hacia su interior.
- Establecer si existe relación entre las líneas de crecimiento que se observan en los cristales de fluorita y la distribución de las impurezas de tierras raras.

Las fluoritas analizadas proceden de las zonas mineras de Caravia-Berbes, Solís, Villabona y La Collada (Figura 21).

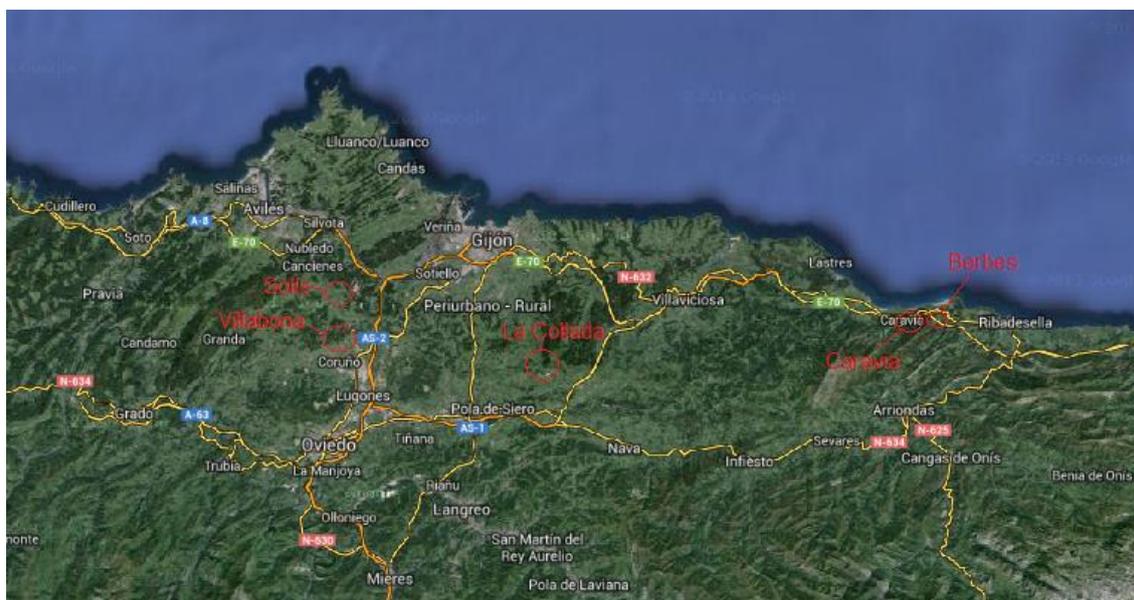


Figura 21: localización de Caravia-Berbes, Solís, Villabona y La Collada. Fuente: Google Maps.

## EXPERIMENTAL

### TOMA Y PREPARACIÓN DE MUESTRA

Una de las ventajas de usar ablación láser para el análisis como hemos comentado anteriormente es la sencilla toma y preparación de muestra. En este caso se extrae la muestra de la mina y se lava con agua y con jabón (Figura 22). Para otros minerales como es el caso del cuarzo se puede utilizar ácido oxálico para quitar el óxido de hierro pero en el caso de la fluorita no porque la atacaría.

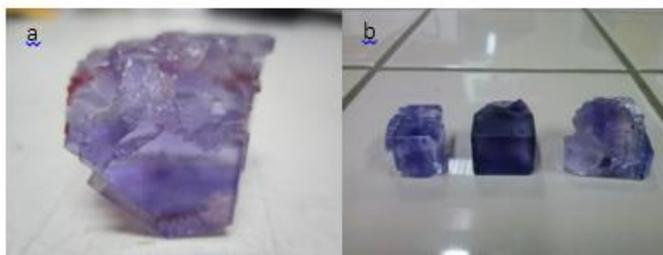


Figura 22: Fluorita de Berbes (a), fluorita de Caravia (b)

En el caso de los minerales de Solís, Villabona y La Collada la preparación de muestra fue algo más compleja ya que venían incrustadas en rocas que eran de gran tamaño y fue necesario sacar algunos fragmentos con un martillo o cortarlos con una sierra (Figura 23).



Figura 23: Fluorita de Solís (a), fluorita de Villabona (b), fluorita de La Collada (c,d).

En el caso en el que la muestra fuese necesario cortarla, primero hay que embeberlo porque la fluorita es frágil y cortarla directamente provocaría que se fracturase. Para embeberla se usa una resina acrílica crystic R115 PA con un catalizador (peróxido de metil-etil cetona). Luego se introduce en la estufa a 60°C durante 45 minutos (Figura 24).



Figura 24: Fluorita embebida en resina para cortarla.

Una vez embebida se puede cortar con una sierra (Figura 25).



Figura 25: Sierras de corte.

Una vez cortada se puede quitar la resina pero el riesgo de que se fracture la fluorita es alto por lo que se decidió desbastarlas y pulirlas a mano (Figura 26).



Figura 26: Proceso de desbaste y pulido a mano.

Las fluoritas de pequeño tamaño se pueden embeber directamente sin necesidad de cortarlas previamente (Figura 27).



Figura 27: Fluorita de pequeño tamaño introducida en un recipiente para embeberla.

Una vez la resina está endurecida se usan lijas de desbaste de 1200, 600, 220 o 80  $\mu\text{m}$  hasta llegar a la zona deseada. A continuación se pule con discos en el orden de 45, 15 y 1  $\mu\text{m}$  lavando con agua y jabón entre disco y disco. Como en este caso se obtienen probetas de tamaño y forma adecuadas no como las que hay que cortar previamente,

es posible utilizar un porta muestras que permite que este proceso de desbaste y pulido sea automático (Figura 28).

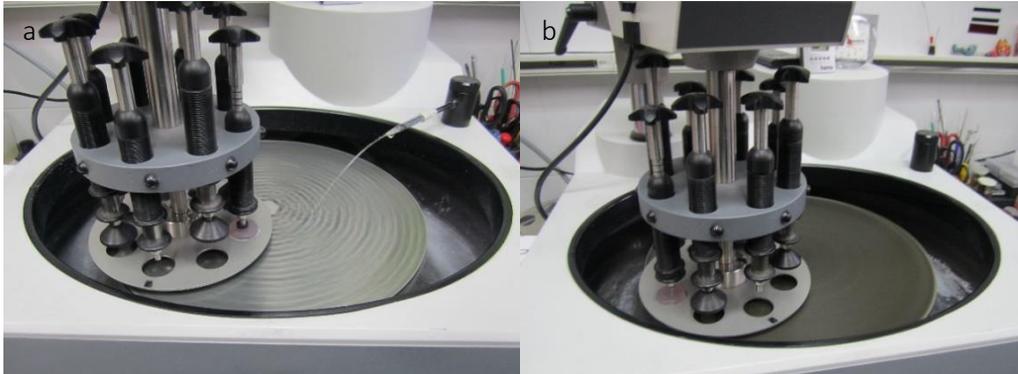


Figura 28: Proceso de desbaste (a) y pulido (b), automatizado con un porta muestras.

Finalmente se obtiene el mineral embebido en una resina con una superficie plana (Figura 29).



Figura 29: Probetas finales tras el proceso de desbaste y pulido.

Antes de llevar a cabo su análisis por LA-ICP-MS se usa un microscopio estereoscópico para ver con detalle la muestra (Figuras 30 y 31).



Figura 30: Microscopio estereoscópico de la marca Leica.

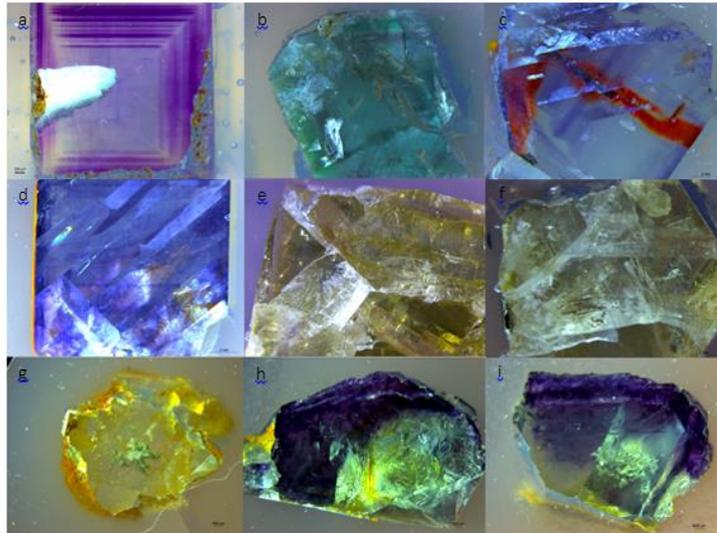


Figura 31: Fluoritas de Berbes (a), Durham (b), Caravia (c,d), Solís (e), Villabona (f), La Collada (g, h, i) vistas al microscopio.

Este microscopio también emplea luz UV lo que permite ver si hay luminiscencia en la fluorita (Figura 32).



Figura 32: Fluorita de Berbes vista en el microscopio con distintas longitudes de onda de excitación: 395-455 nm (a), 510-560 nm (b), 340-380 nm (c).

Todos estos minerales se analizaron posteriormente por LA-ICP-MS.

## INSTRUMENTACIÓN

### ICP-MS

El equipo de ICP-MS que se emplea es de la marca Agilent modelo 7500 ce (Figura 33). Primero es necesario hacer el ajuste de la sensibilidad del ICP-MS antes de acoplarlo al láser. Para ello se emplea una disolución que contiene Ce, Co, Li, Y y Tl para optimizar el equipo en un amplio rango de masas. El Ce sirve para ver el efecto de las condiciones de operación en la formación de iones monoatómicos. Lo ideal es que se forme  $M^+$  pero Ce tiene afinidad por  $O_2$  y se puede formar  $MO^+$ . También se puede formar hidróxido ( $MOH^+$ ) y el Ce podría perder dos electrones ( $M^{2+}$ ). Que se forme  $M^+$ ,  $MO^+$ ,  $MOH^+$  o  $M^{2+}$  depende de las condiciones del plasma. Este equipo incorpora una celda de colisión con He para eliminar las interferencias poliatómicas. En este TFM no empleamos la celda

de colisión ya que no era necesaria para el análisis de los lantánidos y el ytrio. Una vez se ha llevado a cabo la optimización del equipo, se acopla al láser.

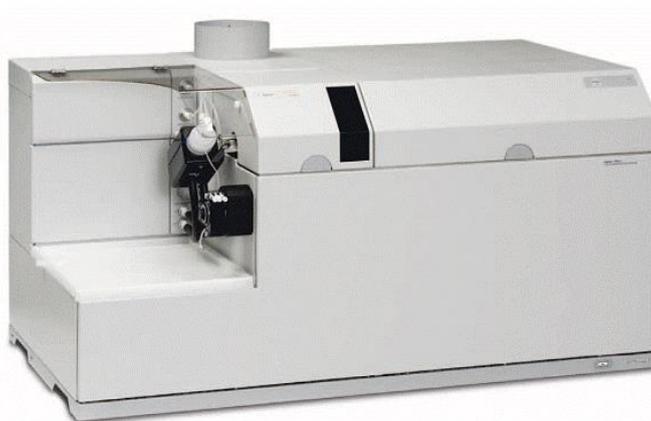


Figura 33: Equipo ICP-MS de la marca Agilent modelo 7500 ce.<sup>29</sup>

#### LA-ICP-MS

El equipo de LA-ICP-MS empleado es de la marca CETAC modelo LSX-213 (Figura 34). La energía máxima del láser es de 5,6 mJ aproximadamente y es de estado sólido de Nd:YAG.



Figura 34: Equipo LA-ICP-MS de la marca CETAC modelo LSX-213.<sup>30</sup>

Para acoplarlo al equipo de ICP-MS se desmonta la cámara de nebulización y se desactiva la bomba peristáltica y el enfriamiento de la cámara de nebulización ya que ahora no se introduce una disolución si no que se introducen directamente las partículas generadas en la cámara de ablación y se arrastra mediante una mezcla de He y Ar directamente a la antorcha del plasma (Figura 35).

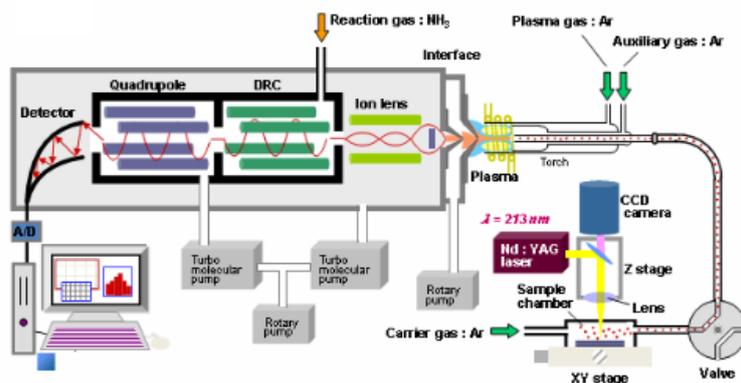


Figura 35: Acoplamiento de la ablación láser al equipo de ICP-MS.<sup>31</sup>

Antes de introducir la muestra en la cámara de ablación, se introduce un material de referencia certificado (NIST 612) con las condiciones indicadas en la tabla 2 para comprobar el funcionamiento global del equipo.

Tabla 2: Condiciones para el análisis del material de referencia certificado.

Spot Size ( $\mu\text{m}$ )	200
Energy (%)	100
Scan rate (Hz)	20
Shutter Delay (s)	20
Laser Shot Frequency (Hz)	10

Se seleccionan las siguientes masas:

Elemento	m/z
Co	59
La	139
Background	220
Th	232
U	238

La optimización se realiza sobre las señales de cobalto, lantano, torio y uranio. También se estudia la relación U/Th para ver que no hay fraccionamiento elemental porque sus señales deberían de ser similares ya que se comportan igual en ICP-MS y tienen una concentración idéntica en el vidrio NIST 612. También se mide la señal para ThO a masa 248 para ver la formación de óxidos como también se hacía con el Ce en el ICP-MS con nebulización.

## TRATAMIENTO DE DATOS

Los cálculos se realizaron en todos los casos utilizando el isótopo 43 de calcio como patrón interno. Se supone que el contenido en calcio es constante dentro de la fluorita y que lo único que puede cambiar es el contenido de impurezas. Por tanto la relación de señales “impureza/calcio” nos dará una idea de la variación de concentración de la impureza en la fluorita.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE MEDIDA

Para la selección inicial de las condiciones de medida se utilizaron dos muestras de fluorita a las que se le hizo un estudio espectral y una optimización de condiciones. Las dos muestras correspondían con una fluorita de Berbes y una fluorita de Durham (Reino Unido) con contenidos elevados de tierras raras. Al introducir una muestra en la cámara de ablación es posible hacer una imagen completa de la muestra de unos 4 x 3 cm que luego nos permite desplazarnos mejor a lo largo de la misma (Figura 36) y seleccionar en detalle las zonas de interés con una resolución de unos pocos micrómetros.

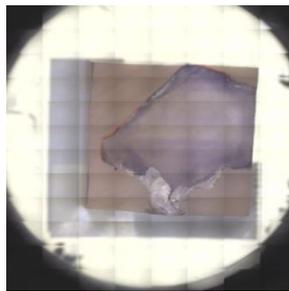


Figura 36: Imagen de una muestra realizada en la cámara de ablación láser.

### ANÁLISIS ESPECTRAL CUALITATIVO

En el análisis de los dos minerales obtenidos de Berbes (Figuras 37 y 38) se hizo en primer lugar un espectro de masas cualitativo, es decir, se miraron todas las masas para poder identificar las posibles impurezas presentes. Para la ablación se emplearon las condiciones indicadas en la Tabla 3.



Figura 37: localización de la mina de donde se extrajeron las fluoritas de Berbes. Fuente: Google Maps.

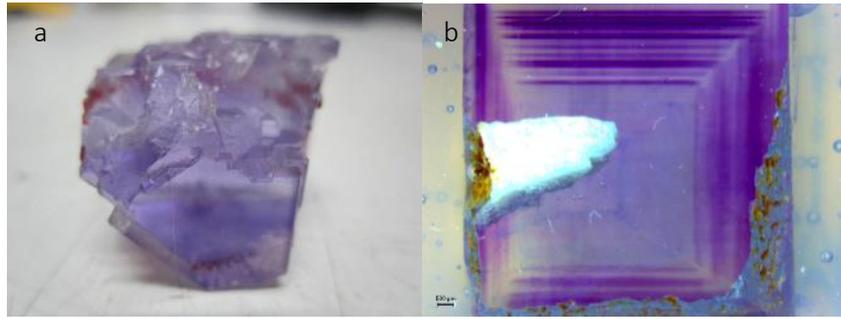


Figura 38: Fluorita de Berbes antes de su preparación para la ablación (a) y una vez preparada y vista en el microscopio (b).

Tabla 3: Condiciones de ablación en la fluorita de Berbes.

Spot Size ( $\mu\text{m}$ )	200
Energy (%)	100
Scan rate (Hz)	20
Shutter Delay (s)	20
Laser Shot Frequency (Hz)	10

Se realizaron distintas líneas de ablación que estuviesen a lo largo de la línea de crecimiento, que cruzasen en perpendicular a estas líneas o que estuviesen en una zona donde no hay línea. También se realizaron ablaciones sobre la resina (Figura 39).



Figura 39: líneas de ablación de la resina (a), fuera de las líneas de crecimiento (b), dentro de las líneas de crecimiento (c).

Los espectros de masa obtenidos se resumen en las figuras 40 y 41.

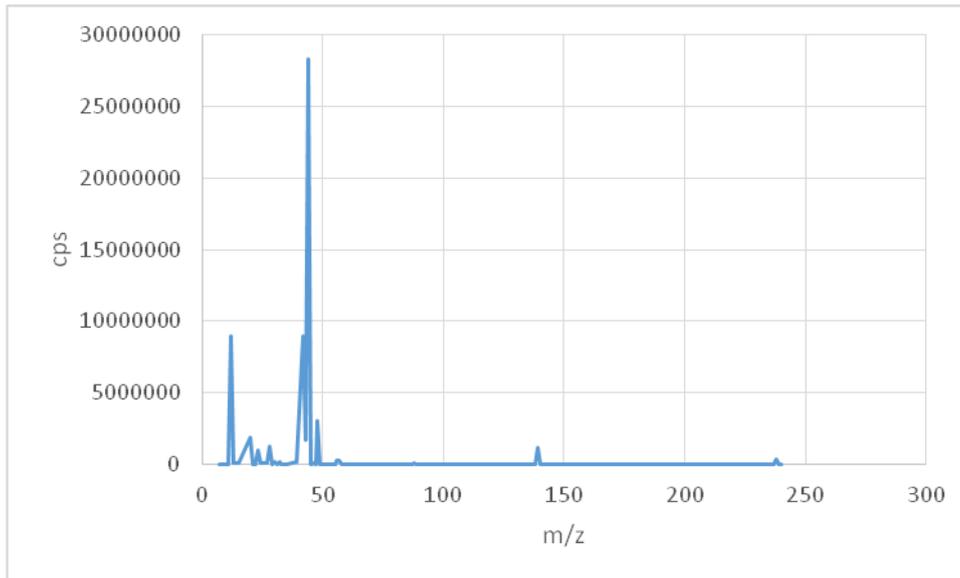


Figura 40: Espectro de la ablación sobre línea de crecimiento.

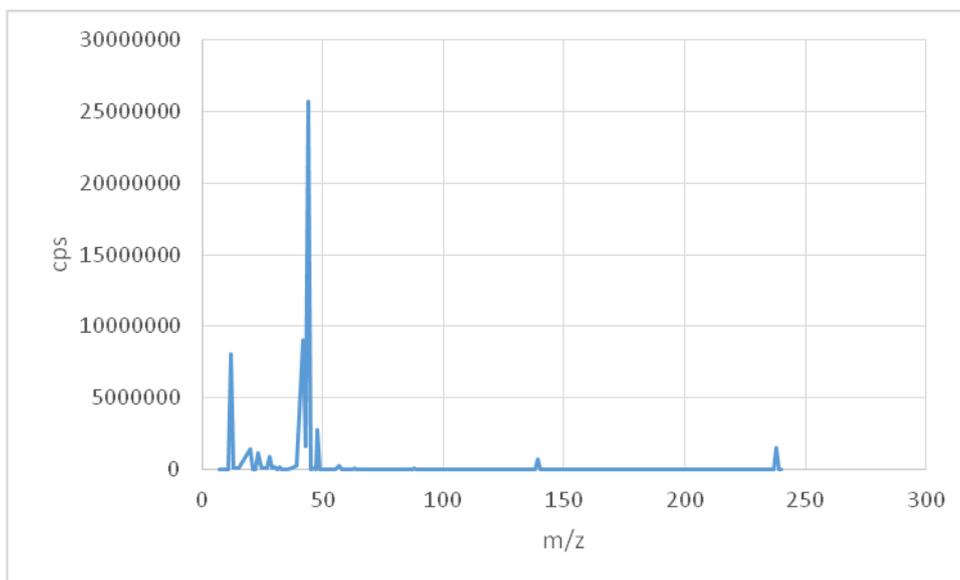


Figura 41: Espectro de la ablación fuera de la línea de crecimiento.

Los espectros de las Figuras 40 y 41 muestran una gran cantidad de Ca salvo en la resina y algo de La y U. La presencia de Ca es obvia ya que se trata de una fluorita ( $\text{CaF}_2$ ). La presencia de La se debe a que la muestra refleja el láser y provoca que se desprenda La de la ventana de la cámara de ablación que está hecha de  $\text{LaF}_3$ . La presencia de U ya se podía ver durante el análisis del NIST por lo que seguramente se deba a que la cámara de ablación estuviese sucia. Una vez limpia la cámara de ablación ya no se detectó uranio.

También se analizó en estos estudios preliminares una fluorita procedente de Durham, Inglaterra (Figuras 42 y 43) para comparar con los análisis de la muestra de Berbes. El espectro obtenido se muestra en la Figura 44.



Figura 42: Localización de Durham. Fuente: Google Maps.



Figura 43: Fluorita de Durham antes de prepararla para la ablación (a), una vez preparada y vista en el microscopio (b) y en la cámara de ablación después de realizar una línea de ablación (c).

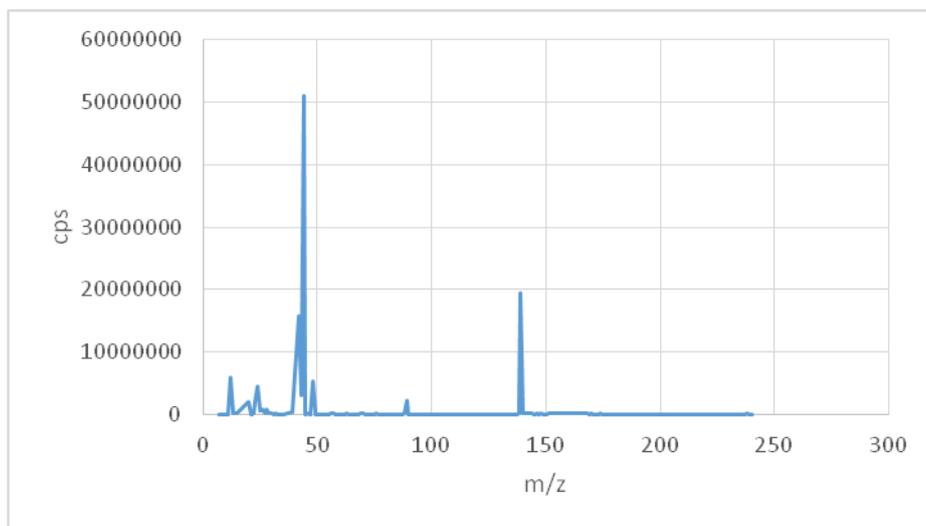


Figura 44: Espectro de la línea de ablación en el mineral de Durham.

Vemos que la fluorita de Durham sí que tiene niveles detectables de tierras raras a diferencia de la de Berbes que sólo contiene algo de Y y Ce a niveles bajos.

### MEDIDA DE TIERRAS RARAS, YTRIO, HIERRO Y CROMO

De los espectros realizados se deduce la posible presencia de impurezas de hierro y cromo así como la presencia de ytrio y las tierras raras ligeras. Por tanto en los estudios posteriores se analizan sólo las tierras raras, el ytrio, el cromo y el hierro. Se hacen distintas líneas y puntos de ablación con las condiciones indicadas en las tablas 4 y 5. Las imágenes y señales en función del tiempo se recogen en la Figuras 45 a 52.

Tabla 4: Condiciones de la línea de ablación.

Spot Size ( $\mu\text{m}$ )	200
Energy (%)	100
Scan rate ( $\mu\text{m/s}$ )	20
Shutter Delay (s)	20
Laser Shot Frequency (Hz)	10

Tabla 5: Condiciones de los puntos de ablación.

Spot Size ( $\mu\text{m}$ )	200
Energy (%)	100
Shutter Delay (s)	20
Laser Shot Frequency (Hz)	10
Burst Count	600



Figura 45: Línea de ablación sobre una línea de crecimiento en la fluorita de Berbes.

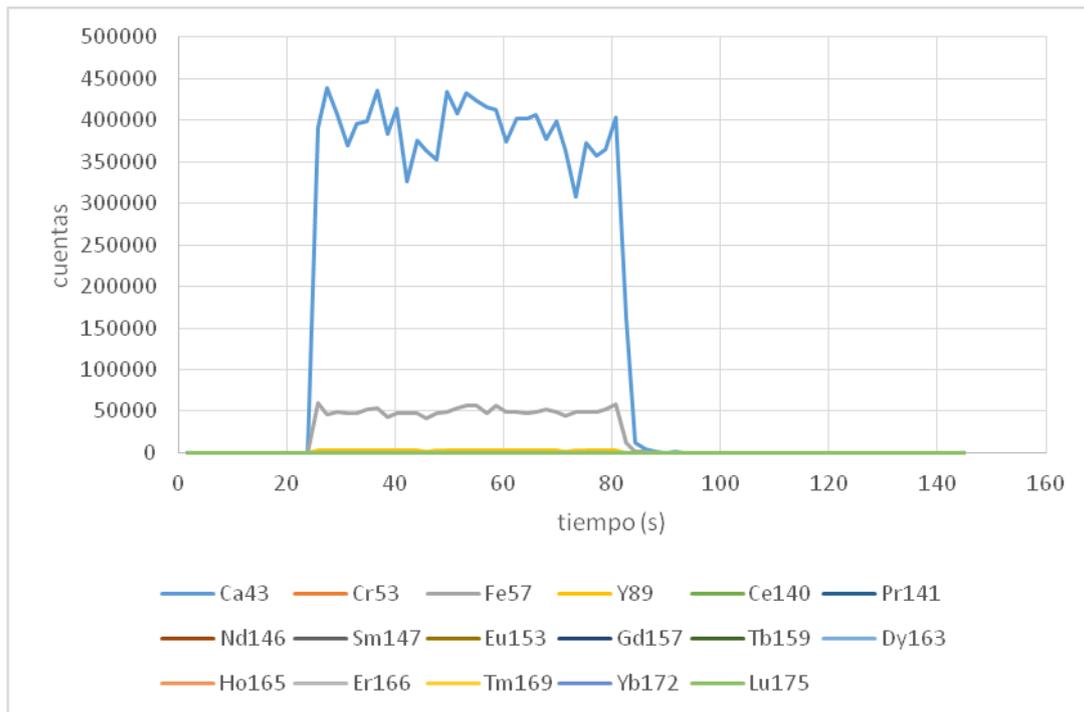


Figura 46: Línea de ablación sobre una línea de crecimiento en la fluorita de Berbes.

En el perfil temporal que se presenta en la Figura 46 se observa la señal prácticamente constante del Ca-43 durante el proceso de ablación. En la muestra no se detecta Cr y lo que parece en un principio Fe-57 era en realidad un poliatómico de Ca40 ( $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}$ ) que se forma en el plasma a baja concentración e interfiere en la medida de hierro a masa 57. Esto se puede comprobar comparando el comportamiento de las señales a masa 43 y 57 en la Figura 47. Los perfiles de  $^{43}\text{Ca}$  y  $^{57}\text{Fe}$  son aproximadamente idénticos.

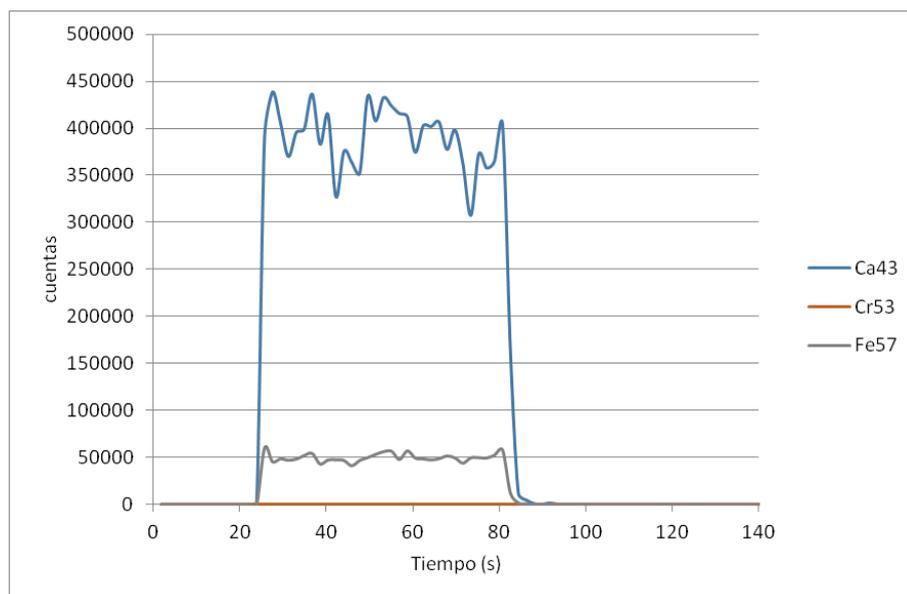


Figura 47: Espectro que contiene únicamente Cr, Fe y Ca para ver que no hay Cr y que el Fe se comporta como el Ca.

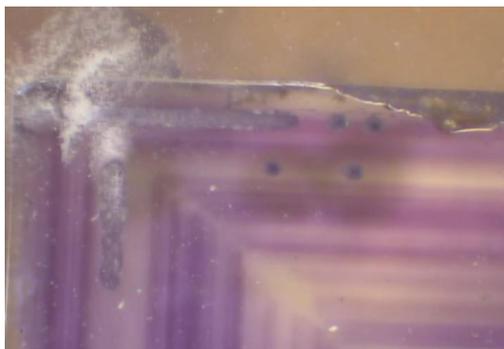


Figura 48: Líneas y puntos de ablación en la fluorita de Berbes.

La principal diferencia entre la adquisición de líneas o puntos de ablación consiste en la forma de la señal transiente obtenida. En el caso de las líneas de ablación la señal es prácticamente constante durante el curso de la misma dado que el láser se va desplazando por la superficie de la muestra a velocidad constante (Figuras 46 y 49). En lo que se refiere a los puntos de ablación, la muestra se mantiene en una posición fija y el láser va profundizando sobre la muestra. El perfil típico de un punto de ablación es el que se muestra en las Figuras 51 y 52 donde la señal sube al inicio del proceso y baja seguidamente al desenfocarse el haz del láser según aumenta la profundidad. De cualquier manera, líneas o puntos de ablación, el tratamiento de datos es el mismo: medir las relaciones de señales de las impurezas con respecto al calcio 43. Esta relación debe ser independiente del modo de ablación empleado.

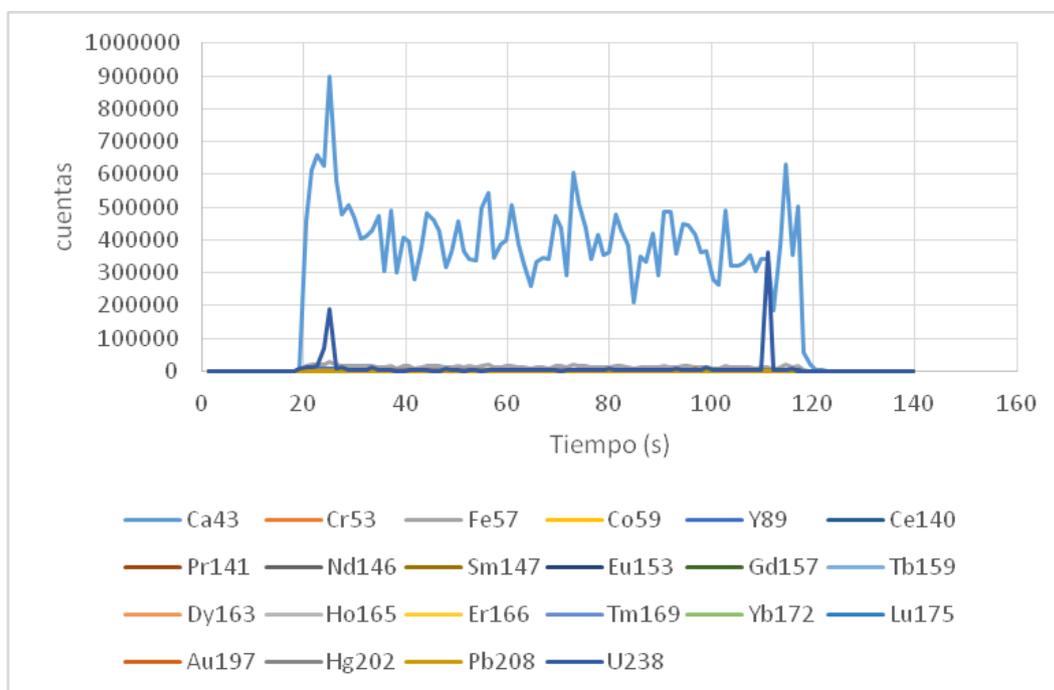


Figura 49: Línea de ablación sobre línea de crecimiento.

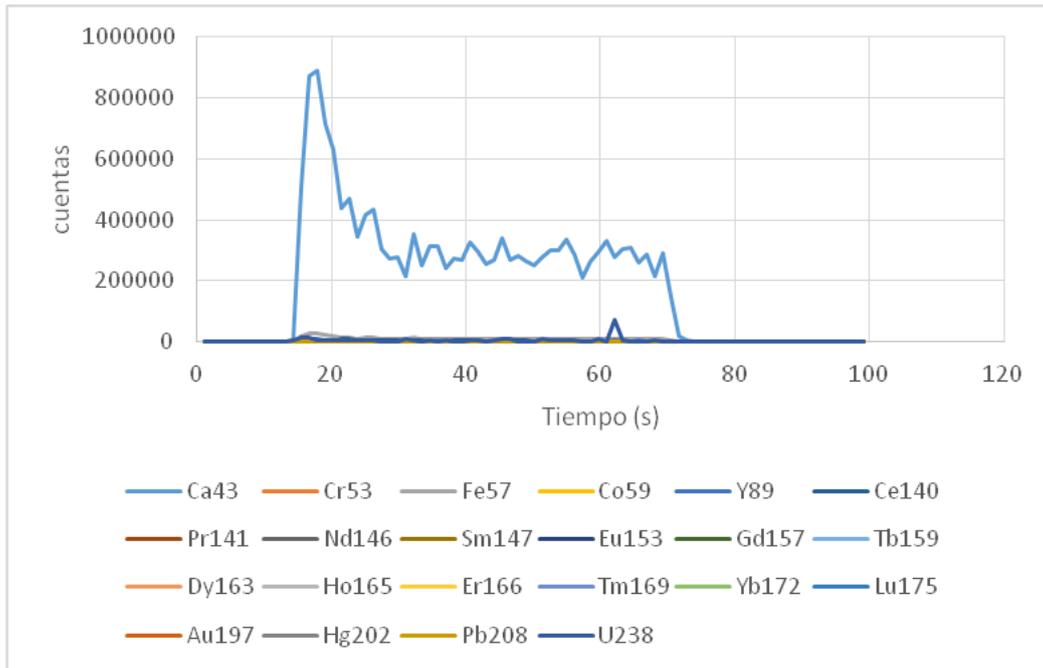


Figura 50: Línea de ablación fuera de la línea de crecimiento.

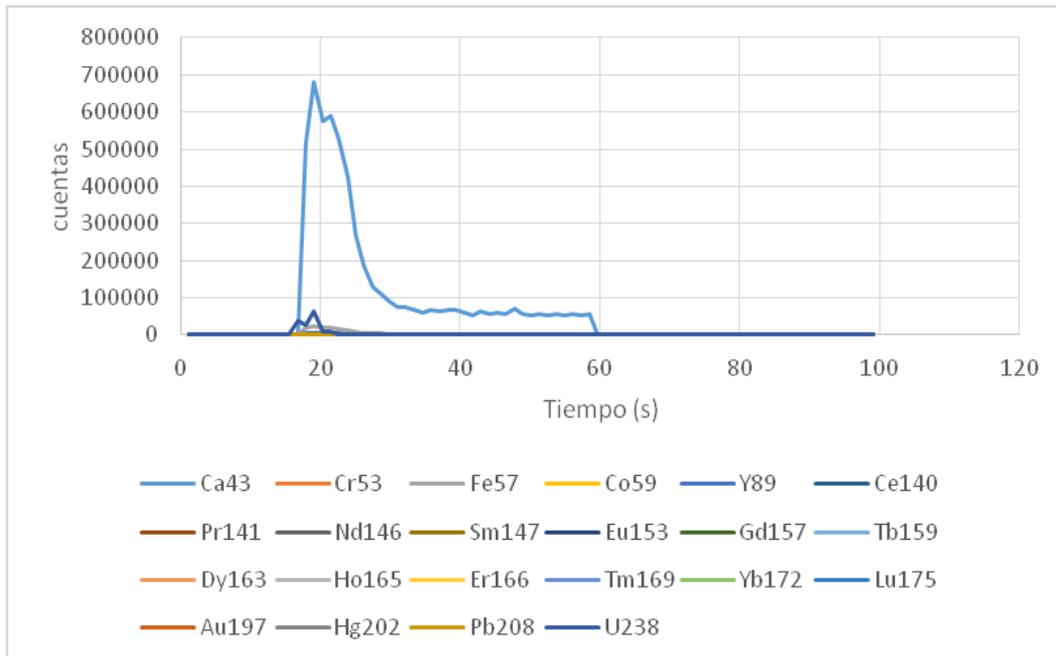


Figura 51: Punto de ablación sobre línea de crecimiento del mineral de Berbes.

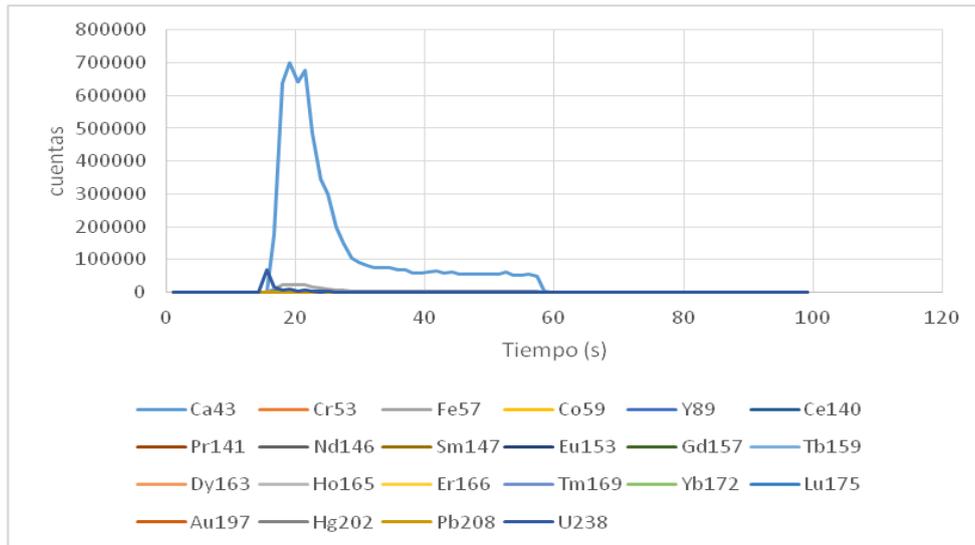


Figura 52: Punto de ablación fuera de la línea de crecimiento del mineral de Berbes.

Con fines comparativos se realizaron también puntos de ablación en la fluorita de Durham (Figura 53) con las mismas condiciones que en la tabla 5. Los resultados aparecen en la Figura 54. Como se puede observar, los contenidos de Ytrio y Cerio son muy superiores en la fluorita de Durham en comparación con la de Berbes.



Figura 53: Puntos de ablación en la fluorita de Durham.

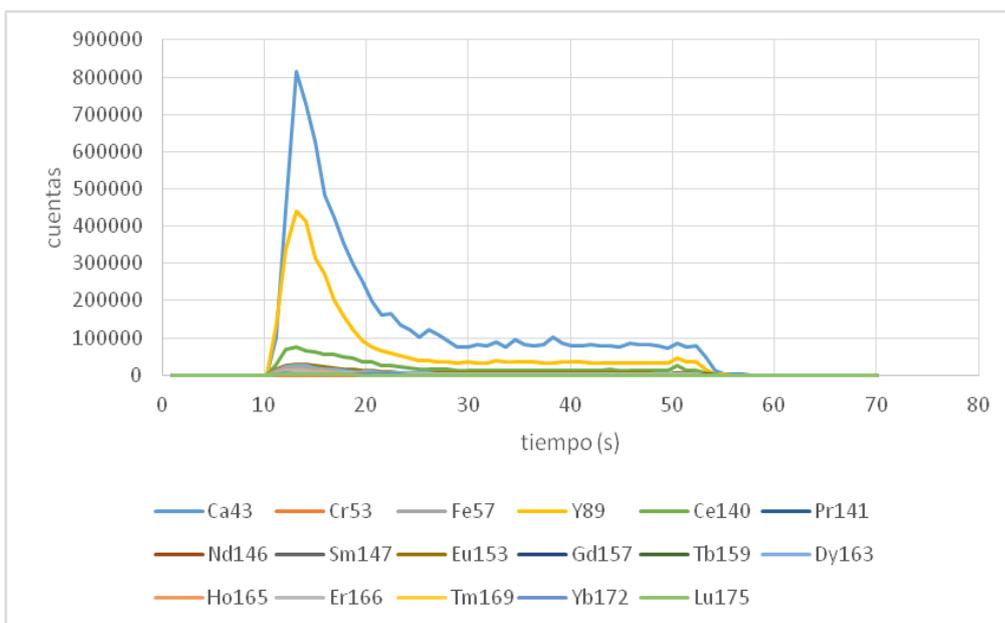


Figura 54: Punto de ablación en la fluorita de Durham.

## DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE TIERRAS RARAS E YTRIO EN FLUORITAS

Para el estudio de distribución espacial se utilizaron las condiciones que aparecen en la Tabla 6 y puntos de ablación con una separación de 250  $\mu\text{m}$  entre punto y punto desde la zona más externa del cristal hasta la más interna (Véase por ejemplo la Figura 55). La relación impureza/calcio se calcula representando las señales obtenidas para cada elemento en el eje Y frente a los del Ca en el eje X durante toda la adquisición en cada punto de ablación. El valor obtenido de la pendiente de esta representación será el valor de la relación elemento/Ca en ese punto de ablación. La desviación estándar de la pendiente se considera la incertidumbre de la relación elemento/Ca en cada punto de ablación. Este valor se representa frente a la distancia respecto al cristal considerando como punto uno el punto más externo. También se reduce el número de tierras raras a analizar (Y, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy) para mejorar la estadística de conteo. Los resultados encontrados para todas las muestras analizadas se resumen a continuación.

Tabla 6: condiciones de los puntos de ablación.

Spot Size ( $\mu\text{m}$ )	150
Energy (%)	70
Shutter Delay (s)	20
Laser Shot Frequency (Hz)	10
Burst Count	600

## FLUORITA DE BERBES

Se analizaron las dos fluoritas de Berbes. La primera que se muestra en las Figuras 55 y 56 indica un máximo en la concentración de ytrio en el punto 1 cercano a la superficie original del cristal y una constancia en la concentración de este elemento cuando vamos profundizando hacia el centro del cristal. No parece haber una relación entre el contenido elemental y la presencia de zonas más oscuras correspondientes a líneas de crecimiento.



Figura 55: Línea punteada de ablación desde el exterior al interior del cristal de la fluorita de Berbes.

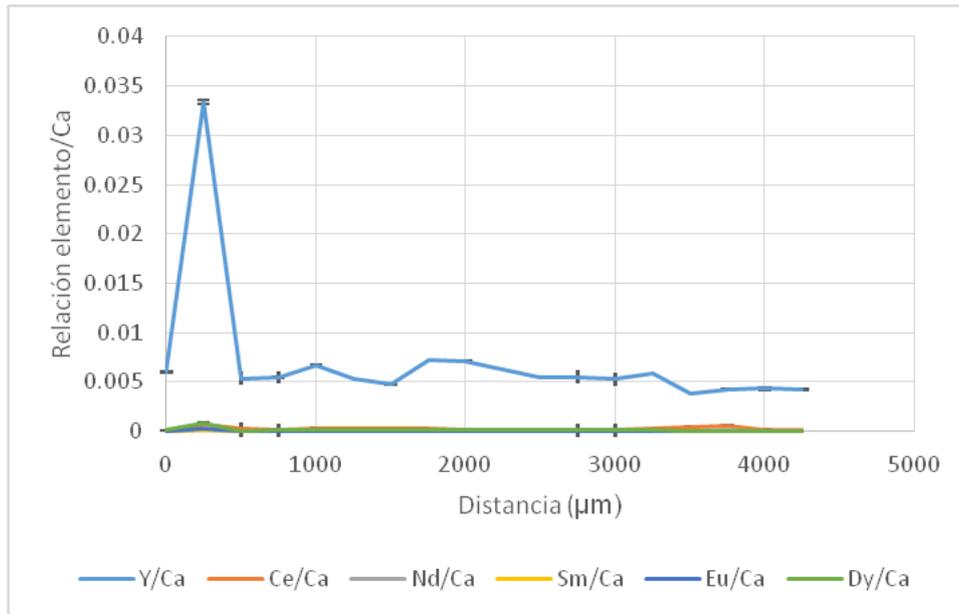


Figura 56: Relación elemento/Ca frente a la distancia. Los puntos 6, 7, 11, 12 y 13 son sobre líneas de crecimiento.

En la segunda fluorita de Berbes (Figuras 57 y 58) se observa que el Ytrio aumenta según vamos profundizando en el cristal y que el Cerio va disminuyendo. El resto de tierras raras aparecen pero a niveles inferiores.

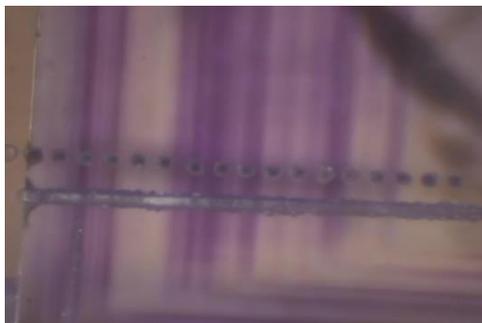


Figura 57: Línea punteada de ablación desde el exterior al interior del cristal de la fluorita de Berbes.

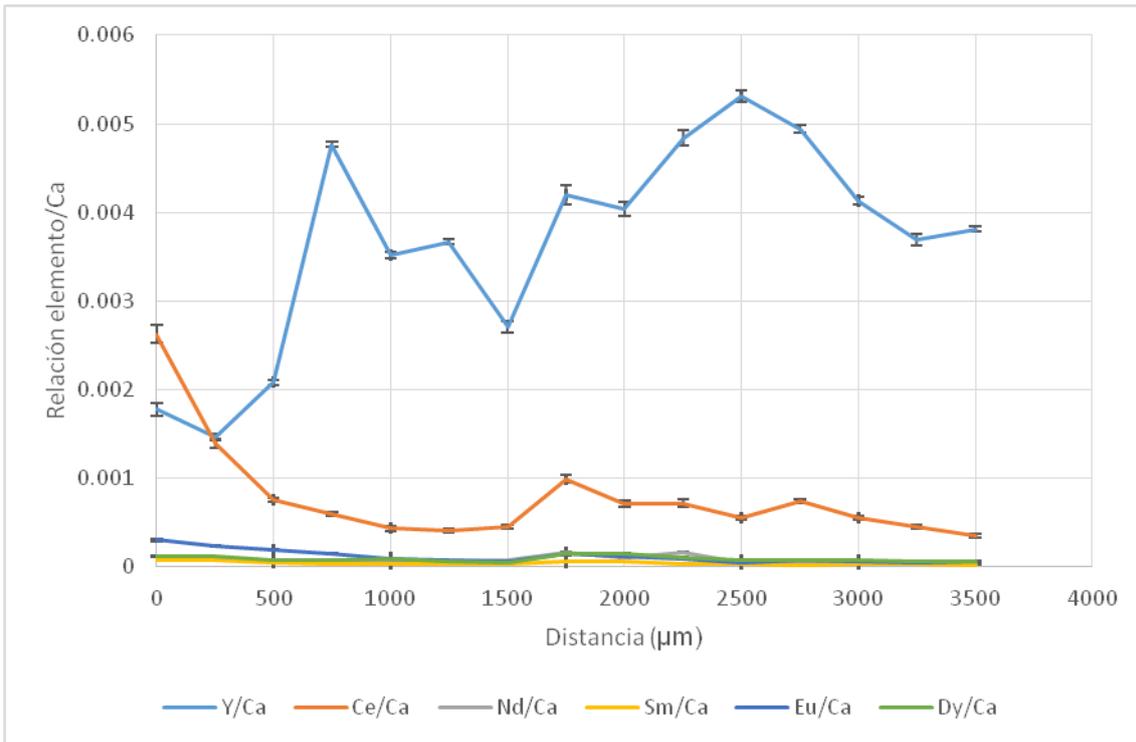


Figura 58: Relación elemento/Ca frente a la distancia. Los puntos 4, 5, 8, 9 y 10 son sobre líneas de crecimiento.

Este mismo procedimiento se realiza con el resto de fluoritas.

### FLUORITA DE CARAVIA

Se analizaron dos fluoritas de Caravia que se extrajeron de la mina Duyos (Figura 59). La primera (Figura 60 y 61) muestra una distribución heterogénea del Ytrio y una pequeña cantidad del resto de tierras raras con algún aumento del Cerio a mitad de la fluorita.



Figura 59: localización de la mina de Caravia. Fuentes: Google Maps.

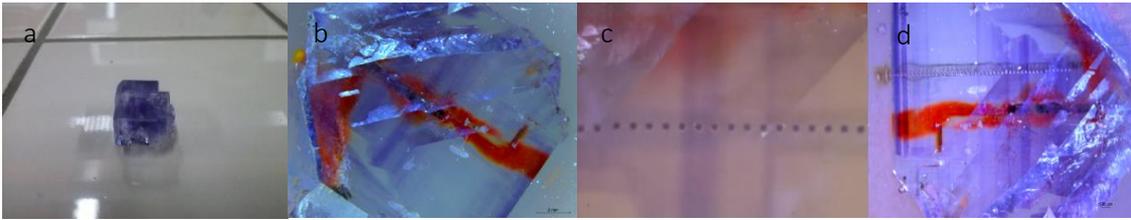


Figura 60: Fluorita de Caravia antes de prepararla para la ablación (a), una vez preparada y vista al microscopio (b), tras la ablación vista en la cámara de ablación (c) y tras la ablación vista al microscopio (d). La marca roja es un rotulador con el que se marcó para realizar el corte durante la preparación de esta fluorita.

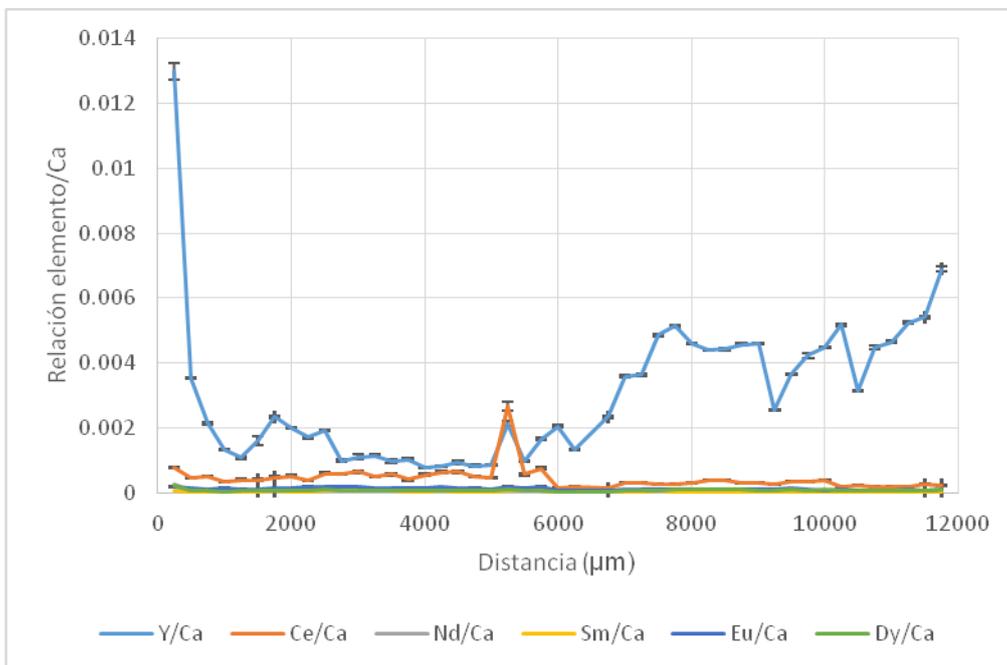


Figura 61: Relación elemento/Ca frente a la distancia. Los puntos 1, 4, 7, 8, 10, 31, 34, 35, 36, 40, 41 son sobre líneas de crecimiento.

La segunda fluorita de Caravia con una coloración mucho más oscura (Figuras 62) muestra por el contrario una distribución más homogénea del Ytrio. En cuanto a las tierras raras sus valores son muy bajos incluidos para el Cerio (Figura 63).

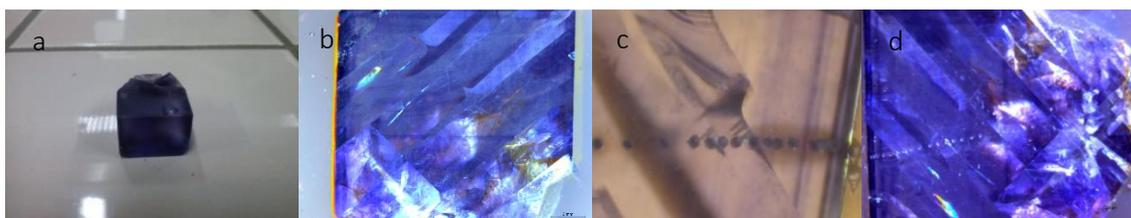


Figura 62: Fluorita de Caravia antes de prepararla para la ablación (a), una vez preparada y vista al microscopio (b), tras la ablación vista en la cámara de ablación (c) y tras la ablación vista al microscopio (d).

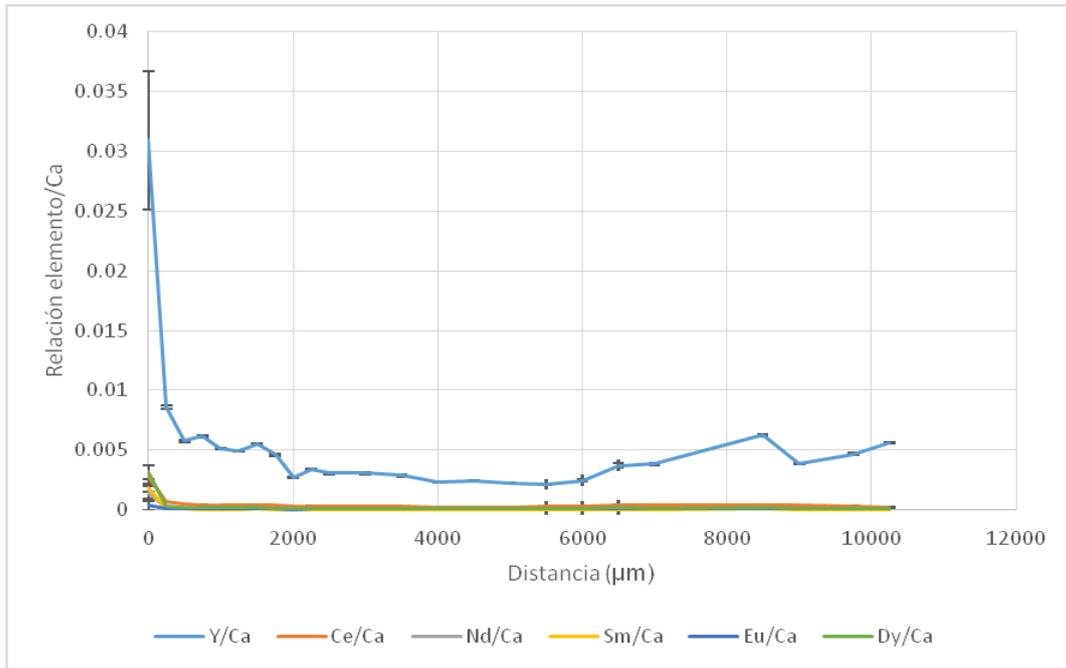


Figura 63: Relación elemento/Ca frente a la distancia. Los puntos 1, 3, 5, 6, 8, 10, 20 y 23 son sobre líneas de crecimiento.

En ninguna de las dos fluoritas de Caravia se observa un cambio en las líneas de crecimiento con respecto al resto del mineral.

### FLUORITA DE VILLABONA

La fluorita procedente de Villabona (Figuras 64 y 65) muestra una distribución homogénea de todas las tierras raras y del Ytrio. De nuevo, al igual que en el resto de las fluoritas previamente analizadas, el Ytrio es el que está más presente en la fluorita y tampoco se observan valores anómalos para las líneas de crecimiento (Figura 66).

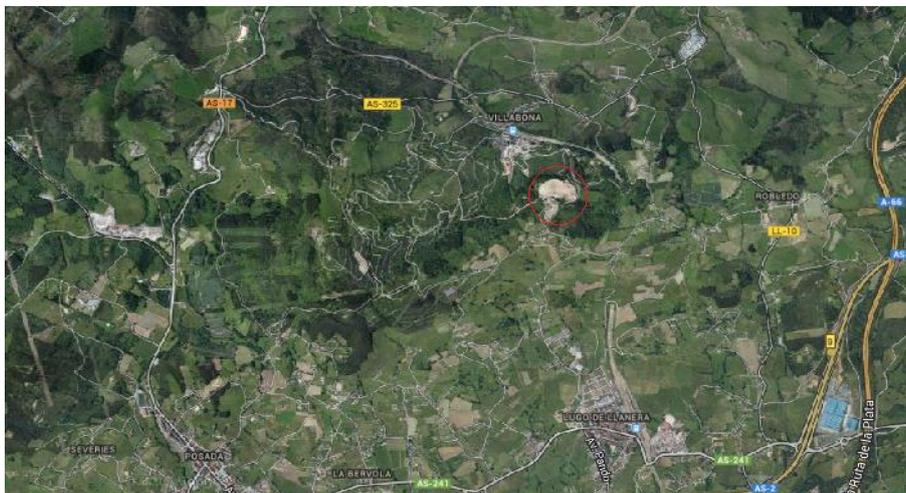


Figura 64: Localización de la mina de Villabona. Fuente: Google Maps.

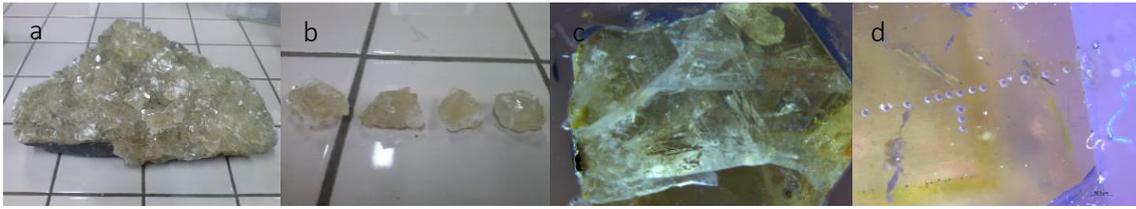


Figura 65: Fluoritas de Villabona antes de sacar fragmentos más pequeños (a), antes de prepararlas para la ablación (b), una vez preparada y vista al microscopio (c), tras la ablación vista al microscopio (d).

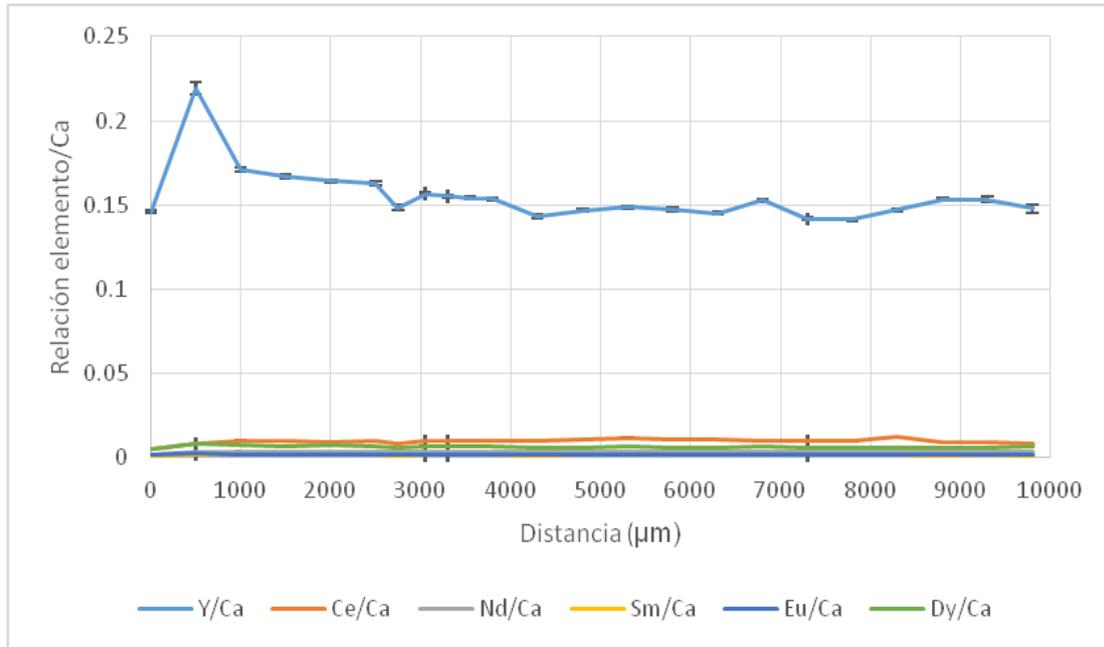


Figura 66: Relación elemento/Ca frente a la distancia. Los puntos 7, 8, 21, 23 son sobre líneas de crecimiento.

## FLUORITA DE SOLÍS

La fluorita procedente de Solís (Figura 67 y 68) muestra una distribución heterogénea para el Ytrio mientras que las tierras raras apenas se aprecian (Figura 69).

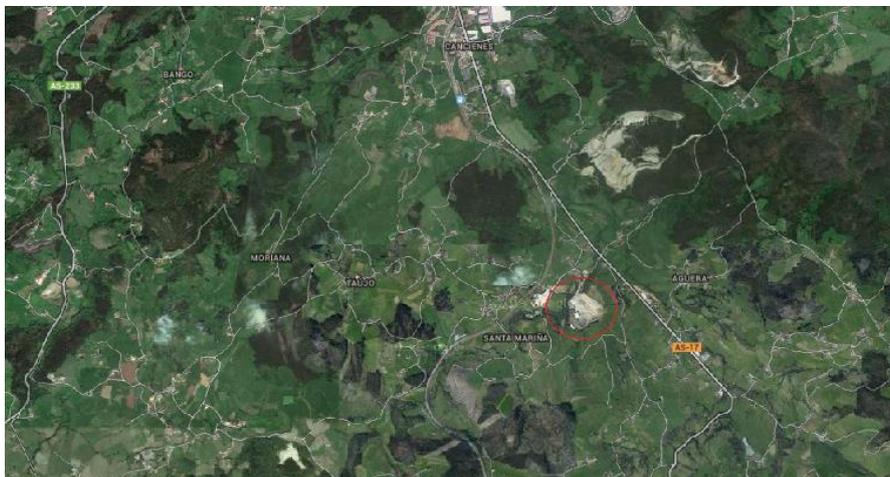


Figura 67: Localización de la mina de Solís. Fuente: Google Maps.

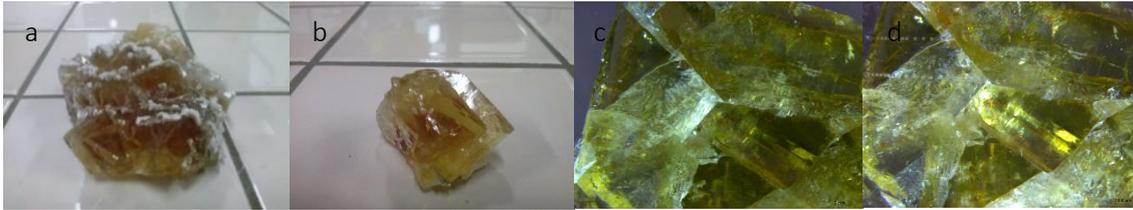


Figura 68: Fluoritas de Solís antes de sacar fragmentos más pequeños (a), antes de prepararlas para la ablación (b), una vez preparada y vista al microscopio (c), tras la ablación vista al microscopio (d).

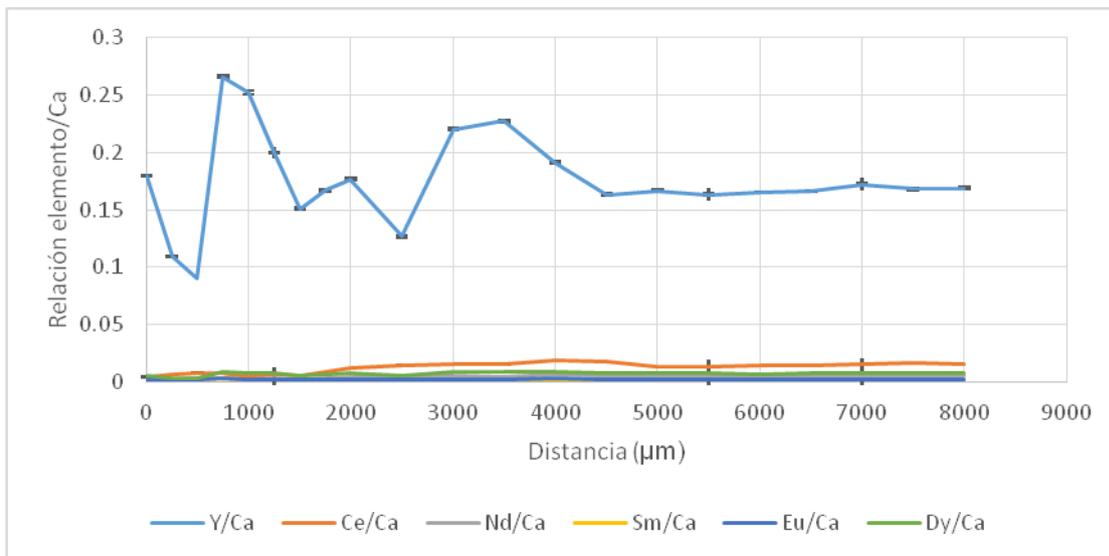


Figura 69: Relación elemento/Ca frente a la distancia. El punto 4 es sobre una línea de crecimiento.

### FLUORITA DE LA COLLADA

Se analizaron dos fluoritas de La Collada, una amarilla y otra morada procedente de otra mina conocida con el nombre de La Collada de Atrás (Figura 70).

La fluorita amarilla (Figura 71), muestra un aumento del Ytrio según vamos profundizando hacia el centro del cristal. El Cerio parece aumentar hasta que llegamos a una zona intermedia en el cristal y el resto de tierras raras apenas se aprecian. De nuevo las ablaciones sobre las líneas de crecimiento no muestran valores anómalos (Figura 72).

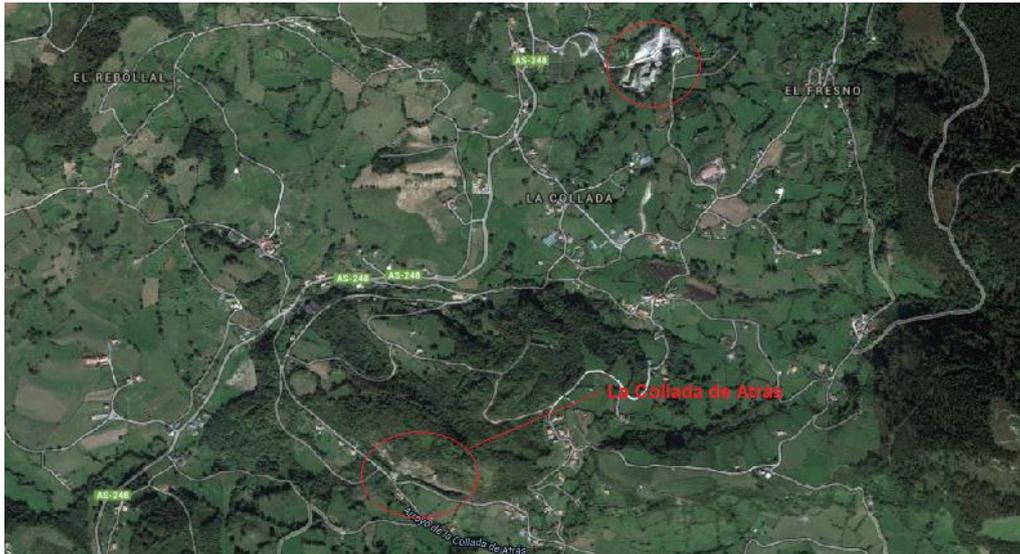


Figura 70: Localización de las minas de La Collada. Fuente: Google Maps.

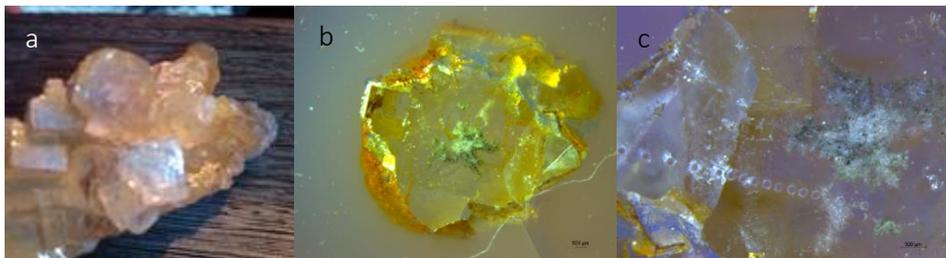


Figura 71: Fluoritas de La Collada antes de sacar fragmentos más pequeños (a), una vez preparada y vista al microscopio (b), tras la ablación vista al microscopio (c).

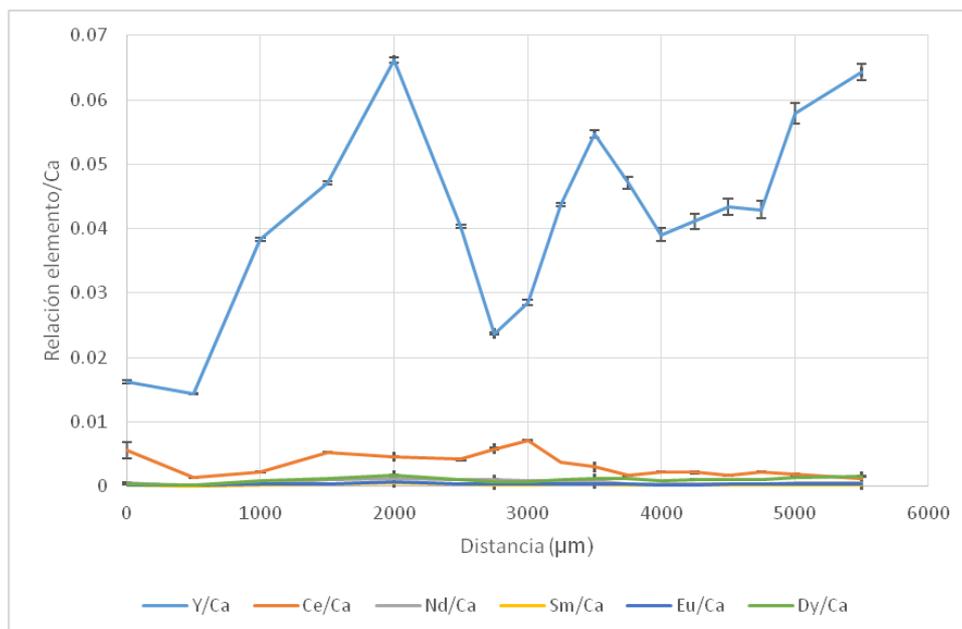


Figura 72: Relación elemento/Ca frente a la distancia. Los puntos 13 y 14 son sobre líneas de crecimiento.

La fluorita morada (Figura 73), muestra por el contrario una disminución del Ytrio y un aumento del Cerio según vamos profundizando hacia el centro del cristal. Se observa que el Neodimio varía del mismo modo que el Cerio pero en menor medida (Figura 74).

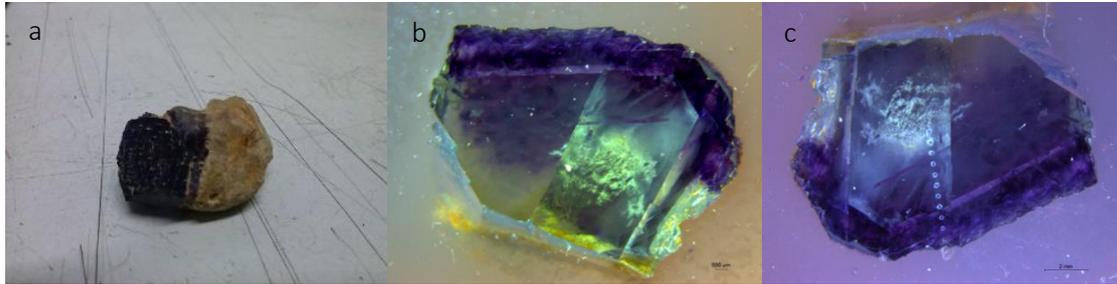


Figura 73: Fluorita de La Collada antes de cortar el fragmento de roca (a), preparada para la ablación vista al microscopio (b) y después de la ablación vista al microscopio (c).

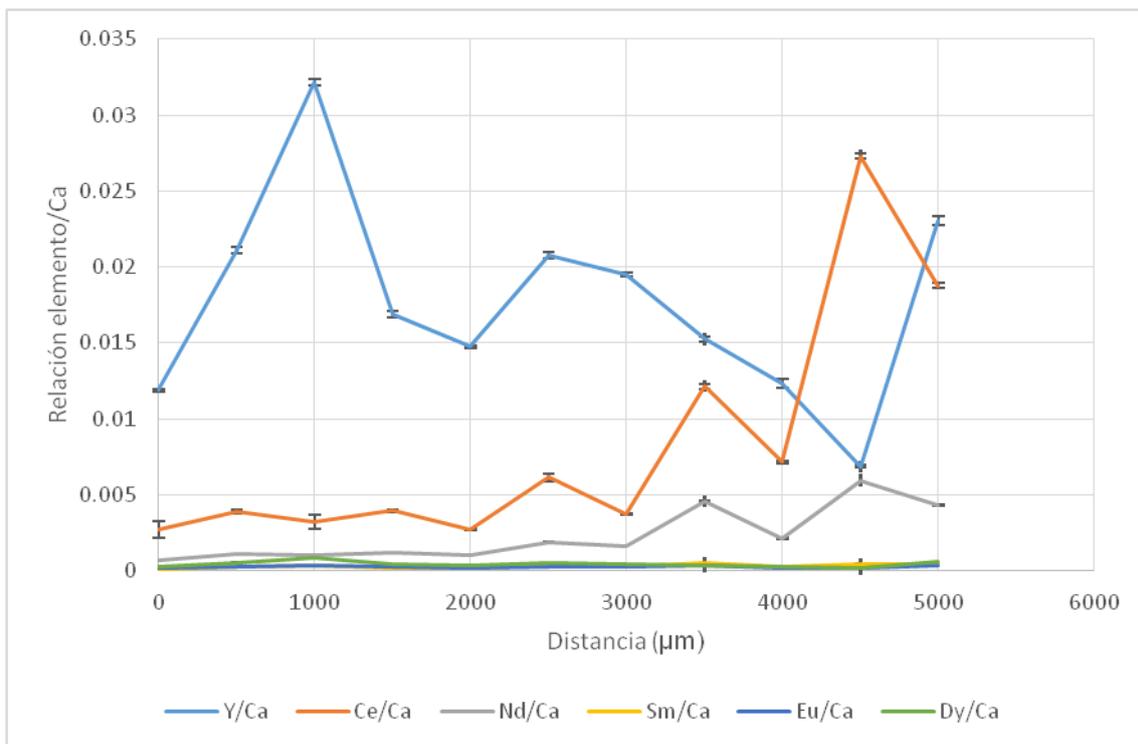


Figura 74: Relación elemento/Ca frente a la distancia.

En esta fluorita no se observa ninguna línea de crecimiento pero en la otra mitad de esta misma fluorita sí, por lo que se decide analizar (Figura 75 b y c). En este caso se observa una mayor proporción en el caso del Cerio desde una zona más superficial del cristal mientras que para el Ytrio y el Neodimio se sigue viendo una distribución similar. No se encuentran valores anómalos sobre la línea de crecimiento (Figura 76).

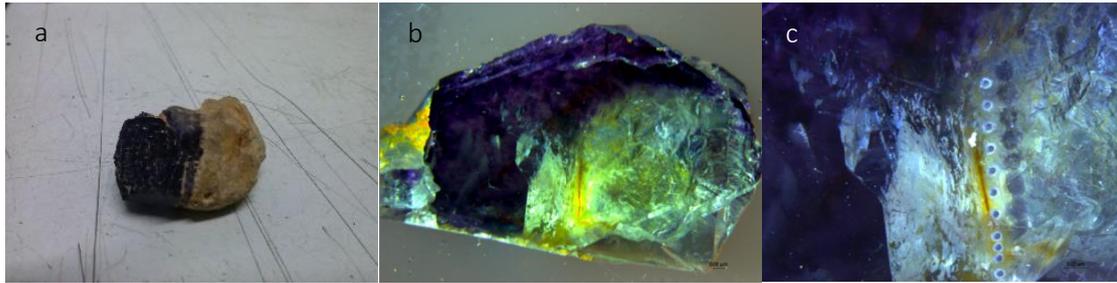


Figura 75: Fluorita de La Collada antes de cortar el fragmento de roca (a), preparada para la ablación vista al microscopio (b) y después de la ablación vista al microscopio (c).

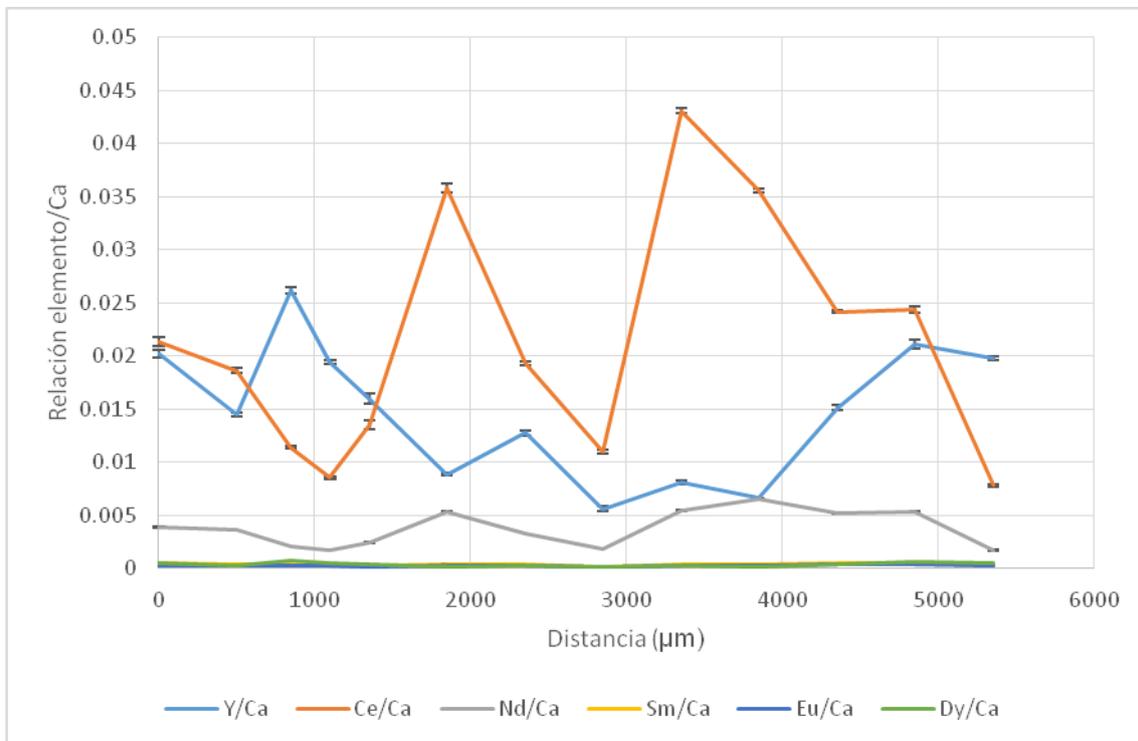


Figura 76: Relación elemento/Ca frente a la distancia. El punto 4 es sobre una línea de crecimiento.

### DISTRIBUCIÓN BIDIMENSIONAL DE YTRIO EN LA FLUORITA DE BERBES

Por último se realiza un estudio bidimensional de la primera fluorita que se analizó sólo con la relación Y/Ca dado que el Y es el elemento que más concentración presenta. Se realizó una cuadrícula con puntos de ablación de 10x8 (Figura 77). Una vez obtenidos los valores de Y/Ca en cada punto se puede obtener un mapa para estudiar la distribución del Ytrio. En este caso se observa una distribución aleatoria (Figura 78).

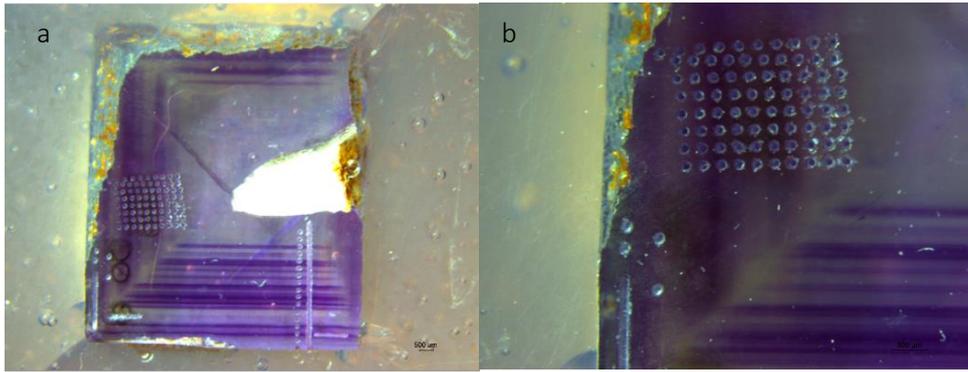


Figura 77: Cuadrícula realizada con puntos de ablación para hacer la distribución bisimensional.

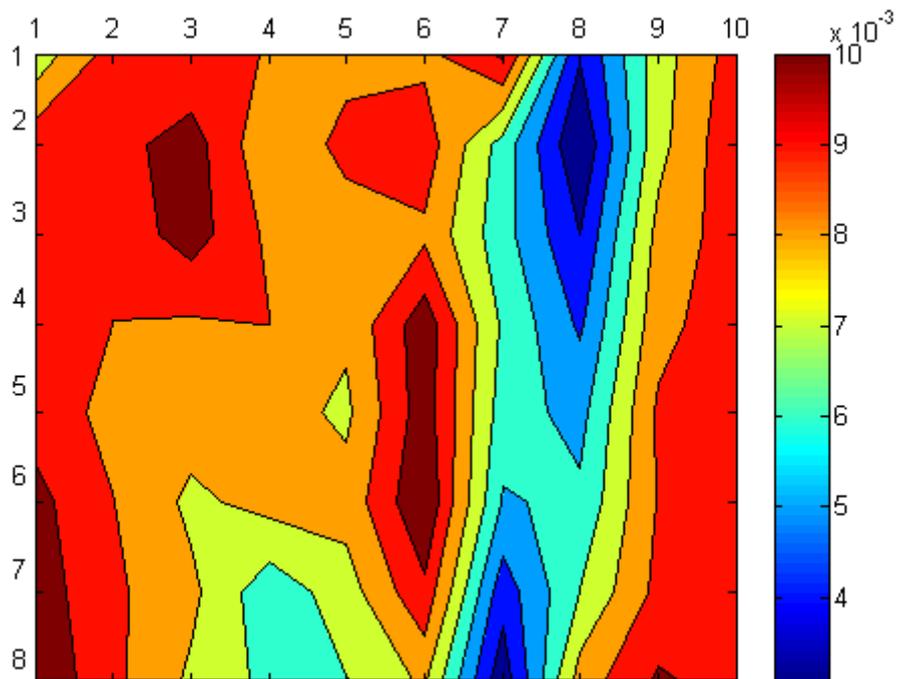


Figura 78: Mapa obtenido mediante los distintos valores Y/Ca en cada punto.

## CONCLUSIONES

La técnica LA-ICP-MS es adecuada para el análisis de minerales siendo más rápida y sencilla que ICP-MS convencional y permitiendo llevar a cabo un análisis de la distribución espacial de los distintos elementos.

No se encuentran valores anómalos en las líneas de crecimiento con respecto al resto del mineral. Por tanto, las líneas de crecimiento se deben a defectos de red y no a impurezas.

Las tierras raras apenas están presentes en la mayoría de las fluoritas. La causa de su coloración sigue sin estar clara y puede deberse como se comentaba en la Introducción a una mezcla de estas tres causas:

- Centros de color.
- Presencia de cationes de tierras raras sustituyendo al  $\text{Ca}^{2+}$ .
- Coloides de calcio en posición intersticial en la red.

## BIBLIOGRAFÍA

1. [https://www.codelcoeduca.cl/procesos\\_productivos/tecnicos\\_exploracion\\_reconocimiento\\_menas.asp](https://www.codelcoeduca.cl/procesos_productivos/tecnicos_exploracion_reconocimiento_menas.asp)
2. <http://www.portalhuarpe.com.ar/medhime20/Talleres/TALLERES%20CUIM/Taller%2010/T1007%CE%A1rocesosPetrogeneticos/Procesos%20Petrogeneticos/Teoria.html>
3. <http://www.uclm.es/users/higueras/yymm/YM12.html>
4. L. Jordá, O. Puche, L.F. Mazadiego (1417-1983). La minería de los metales y la metalurgia en Madrid. Publicaciones del instituto geológico y minero de España. Serie: recursos minerales nº 7.
5. F. Pirajno. 2009. Hydrothermal processes and mineral systems. Editorial springer.
6. <http://www.uciencia.uma.es/Coleccion-cientifico-tecnica/Mineralogia/Galeria/Fluorita>
7. <http://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/enlace-ionico/solidos-ionicos>
8. [http://www.unioviado.es/celia\\_marcos/microscopio\\_virtual/fichas\\_minerales/fluorita/fluorita.htm](http://www.unioviado.es/celia_marcos/microscopio_virtual/fichas_minerales/fluorita/fluorita.htm)
9. [http://www2.uah.es/edejesus/resumenes/EQEM/tema\\_4.pdf](http://www2.uah.es/edejesus/resumenes/EQEM/tema_4.pdf)
10. M. Gutiérrez Claverol, C. Luque Cabal, J.R. García Álvarez, L.M. Rodríguez Terente. 2009. La fluorita: un siglo de mineralogía en Asturias. 1ª edición, departamento de geología de la universidad de Oviedo.
11. <http://morato1a.blogspot.com.es/2010/12/fluorita.html>
12. K. Nassau. 1987. The fifteen causes of color: the physics and chemistry of color. 2ª edición, editorial John Wiley and sons.
13. C.Klein, C.S. Hurlbut Jr. 1996. Manual de mineralogía 4ª edición, editorial Reverté.
14. H. Bill, G. Galas. Color Centers, Associated Rare-Earth Ions and the Origin of Coloration in Natural Fluorites. Phys. Chem. Minerals 3, 117-131 (1978)
15. V. Sánchez, E. Vindel, M. Corbella, D. Banks, T. Martín Crespo Y E. Cardellach. 2006. Geoquímica de fluidos en fluoritas de los depositos de asturias oriental. Macla 6.
16. V. Sánchez, E. Cardellach, M. Corbella, E. Vindel. T. Martín-Crespo, A. J. Boyce. Variability in fluid sources in the fluorite deposits from Asturias (N Spain): further evidences from REE, radiogenic (Sr, Sm, Nd) and stable (S, C, O) isotope data. Ore Geology Reviews 37 (2010) 87–100.
17. V. Sánchez, E. Cardellach, M. Corbella, E. Vindel. T. Martín-Crespo, D. Banks. Sources and composition of fluids associated with fluorite deposits of Asturias (N Spain). Geofluids (2009) 9, 338–355.
18. Jan Kosler. Laser ablation ICP-MS - a new dating tool in Earth science. Proceedings of the Geologists' Association, 118, 19-24 (2007).
19. R. Ekman, J. Silberring, A. Westman-Brinkmalm, A. Kraj. 2009. Mass Spectrometry Instrumentation, Interpretation, and Applications.

20. J. A. C. Broekaert, Mass spectrometry with plasma sources at atmospheric pressure—state-of-the-art and some developmental trends. *Fresenius J Anal Chem* (2000) 368: 15–22.
21. [http://homepage.ntu.edu.tw/~yhhwang/file/0905\\_4.pdf](http://homepage.ntu.edu.tw/~yhhwang/file/0905_4.pdf)
22. [https://www.chem.agilent.com/Library/slidepresentation/Public/1.Principios\\_B%C3%A1sicos\\_de\\_la\\_t%C3%A9cnica\\_ICP-MS.pdf](https://www.chem.agilent.com/Library/slidepresentation/Public/1.Principios_B%C3%A1sicos_de_la_t%C3%A9cnica_ICP-MS.pdf)
23. <http://www.lhsc.on.ca/lab/metals/icpms.htm>
24. Jürgen H. Gross. *Mass spectrometry*. 2004. Editorial Springer. 1ª edición.
25. J. Sabine Becker, Hans-Joachim Dietze. Inorganic mass spectrometric methods for trace, ultratrace, isotope, and surface analysis. *International Journal of Mass Spectrometry* 197 (2000) 1–35.
26. [http://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=13&ved=0CDUQFjACOAo&url=http%3A%2F%2Fendodonciauruguay.com%2Fweb%2Fdocs%2FLASER.doc&ei=ZCijU5zIKanW0QXPyIHwAw&usq=AFQjCNF\\_TbbDV7wIINVflnEpyZ\\_2fMO7CQ](http://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=13&ved=0CDUQFjACOAo&url=http%3A%2F%2Fendodonciauruguay.com%2Fweb%2Fdocs%2FLASER.doc&ei=ZCijU5zIKanW0QXPyIHwAw&usq=AFQjCNF_TbbDV7wIINVflnEpyZ_2fMO7CQ)
27. [http://www.fis.utfsm.cl/fis140/El\\_Laser.pdf](http://www.fis.utfsm.cl/fis140/El_Laser.pdf)
28. <http://www.webayunate.com/%C2%BFcomo-funcionan-los-rayos-laser/>
29. [http://www.biofilm.montana.edu/usershares/robin\\_g/ICP\\_MS.htm](http://www.biofilm.montana.edu/usershares/robin_g/ICP_MS.htm)
30. [http://www.cetac.com/pdfs/manuals/LSX-213\\_Op\\_Manual.pdf](http://www.cetac.com/pdfs/manuals/LSX-213_Op_Manual.pdf)
31. [http://www.toray-research.co.jp/jirei/semicon/sem\\_a006.html](http://www.toray-research.co.jp/jirei/semicon/sem_a006.html)