MethodsX 9 (2022) 101793



[Este documento es una traducción de la versión original en inglés.]

# Determinación de elementos mayoritarios en rocas ígneas utilizando espectrometría emisión atómica de plasma inducido por microondas (MP-AES).

María Cecilia Geisenblosen <sup>a,b</sup>, Pedro Oyhantçabal <sup>c</sup>, Mariela Pistón <sup>d,\*</sup>

a Dirección Nacional de Minería y Geología, Ministerio de Industria Energía y Minería, Montevideo, Uruguay b Programa de Posgrado en Química, Facultad de Química, Universidad de la República, Gral. Flores 2124, Montevideo, Uruguay c Departamento de Geodinámica Interna, Instituto de Ciencias Geológicas, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

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

## RESUMEN

Se desarrolló y validó un método analítico para la preparación de muestras de rocas ígneas y posterior determinación de Si, Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Ba, Sr y Ti por medio de espectrometría de emisión atómica de plasma inducido por microondas (MP-AES). El procedimiento de preparación de muestras propuesto evita el uso de ácido perclórico y proporcionó resultados adecuados, incluso para la determinación de silicio utilizando una digestión ácida con ácido fluorhídrico. La determinación de los elementos mayoritarios en las rocas es indispensable para el diseño de diagramas de clasificación los cuales proporcionan información relevante para el análisis geoquímico.

• MP-AES demostró ser una técnica adecuada para medir elementos mayoritarios y algunos elementos trazas que son relevantes para clasificación de rocas (gneas.

• Este método está en mejor acuerdo con los principios de la Química Analítica Verde y constituye una alternativa confiable a los procedimientos analíticos clásicos y tediosos utilizados para el análisis geoquímico.

• La metodología se aplicó con éxito en la clasificación química de rocas de Valle Chico (Uruguay) utilizando el diagrama de álcalisílice total (TAS).

> © 2022 The Author(s). Published by Elsevier B.V. Este es un artículo de acceso abierto bajo la licencia CC BY (<u>http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u>)

\* Autor de correspondencia.
 Correo electrónico: mpiston@fq.edu.uy (M. Pistón).

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

# INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

Nombre del método: Determinación de Si, Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Ba, Sr y Ti en rocas ígneas por MP-AES Palabras clave: MP-AES, Rocas ígneas, Minería, Análisis Geoquímico, Elementos mayoritarios

Historia del artículo: recibido el 7 de febrero de 2022; Aceptado el 20 de julio de 2022; Disponible en línea el 26 de julio de 2022 .



## TABLA DE ESPECIFICACIONES

Área temática;	Química
Área temática más específica;	Química analítica
Nombre del método;	Determinación de Si, Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Ba, Sr y Ti en rocas ígneas por MP-AES
Nombre y referencia del método original;	<ul> <li>V. Balaram, V. Dharmendra, R. Parijat, T Craig, C.T. Kamalaa, M.</li> <li>Satyanarayanan, K. Prasenjit, K.S.V. Subramanyama, Arun Kumar</li> <li>Rajub y A. Krishnaiah "Análisis of Geochemical Samples by</li> <li>Microwave Plasma-AES", Atomic Spectroscopy, vol. 35 (2), págs.</li> <li>65-78, 2014. DOI: 10.46770/AS.2014.02.003</li> </ul>
Disponibilidad de recursos;	No aplica

## Introducción

Durante décadas, los geólogos se han basado en datos geoquímicos para la clasificación química de las rocas y la comprensión de procesos geológicos utilizando diferentes tipos de diagramas. Convencionalmente, los datos geoquímicos utilizados para estos fines se divide entre elementos mayoritarios y elementos traza. Los elementos mayoritarios son aquellos que predominan en cualquier roca como: Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na y K. Por otro lado, los elementos trazas son aquellos presentes en las rocas en concentraciones inferiores a 0,1 %. Algunos elementos se consideran elementos trazas en unos tipos de roca y mayoritarios en otros. Con el desarrollo de nuevas técnicas que permiten la determinación de elementos traza y ultratraza y la aplicación cada vez mayor de estos elementos en la geoquímica, se hace esencial que la determinación de la composición química de las rocas abarque un amplio rango de concentraciones (desde % en peso hasta  $\mu$ g g<sup>-1</sup>) [1].

Varias técnicas espectrométricas atómicas están disponibles para el análisis geoquímico. Las técnicas más utilizados para el análisis de elementos traza son la espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y el análisis instrumental por activación neutra (INAA). Desde la introducción de los espectrómetros ICP-MS comerciales, y debido a su alta sensibilidad, capacidad multielemento, selectividad y precisión, ha sido elegida como la técnica de

oro para la determinación de elementos traza y ultratraza en muestras de rocas [2–7]. A pesar del mayor uso de elementos traza en geoquímica, la determinación de elementos mayoritarios sigue siendo esencial y las técnicas más utilizadas para su determinación son la fluorescencia de rayos X (XRF) y la espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP OES) [8–11].

Recientemente, se empleó la espectrometría de emisión atómica de plasma inducido por microondas (MP-AES) para la determinación de elementos mayoritarios y algunos elementos traza en muestras geológicas utilizando diferentes procedimientos de preparación de muestras, obteniendo buenos resultados [12,13]. Una de las principales ventajas de la técnica MP-AES es que el plasma utiliza nitrógeno el cual puede ser obtenido del aire y por eso es promocionado como un equipo que "funciona con aire".

La disolución ácida de muestras geológicas para su posterior análisis por técnicas espectrométricas requiere el uso de ácido fluorhídrico. Muchos autores reportaron dificultades con la determinación de silicio tras este tratamiento, asociándolo a pérdidas por formación de compuestos volátiles o precipitación como complejos de fluoruro [12,14]. Se han reportado trabajos utilizando sistemas de digestión cerrados y complejación de HF para evitar estas dificultades [13, 14].

Este método analítico introduce modificaciones en la etapa de preparación de la muestra que lo hacen más simple y en mejor acuerdo con los principios de la Química Analítica Verde que otros métodos reportados que usan ácido perclórico o fusión alcalina. [12–17]. Este desarrollo contribuye a obtener un método analítico fiable para el análisis de rocas, incluyendo la determinación de silicio. Además, se describe y discute una aplicación que proporciona valiosos datos geoquímicos para la clasificación de rocas. Este método es adecuado para la caracterización química de rocas y es de interés para la exploración minera.

#### **Reactivos y materiales**

Las soluciones estándar de referencia, utilizadas para la calibración, fueron preparadas en ácido nítrico al 2 % (p/p) mediante dilución adecuada de la solución estándar ICP Multi-element Standard Solution IV (Merck, Darmstadt, Alemania) para Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na y Sr. En el caso de Si se utilizó una solución estándar de silicio Certipur (Merck, Darmstadt, Alemania) y para Ti se utilizó un estándar puro (Perkin Elmer, EE. UU.).

Todas las soluciones fueron preparadas con agua ultrapura obtenida de un sistema de purificación Milli-QTM (18  $M\Omega$  cm, Millipore, Bedford, MA, EE. UU.).

Para la preparación de la muestra se utilizó ácido fluorhídrico (48 % p/p, reactivo A.C.S., Carlo Erba, Italia) destilado mediante un sistema de destilación de sub-ebullición de PFA (Sub-clean, Millestone, EE. UU.). Además fueron utilizados ácido nítrico (65 % p/p, reactivo A.C.S., Merck, Darmstadt, Alemania) y ácido clorhídrico (37% p/p, reactivo A.C.S., Merck, Darmstadt, Alemania), y ácido clorhídrico (37% p/p, reactivo A.C.S., Merck, Darmstadt, Alemania), y ácido clorhídrico (37% p/p, reactivo A.C.S., Merck, Darmstadt, Alemania), destilados utilizando un sistema de sub-ebullición de cuarzo (DuoPur, Milestone, Sorisole, Italia). Para la complejación del exceso de fluoruro luego de la digestión de las muestras se utilizó ácido bórico grado analítico (Merck, Darmstadt, Alemania). La veracidad del método desarrollado fue evaluada utilizando un material de referencia certificado (CRM) de matriz muy similar a las muestras de estudio. El CRM seleccionado fue de roca ígnea volcánica, riolita RGM-2 (United State Geological Survey, EE. UU.) y fue analizado siguiendo el mismo procedimiento utilizado para las muestras.

#### **Determinaciones analíticas**

Las determinaciones analíticas de Si, Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Ba, Sr y Ti se realizaron utilizando un espectrómetro de emisión atómica de plasma inducido por microondas 4210 (MP-AES Agilent Technologies, Santa Clara, USA)

equipado con un muestreador automático modelo SPS 4 (Agilent Technologies, Santa Clara, USA). La introducción de la muestra se realizó mediante un nebulizador concéntrico One Neb con una cámara ciclónica de vidrio de doble paso y una antorcha estándar. Se utilizó un generador de nitrógeno en línea modelo 4107 (Agilent Technologies, Santa Clara, EE. UU.), que toma aire del ambiente a través de un compresor de aire modelo KK70 TA-200 K (Dürr Technik, Bietigheim-Bissingen, Alemania).

Las condiciones de operación y los parámetros instrumentales se presentan en la Tabla 1. Antes de las mediciones, la posición de visualización y el flujo del nebulizador fueron optimizados para cada elemento utilizando una solución estándar de 2 mg L<sup>-1</sup> conteniendo todos los elementos estudiados. La optimización es realizada por el software comercial del instrumento. Las condiciones optimizadas se muestran en la Tabla 2 donde también se enumeran las longitudes de onda seleccionadas para cada elemento. El consumo de muestra usando el muestreador automático es de aproximadamente 3 ml para una lectura por triplicado.

Tabla 1. Parámetros operativos utilizados en MP-AES.

Parámetro del instrumento	Condición operacional					
Frecuencia de microondas (MHz)	2450					
Potencia de plasma (kW)	1,0					
Tiempo de estabilización (s)	15					
Corrección de fondo	Automático					
Tiempo de lectura (s)	3					
Sistema de introducción de muestras						
Nebulizador	OneNeb (Serie 2)					
Cámara de nebulización	Ciclónica de vidrio de un solo paso					
Antorcha	fácil instalación (1,8 mm de d.i.)					
Frecuencia de microondas (MHz)	2450					
Potencia de plasma aplicada (kW)	1,0					
Tiempo de estabilización (s)	15					
Corrección de fondo	Automático					

Tabla 2. Condiciones de medición MP-AES.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Posición de visualización	Nebulizer gas flow (L min <sup>-1</sup> )		
Si	251.611	0	0.45		
Na	588.995	-40	0.95		
Mg	285.213	10	0.75		
Al	396.152	0	0.95		
К	766.491	0	1.0		
Ca	393.366	20	0.70		
Ti	323.452	10	0.60		
Mn	403.076	10	1.0		
Fe	371.993	20	0.80		
Sr	407.771	20	0.75		
Ва	455.403	10	0.90		

# Muestreo y preparación de muestras

# Muestras

Para el desarrollo de este método se tomaron muestras de rocas del Complejo ígneo Valle Chico ubicado en el Sureste de Uruguay. Este complejo cubre aproximadamente 250 km<sup>2</sup> con una forma elíptica orientada NE-SW. Muzio [18] y Lustrino et al. [19] estudiaron este macizo realizaron su caracterización geoquímica. Sin embargo, debido a la extensión del macizo, existen algunas zonas del complejo que no están completamente caracterizadas. Por lo tanto, se seleccionaron muestras de este lugar para aplicar el método analítico propuesto.

Se seleccionaron diecisiete muestras de rocas ígneas volcánicas para la validación y aplicación del método, estas muestras se tomaron de un enjambre de diques del macizo de Valle Chico utilizando una piqueta de acero para acceder a fragmentos de muestra no expuestos a la alteración climática. Figs. 1 y 2 ilustran el proceso de muestreo.



Fig. 1. Muestreo de rocas



Fig. 2. Muestras de diques de Valle Chico

La petrografía de sección delgada de las muestras no mostró ninguna alteración significativa en los minerales primarios formadores de rocas y, por lo tanto, las muestras se consideraron no alteradas.

Se recolectaron alrededor de 2 kg de material rocoso para cada muestra y se secaron en un horno (Memmert, Büchenbach, Alemania) a 40 °C durante 48 h. Una vez secas, se trituraron con una trituradora de mandíbulas Denver N°2 para reducir el tamaño de partícula a menos de 6 cm y posteriormente con una trituradora de mandíbulas Fritsch Pulverisette 1 (Fritsch, Idar-Oberstein, Alemania) con mandíbulas de carburo de tungsteno, el tamaño de partícula se redujo a menos de 1 cm. A continuación, las muestras se dividieron utilizando un divisor de muestras y aproximadamente 200 g se pulverizaron con un molino de aros de ágata, Jurgens Siebtechnik TS 100A (Siebtechnik, Mülheim, Alemania) durante 15 min para obtener un tamaño de partícula final de un 85 % de distribución inferior a 125 µm.

La digestión ácida se llevó a cabo utilizando un sistema de microondas Multiwave 3000 (Anton Paar, Graz, Austria), equipado con un rotor HF100 con 16 recipientes de PTFE-TFM de 100 mL.

La masa de la muestra utilizada para las digestiones asistidas por microondas es una variable muy importante ya que se debe garantizar la homogeneidad y a su vez define los límites de detección. Utilizando el volumen mínimo de ácido recomendado por los fabricantes del microondas cuando se utilizan recipientes comunes de 100 mL (6 mL), se evaluaron diferentes pesos de muestra para obtener una digestión total eficiente. En este sentido, se digirieron 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 y 0,25 g de la muestra en polvo usando los mismos reactivos y programa de temperatura de microondas [10], [11], [20]. Las soluciones obtenidas después de la digestión ácida de hasta 0,20 g de muestra fueron límpidas y esta es una masa razonable, recomendada con frecuencia para el uso de materiales de referencia certificados. Así, para las muestras y el material de referencia, se pesaron con precisión 0,2 g y se transfirieron a los

recipientes de microondas. Además, se adicionó a los recipientes 3,0 mL de HNO<sub>3</sub>, 1,0 mL de HCl y 3,0 mL de HF. Las muestras se digirieron durante 60 min a 1400 W (rampa de 5 min + tiempo de espera de 60 min). Se llevó a cabo un segundo paso para la complejación del HF remanente agregando 18,0 mL de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> al 5 % p/p y luego iniciando un programa de calentamiento en el microondas durante 15 min a 1400 W (5 min de rampa + 15 min de tiempo de espera). Las soluciones resultantes se diluyeron hasta 50,00 ml con agua ultrapura (dilución de 250 veces) y se realizaron diluciones adicionales cuando fue necesario. Los blancos analíticos y el CRM se digirieron utilizando el mismo procedimiento. Todas las muestras y el CRM se digirieron por duplicado (excepto para la validación donde se realizaron más repeticiones).

Después de completar el procedimiento de preparación de muestras, las muestras, los estándares y el CRM se analizaron mediante MP-AES en las condiciones operativas descritas anteriormente. En estas condiciones los sólidos disueltos totales (TDS) fueron apropiados para la técnica (menos del 2 %).

#### Validación del método

La validación del método se realizó de acuerdo con las recomendaciones de la Guía Eurachem [21]. Las figuras de mérito estudiadas fueron rango dinámico, límite de detección (LOD), límite de cuantificación (LOQ), precisión y veracidad. La precisión y la veracidad se evaluaron utilizando el CRM RGM-2. La veracidad se evaluó comparando los valores obtenidos con los del certificado (USGS) y se expresó como recuperación media (n = 5) ± desviación estándar (R%) y la precisión como desviación estándar relativa (RSD %, n = 6).

Las curvas de calibración se prepararon en  $HNO_3$  al 2 % (p/p) ya que no se obtuvo diferencia significativa en la pendiente de las curvas de calibración (menos del 2 % de variación) cuando se ensayó con los mismos reactivos del proceso de digestión, esto es una gran ventaja práctica que ahorra tiempo y reduce los costos del procedimiento.

El LOD y LOQ se estimaron para cada elemento como 3  $\sigma/b$  y 10  $\sigma/b$ , respectivamente, donde  $\sigma$  era la desviación estándar de 10 repeticiones (n = 10) de los blancos de reactivo de digestión, fortificados con una solución estándar a baja concentración (equivalente a 6,25  $\mu$ g g<sup>-1</sup> en muestra sólida) y b era la pendiente de la curva de calibración. Se requirió la adición de los analitos a los blancos para estas determinaciones ya que la señal del blanco era errática debido a la influencia del ácido bórico en la matriz. Para un análisis de rutina general de este tipo de muestras, se recomienda la fortificación de los blancos para estimar los valores LOD y LOQ a un nivel de 5 a 10  $\mu$ g g<sup>-1</sup> para evitar errores o una gran incertidumbre en la estimación de esta cifra de mérito. En general, para elementos mayores, estos valores no son críticos, pero son importantes para resaltar las capacidades de la técnica MP-AES.

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

La validación fue exitosa arrojando las cifras de mérito que se muestran en la Tabla 3.

Elemento	LOD (3σ, n = 10) (μg g <sup>-1</sup> )	LOQ (10σ, n = 10) (μg g <sup>-1</sup> )	Rango dinámico (mg L <sup>−1</sup> )	Coeficiente de correlación R <sup>2</sup>	Precisión (RSD, n = 6)	
Si	-	-	0.05–10	0.9994	3.3	
Na	110	320	0.05–10	0.9998	1.1	
Mg	1.0	2.0	0.5–5.0	1.0000	4.2	
Al	100	300	0.05–10	0.9999	6.6	
К	140	400	0.05–5.0	0.9998	1.3	
Ca	4.0	13	0.5–10	0.9999	2.5	
Ti	6.0	19	0.5–10	0.9999	1.9	
Mn	1.0	4.0	0.5–10	0.9999	5.0	
Fe	70	210	0.05–10	0.9999	3.8	
Sr	0.3	0.8	0.05-1.0	0.9995	10	
Ва	1.0	4.0	0.05-10	1.0000	8.4	

#### Tabla 3. Figuras de mérito

Se observó buena linealidad en los rangos dinámicos estudiados, con coeficientes de determinación (R<sup>2</sup>) superiores a 0,999. También se estudiaron los residuos individuales en el rango y se verificó su distribución aleatoria.

La precisión expresada como RSD % del análisis de 6 réplicas del CRM (n = 6) fue inferior al 10 % para todos los analitos estudiados, esto se consideró adecuado para esta aplicación.

Los LOD y LOQ obtenidos fueron muy adecuados para los objetivos de este estudio ya que estos elementos normalmente se encuentran en altas concentraciones en este tipo de muestras. Además, estos límites son muy buenos en comparación con los reportados para XRF e ICP OES en trabajos previos [8,12].

Para la evaluación de la veracidad, se realizó una test t de Student para comparar los valores obtenidos con los proporcionados por el proveedor del CRM [22]. Los resultados se presentan en la Tabla 4. Los valores t experimentales estuvieron por debajo del t teórico, lo que indica que, al nivel de confianza del 95 %, las concentraciones no diferían significativamente del valor certificado o informado. Como el R % resultó ser estadísticamente igual al 100% para todos los elementos estudiados, con una precisión adecuada, este método resultó ser veraz.

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

Table 4. Evaluación de veracidad

\*Recuperación (%) [Valor obtenido/valor certificado] x100; t- teórico = 2.78; n = 5 [21].

Las cifras de mérito obtenidas demuestran que el método desarrollado es confiable para la determinación de estos analitos en esta matriz.

## Aplicación

Las diecisiete muestras de rocas ígneas recolectadas fueron tratadas utilizando el procedimiento de preparación de muestras descrito anteriormente.

Para todas ellas se obtuvo una disolución clara después del tratamiento ácido y complejación. Se realizó una dilución adecuada con agua ultrapura antes del análisis por MP-AES (TDS < 2%), y los resultados se presentan en la Tabla 5.

Para Sr y Ba las concentraciones encontradas en varias muestras fueron en niveles traza, lo que demuestra que esta técnica puede ser útil también para determinar estos elementos en el orden de ppm.

Código de muestra	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . %	Na₂O. %	К <sub>2</sub> О. %	CaO %	MgO %	MnO %	TiO <sub>2</sub> %	Ba ppm	Sr ppm
VHC140	76 ± 2	11.2 ± 0.7	6.2 ± 0.2	4.17 ± 0.05	4.27 ± 0.06	$0.31 \pm 0.01$	$0.10 \pm 0.01$	$0.14 \pm 0.01$	0.36 ± 0.01	125± 10	8 ± 1
VHC142B	67 ± 2	15.9 ± 1.0	7.3 ± 0.3	3.41 ± 0.04	5.06 ± 0.07	$0.18 \pm 0.01$	0.27 ± 0.01	$0.06 \pm 0.01$	0.66 ± 0.01	2657 ± 223	113 ± 11
VHC144	71 ± 2	12.6 ± 0.8	10.3 ± 0.4	3.86 ± 0.04	4.21 ± 0.05	$0.28 \pm 0.01$	0.08 ± 0.01	$0.21 \pm 0.01$	0.53 ± 0.01	72 ± 6	ND
VHC145	76 ± 3	11.2 ± 0.7	4.0 ± 0.2	4.20 ± 0.05	2.48 ± 0.03	0.07 ± 0.01	$0.10\pm0.01$	$0.03 \pm 0.01$	0.19 ± 0.01	77 ± 6	13 ± 1
VCH149	61 ± 2	15.3 ± 1.0	6.2 ± 0.2	5.60 ± 0.06	5.05 ± 0.07	0.66 ± 0.02	0.16 ± 0.01	0.17 ± 0.01	$0.51 \pm 0.01$	120 ± 10	21 ± 2
VCH151	68 ± 2	11.1 ± 0.7	5.7 ± 0.2	4.39 ± 0.05	4.24 ± 0.05	$0.52 \pm 0.01$	0.07 ± 0.01	$0.13\pm0.01$	0.29 ± 0.01	107 ± 9	25 ± 3
VCH158	74 ± 2	9.7 ± 0.6	6.1 ± 0.2	4.21 ± 0.05	4.50 ± 0.06	$0.25 \pm 0.01$	0.06 ± 0.01	$0.12 \pm 0.01$	0.32 ± 0.01	49 ± 4	4.5 ± 0.5
VCH160	64 ± 2	15.6 ± 1.0	6.0 ± 0.2	6.09 ± 0.07	4.80 ± 0.06	0.61 ± 0.02	$0.23 \pm 0.01$	$0.14 \pm 0.01$	0.43 ± 0.01	429± 36	61 ± 6
VCH162	71 ± 2	9.4 ± 0.6	7.8 ± 0.3	3.95 ± 0.04	4.40 ± 0.06	$0.18 \pm 0.01$	$0.04 \pm 0.01$	$0.16\pm0.01$	$0.34 \pm 0.01$	103 ± 9	5.6±0.6
VCH165	73 ± 2	14.4 ± 1.0	6.7 ± 0.3	4.69 ± 0.05	5.22 ± 0.07	$0.23 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.01$	$0.13 \pm 0.01$	0.55 ± 0.01	324 ± 27	19 ± 2
VCH201	70 ± 2	13.1 ± 0.9	4.7 ± 0.2	3.53 ± 0.04	4.59 ± 0.06	$0.26 \pm 0.01$	$0.10 \pm 0.01$	$0.08 \pm 0.01$	0.29 ± 0.01	149 ± 13	15 ± 2
VCH202	65 ± 2	15.0 ± 1.0	5.9 ± 0.2	4.94 ± 0.05	4.62 ± 0.06	$0.38 \pm 0.01$	$0.22 \pm 0.01$	$0.15 \pm 0.01$	0.46 ± 0.01	187 ± 16	22 ± 2
VCH212	74 ± 2	11.4 ± 0.8	2.2 ± 0.1	1.68 ± 0.02	4.96 ± 0.07	$0.14 \pm 0.01$	$0.10 \pm 0.01$	0.03 ± 0.01	$0.21 \pm 0.01$	1068 ± 90	52 ± 5
VCH215	72 ± 2	12.4 ± 0.8	2.7 ± 0.1	$1.09 \pm 0.01$	5.48 ± 0.07	$0.11\pm0.01$	0.17 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.23 ± 0.01	653 ± 55	30 ± 3
VCH216	73 ± 2	12.3 ± 0.8	2.4 ± 0.1	1.95 ± 0.02	5.61 ± 0.07	$0.13 \pm 0.01$	$0.19 \pm 0.01$	$0.02 \pm 0.01$	$0.21 \pm 0.01$	556 ± 47	26 ± 2
VCH220	69 ± 2	12.7 ± 0.8	4.0 ± 0.1	1.34 ± 0.01	4.88 ± 0.06	0.13 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.33 ± 0.01	473 ± 40	21 ± 2
VCH222	65 ± 2	13.8 ± 0.9	4.7 ± 0.2	2.70 ± 0.03	5.57 ± 0.07	0.36 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.33 ± 0.01	756 ± 64	68 ± 7

Tabla 5. Composición de elementos mayoritarios en rocas ígneas de Valle Chico (Uruguay).

Resultados expresados como promedio (n = 2) ± desviación estándar. ND: no detectado

A pesar del constante desarrollo de nuevos diagramas de clasificación, adecuados incluso para muestras alteradas [23], los principales elementos medidos en esta investigación solo permitieron el uso de los diagramas TAS y R1-R2 como una aplicación del método analítico propuesto.

El diagrama TAS de álcali-sílice (Total Alkali Silica) fue presentado por primera vez por Le Maitre et al. en 1984 [24], y posteriormente modificado por Le Bas et al. en 1986 [25]. En este diagrama, recomendado por la Subcomisión de la Sistemática de Rocas Ígneas de la Unión Internacional de Ciencias Geológicas [26], las muestras se clasifican según su relación entre el contenido de SiO<sub>2</sub> % (p/p) y la suma de NaO<sub>2</sub> % y KO<sub>2</sub> % (p/p). Los resultados de las muestras analizadas (Tabla 5) se representaron en el diagrama TAS en la Fig. 3, utilizando el software GeoChemical Data ToolKIT (GCDKit) [27]. De acuerdo con este diagrama, todas las muestras se clasificaron como traquita/traquidacita y riolita. Esta clasificación coincidió con los resultados publicados por Muzio et al. en 2002 donde solo se analizaron algunas muestras de diques de Uruguay [18]. A modo de comparación, la clasificación en el diagrama R1-R2 [28] se muestra en la Fig. 3b.

Así, estos nuevos datos aportan información más exhaustiva para la clasificación geoquímica de las rocas de este macizo en base a los diagramas TAS y R1-R2.

# Conclusión

La técnica MP-AES, que básicamente funciona con aire, resultó una alternativa económica y sustentable al uso de técnicas más costosas que requieren argón para la determinación de elementos mayoritarios en rocas. El método validado se puede realizar para obtener información relevante y confiable sobre la composición de los elementos mayoritarios (incluido el silicio) y algunos elementos traza de las rocas, para realizar estudios geoquímicos.

# Declaración de Conflicto de Intereses

Los autores declaran que no existe ningún conflicto de interés con respecto a la publicación de este artículo.

# Expresiones de gratitud

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

# Disponibilidad de datos

Los datos estarán disponibles en la tesis doctoral del primer autor en el repositorio público de la Universidad de la República <u>https://www.colibri.udelar.edu.uy/jspui/handle/20.500.12008/38</u>.

# References

[1] H.R. Rollinson, Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation, Pearson Education Limited (1993).

[2] F.G. Pinto, R.E. Junior, T.D. Saint'Pierre, Sample preparation for determination of rare earth elements in geological samples by ICP-MS: a critical review, Anal. Lett., 45 (2012), pp. 1537-1556

[3] N.N. Fedyunina, I.F. Seregina, M.A. Bolshov, O.I. Okina, S.M. Lyapunov Investigation of the efficiency of the sample pretreatment stage for the determination of the rare earth elements in rock samples by inductively coupled plasma mass spectrometry technique, Anal. Chim. Acta, 713 (2012), pp. 97-102

[4] O.I. Okina, S.M. Lyapunov, A.S. Dubensky, Influence of sample treatment after bomb digestion on determination of trace elements in rock samples by ICP-MS, Microchem. J., 140 (2018), pp. 123-128

[5] W. Zhang, L. Qi, Z. Hu, C. Zheng, Y. Liu, H. Chen, S. Gao, S. Hu, An investigation of digestion methods for trace elements in bauxite and their determination in ten bauxite reference materials using inductively coupled plasmamass spectrometry, Geostand. Geoanal. Res., 40 (2015), pp. 195-216

[6] C. Chauvel, S. Bureau, C. Poggi, Comprehensive chemical and isotopic analyses of basalt and sediment reference materials, Geostand. Geoanal. Res., 35 (2010), pp. 125-143

[7] N.C. Hai, N.N. Dien, V.H. Tan, T.T. Anh, P.N. Son, H.H. Thang, Determination of elemental concentrations in biological and geological samples using PGNAA facility at the Dalat research reactor, J. Radioanal. Nucl. Chem., 319 (2019), pp. 1165-1171

[8] M. Ogasawara, M. Mikoshiba, N. Geshi, G. Shimoda, Y. Ishizuka, Optimization of analytical conditions for major element analysis of geological samples with XRF using glass beads, Bull. Geol. Surv. Jpn., 69 (2) (2018), pp. 91-103
[9] S.P. Verma, M. Rosales-Rivera, M.A. Rivera-Gómezd, S.K. Vermael, Comparison of matrix-effect corrections for ordinary and uncertainty weighted linear regressions and determination of major element mean concentrations and total uncertainties of sixty-two international geochemical reference materials from wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, Spectrochim. Acta Part B, 162 (2019), Article 105714

[10] R.W. Murray, D.J. Miller, K.A. Kryc, Analysis of major and trace elements in rocks, sediments, and interstitial waters by inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry (ICP-AES), Ocean Drilling Program ODP, Technical Note, 29 (2000)

[11] P.H. Briggs, The determination of forty elements in geological and botanical samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, Analytical Methods for Chemical Analysis of Geologic and Other Materials, U.S. Geological Survey (2001), Open File Report02-223-G

[12]V. Balaram, V. Dharmendra, R. Parijat, T. Craig, C.T. Kamalaa, M. Satyanarayanan, K. Prasenjit, K.S.V. Subramanya ma, A.K. Raju, K. Abburi, Analysis of geochemical samples by microwave plasma-AES, At. Spectrosc., 35 (2) (2014), pp. 65-78

[13] P. Niedzielski, L. Kozak, M. Wachelka, K. Jakubowski, J. Wybieralska, The microwave induced plasma with optical emission spectrometry (MIP–OES) in 23 elements determination in geological samples, Talanta, 132 (2015), pp. 591-599

[14] M.A. Santos, A.B.S. Silva, R.C. Machado, E.A. Dias, J.A.V.A. Barros, A.R.A. Nogueira, Silicon determination by microwave-induced plasma optical emission spectrometry: Considerations and strategies for the use of tetrafluorboric acid and sodium hydroxide in sample preparation procedures, Spectrochim. Acta Part B, 167 (2020), Article 105842

[15] L. Whitty-Léveillé, K. Turgeon, C. Bazin, D. Lariviére, A comparative study of sample solution techniques and plasma-based instruments for the precise and accurate quantification of REEs in mineral matrices, Anal. Chim. Acta, 961 (2017), pp. 33-41

[16] V. Balaram, Microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) and its applications – a critical review Microchem. J., 159 (2020), Article 105483

[17] C.B. Williams, R.S. Amais, B.M. Fontoura, B.T. Jones, J.A. Nobrega, G.L. Donati, Recent developments in microwave-induced plasma optical emission spectrometry and applications of a commercial Hammer-cavity instrument, Trends Anal. Chem., 116 (2019), pp. 151-157

[18] R. Muzio, Petrological and geochemical evolution of the Valle Chico Alkaline Massif, Southeastern Uruguay, Int. Geol. Rev., 44 (2002), pp. 352-369

[19] M. Lustrino, T.L. Melluso, P. Brotzu, C.B. Gomes, L. Morbidellia, R. Muzio, E. Ruberti, C.C.G. Tassinari, Petrogenesis of the early Cretaceous Valle Chico igneous complex (SE Uruguay): relationships with Parana–Etendeka magmatism, Lithos, 82 (2005), pp. 407-434

[20] M. Totland, I. Jarvis, K.E. Jarvis, An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry, Chem. Geol., 95 (1992), pp. 35-62

[21] Eurachem Guide: The fitness for purpose of analytical methods – a laboratory guide to method validation and related topics (2014) www.eurachem.org. Accessed December 2020

[22] J.N. Miller, J.C. Miller, Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, (6th ed), Gosport. Ashford Colour Press Ltd., UK (2010)

[23] SP. Verma, Multidimensional Diagrams for Tectonic Discrimination of Igneous and Sedimentary Rocks, Springer, Singapore (2020), pp. 481-514, Road from Geochemistry to Geochemometrics

[24] R.W. Le Maitre, A. Streckeisen, B. Zanettin, M.J. Le Bas, B. Bonin, P. Bateman, G. Bellieni, A. Dudek, S. Efremova, J. Keller, J. Lameyre, P.A. Sabine, R. Schmid, H. Sørensen, A.R. Woolley, Classification and nomenclature, Volcanic Rocks, the TAS classification, Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms, Cambridge University press (2002), pp. 33-35

[25] M.J. Le Bas, R.W. Le Maitre, A. Streckeisen, B. Zanettin, A chemical classification of volcanic rocks based on the total Alkali-Silica diagram, J. Petrol., 27 (1986), pp. 745-750

[26] M.J. Le Bas, A. Streckeisen, The IUGS systematics of igneous rocks, J. Geol. Soc., 148 (1991), pp. 825-833

[27] V. Janousek, C.M. Farrow, V. Erban, Interpretation of whole-rock geochemical data in igneous geochemistry: introducing geochemical data toolkit (GCDkit), J. Petrol., 47 (6) (2006), pp. 1255-1259

[28] H. De La Roche, J. Leterrier, P. Grandclaude, M. Marchal, A classification of volcanic and plutonic rocks using R1R2-diagram and major-element analyses - its relationships with current nomenclature, Chem. Geol., 29 (1980), pp. 183-210