

# APUNTE DE GEOQUÍMICA

## CONTENIDOS MINIMOS

BREVE SINTESIS POR  
LIC. MATIAS LESTUSSI

EDITORIAL CIENTÍFICA UNIVERSITARIA  
CATAMARCA, 2018

## INDICE

|                                                 |           |
|-------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introducción</b>                             | <b>5</b>  |
| <b>Breve reseña histórica</b>                   | <b>5</b>  |
| <b>Elementos</b>                                | <b>7</b>  |
| Alcalinos/Alcalino-térreos                      | 7         |
| Aluminio                                        | 7         |
| Carbono                                         | 7         |
| Silicio                                         | 8         |
| Nitrógeno                                       | 8         |
| Fosforo                                         | 8         |
| Oxígeno                                         | 8         |
| Azufre                                          | 8         |
| Flúor                                           | 9         |
| Gases Nobles                                    | 9         |
| Metales de transición                           | 9         |
| Primera Serie                                   | 9         |
| HFSE                                            | 9         |
| Metales Nobles                                  | 9         |
| Actínidos                                       | 10        |
| Lantánidos                                      | 10        |
| <b>Cosmoquímica</b>                             | <b>11</b> |
| Abundancias cósmicas                            | 11        |
| Nucleosíntesis                                  | 11        |
| Cosmológica                                     | 11        |
| Estelar                                         | 12        |
| Proceso "e"                                     | 13        |
| Proceso "s"                                     | 13        |
| Explosiva                                       | 13        |
| Proceso "r"                                     | 13        |
| Proceso "p"                                     | 13        |
| Interestelar                                    | 14        |
| Evolución estelar                               | 14        |
| <b>Meteoritos</b>                               | <b>14</b> |
| Condritos                                       | 14        |
| Acondritos                                      | 15        |
| Sideritos                                       | 16        |
| <b>Clasificación cosmoquímica</b>               | <b>16</b> |
| Refractarios                                    | 16        |
| Transicionales                                  | 16        |
| Moderadamente volátiles                         | 16        |
| Altamente volátiles                             | 16        |
| <b>Origen y composición global de la tierra</b> | <b>17</b> |
| Estructura interna de la tierra                 | 17        |
| Núcleo                                          | 17        |

|                                        |           |
|----------------------------------------|-----------|
| Manto                                  | 18        |
| Superior                               | 19        |
| Inferior                               | 19        |
| Corteza oceánica                       | 20        |
| Capas                                  | 20        |
| Abundancia                             | 20        |
| Dorsales oceánicas                     | 20        |
| MORB                                   | 21        |
| Corteza continental                    | 21        |
| Capas                                  | 21        |
| Modelo andesítico                      | 22        |
| Diferencias geoquímicas                | 22        |
| Crecimiento y reciclado                | 22        |
| <b>Geoquímica de Rocas Ígneas</b>      | <b>24</b> |
| Abundancias y evolución magmática      | 24        |
| Magmas y grado de diferenciación       | 24        |
| Magmas y ambiente geotectónico         | 24        |
| Algunos diagramas                      | 24        |
| Índices de diferenciación              | 25        |
| Geoquímica de trazas                   | 26        |
| Elementos inmóviles y rocas alteradas  | 27        |
| Elementos compatibles e incompatibles  | 27        |
| <b>Alteración hidrotermal</b>          | <b>28</b> |
| Soluciones hidrotermales               | 29        |
| Variables                              | 29        |
| Tipos de alteración                    | 29        |
| Transporte de metales                  | 29        |
| Isoconas                               | 31        |
| <b>Geoquímica de metamorfitas</b>      | <b>32</b> |
| Paragénesis                            | 32        |
| Facies                                 | 32        |
| Relación mayores, trazas y mineralogía | 32        |
| Metamorfismo de muy bajo grado         | 33        |
| Algunos diagramas útiles               | 33        |
| <b>Geoquímica de sedimentitas</b>      | <b>34</b> |
| Composición química y mineralógica     | 34        |
| Ciclo geoquímico sedimentario          | 34        |
| Variables                              | 34        |
| Potencial iónico                       | 34        |
| Equilibrios de solubilidad             | 34        |
| Diagramas pH-Eh                        | 35        |
| Coloides                               | 36        |
| Meteorización química                  | 36        |
| Susceptibilidad mineralógica           | 37        |
| Clasificación geoquímica               | 37        |
| Diagramas de áreas fuente              | 37        |
| <b>Isotopos</b>                        | <b>39</b> |

|                                    |           |
|------------------------------------|-----------|
| <b>Definiciones</b>                | <b>39</b> |
| <b>Estabilidad de los núclidos</b> | <b>39</b> |
| <b>Isotopos radiogénicos</b>       | <b>39</b> |
| Mecanismos de decaimiento          | 39        |
| Decaimiento $\alpha$               | 39        |
| Decaimiento $\beta$                | 39        |
| Decaimiento $\gamma$               | 39        |
| Captura electrónica                | 39        |
| Ecuaciones de decaimiento          | 40        |
| Sistemas isotópicos                | 41        |
| Sm/Nd                              | 41        |
| Rb/Sr                              | 42        |
| Rb/Sr-Sm/Nd                        | 42        |
| U/Pb                               | 43        |
| Pb/Pb                              | 43        |
| Re/Os                              | 43        |
| <b>Isotopos estables</b>           | <b>44</b> |
| <b>Bibliografía</b>                | <b>46</b> |

## **INTRODUCCION**

La geoquímica utiliza herramientas de la química para resolver problemas geológicos. Estudia el origen, distribución y evolución de los elementos (y sus isótopos) en la tierra, relacionando su comportamiento con las propiedades atómicas. Sus objetivos son la resolución de problemas geológicos (este objetivo no difiere de otras ciencias geológicas, solo el enfoque), el estudio y descripción de los ciclos a los que están sujetos los elementos e isótopos y la determinación de las abundancias elementales e isotópicas. Las relaciones de esta ciencia con la cristalografía, física, química, mineralogía, petrografía y otras ciencias geológicas son estrechas. Se complementa con la astronomía, la geofísica, la biología, la pedología. Es de interés:

- **Científico:** En cuanto al origen y evolución de las capas de la tierra (núcleo, manto, corteza, hidrósfera, atmósfera) y otros cuerpos astrales. Determinación de duración y tasas de cambio (procesos orogénicos, procesos erosivos). Estudios paleoclimáticos. Cambio climático, capa de ozono, etc.
- **Técnico:** En el sentido de provisión de tecnologías útiles para suministrar servicios a la sociedad (depuración y control de calidad de aguas, control de suelos en sector agrícola y de tratamiento de desechos) y control de impacto ambiental de actividades industriales.
- **Económico:** En lo referente a la geoquímica de los yacimientos (comprensión de los procesos que dan origen a los mismos) y su localización (ubicación de lugares donde se puedan generar dichos procesos, prospección y exploración geoquímica).

### **Breve reseña histórica:**

- **S. XVIII:** *Lomonósov* (naturalista ruso) describió las capas terrestres (según disposición, color, peso) y estudió el origen de los metales, teniendo en cuenta que los minerales son el resultado de movimientos o peregrinaciones de los elementos, que responden a la dinámica interna de la tierra.
- **S. XIX:** *Schöenbein* (científico sueco) desarrolló el término geoquímica, como ciencia que debía dedicar su atención a la naturaleza química de las masas constituyentes de la esfera terrestre y su procedencia, por lo menos en lo que respecta a su antigüedad. La periodicidad descubierta por *Mendeléev* (científico ruso) posibilitó que las leyes químicas pudieran generalizarse en reglas geoquímicas. Además, se planteó hipótesis sobre la estructura atómica y se predijeron combinaciones de elementos en condiciones naturales que luego fueron confirmadas (sobre todo las combinaciones naturales, siendo la estructura atómica una temática compleja que necesita tiempo para ser resuelta de la manera en que la conocemos actualmente).
- **S. XX:** *Clarke* realiza la primera investigación sistemática de composiciones de roca y minerales, siendo un compendio de los trabajos realizados en los laboratorios químicos de la USGS y la Carnegie Institution, donde se estiman composiciones medias de la tierra. Nuevas tecnologías permiten ciertos avances en el campo de la cristalografía, mineralogía, petrografía y geoquímica isotópica. *Goldschmidt*, además de establecer las bases de la actual cristalgeoquímica, llevó a cabo estudios cristalográficos de difracción de rayos X (descubierta por *Laue*, refinada por *Bragg*) sobre un gran número de minerales, estudiando a la vez, la distribución de los elementos en los mismos, según su estructura. *Bowen* utilizó modernas aleaciones de acero para experimentos con fundidos en los que emulaba condiciones de temperatura y presión similares a las del manto superior y corteza inferior. *Nier* utilizó el espectrómetro de masas para sus estudios en geoquímica

isotópica (papel del U-235 en la fisión nuclear, geocronología, ciencia espacial, atmósfera, gases nobles). La regla de las fases de Gibbs (fines de siglo XIX) fue aplicada al estudio de las rocas metamórficas (*Rozeboom, Eskola*). Se aplicó la cinética al estudio de los minerales en la superficie de la tierra (*Garrels y Krauskopf*).

En la actualidad, las microsondas electrónicas permiten analizar granos minerales en la escala de micrones en minutos, (el microscopio electrónico permite verlos casi a escala atómica), la difracción de rayos X, la resonancia magnética y la espectroscopia infrarroja permiten examinar ordenamientos atómicos y enlaces; los espectrómetros de masas permiten determinar la edad de las rocas (las sondas iónicas permiten hacer lo mismo en muestras micrométricas), la fluorescencia de rayos X, los ICPS (Inductive Coupled Plasma Spectrometers) y la LA (Laser Ablation), permiten hacer análisis que tomarían días con las técnicas clásicas, además con mayor precisión. Las computadoras actuales permiten hacer cálculos termodinámicos y cinéticos complejos en muy poco tiempo.

## ELEMENTOS

Un elemento es un tipo de materia constituida por átomos de la misma clase, de manera que no haya dos átomos de la misma clase con características distintas.

**Alcalinos/Alcalino-térreos:** Estado de oxidación: Único. +1 en alcalinos, +2 en alcalino-térreos. **EN** (electronegatividad) <1,5. Con la mayoría de aniones, **ΔEN** > 2: Forman compuestos iónicos, que se rompen fácilmente con H<sub>2</sub>O por su naturaleza polar. Bajo potencial iónico (relación carga/radio), solubles en agua, móviles durante el metamorfismo y la intemperización. LILE (Large Ion Lithophile Elements): K, Rb, Cs, Sr, Ba. Al sustituir posiciones octaédricas produciendo deformaciones cristalinas, por que su tamaño es mayor respecto al tamaño del sitio. Esto es energéticamente desfavorable, por lo cual es menos probable que suceda, ya que los sistemas tienden a la mínima energía. Incompatibles. Tienden a concentrarse en la fase fundida cuando sucede la cristalización y fusión parcial. Berilio tiene un radio más pequeño que los sitios octaédricos en general. Esta sustitución (ión pequeño en sitio grande) es energéticamente desfavorable (se reduce la energía de enlace), lo cual lo hace moderadamente incompatible. Litio tiene radio similar a Mg o Fe<sup>2+</sup> pero requiere sustitución acoplada para equilibrar el desbalance de carga. Esto es energéticamente desfavorable, lo que lo hace incompatible.

**Aluminio:** Es un elemento mayor en las rocas corticales (~15%) y del manto (~2,5%). Tiene tendencia a quedar inmovilizado en suelos, como producto residual de la meteorización, formando depósitos de bauxita. Forma compuestos de carácter anfótero. Se oxida fácilmente, es muy reactivo, pero la película de óxido formada no es porosa y evita oxidación posterior. Isótopos: <sup>27</sup>Al (estable), <sup>26</sup>Al (inestable, vida media 7,2 x 10<sup>5</sup> años; decae en Ar por acción de rayos cósmicos) Utilizados en dataciones de procesos orogénicos o de impacto de meteoritos (una vez en la tierra, cesa producción de argón).

**Carbono:** Elemento semi-volátil (particiona tanto a fases gaseosas como fluidas), atmósfilo (tiende a concentrarse en la atmósfera). Concentrado en rocas sedimentarias, en forma de carbonatos (al ser sometidas a metamorfismo el carbono se inmoviliza) y en depósitos de carbón, gas o petróleo, en forma de hidrocarburos. La cantidad en el aire atmosférico (en forma de CO<sub>2</sub>) es la mitad, y el mayor tenor se encuentra disuelto en el agua de mar. No forma sales en profundidad, reside en los magmas y luego escapa hacia la superficie en forma de CO<sub>2</sub>. Los carbonatos originados por procesos ígneos proceden de soluciones residuales altamente diferenciadas. Solubilidad en magmas es función de la presión. Puede darse exsolución a bajas concentraciones. Se separan fases CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O donde si la relación CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O y la concentración absoluta de CO<sub>2</sub> son altas se pueden dar magmas carbonáticos. En aguas dulces, el CO<sub>2</sub> disuelto forma H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que cumple una función importante en la meteorización de las rocas, generando HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. El CO<sub>2</sub> disuelto en el agua de mar es fijado por los exoesqueletos de la fauna y la flora marinas. En superficie, el CO<sub>2</sub> es fijado por los organismos fotosintéticos. La respiración de los seres vivos y las raíces de las plantas genera CO<sub>2</sub> que es devuelto a la atmósfera. La combustión de los hidrocarburos genera CO<sub>2</sub> que también es devuelto a la atmósfera. Los volcanes también aportan CO<sub>2</sub> a la atmósfera. El carbono forma toda una serie de compuestos orgánicos combinándose con hidrógeno y oxígeno, formando cadenas unido a otros átomos de carbono. Isótopos: <sup>14</sup>C (inestable, abundancia 10<sup>-10</sup>% vida media 5730 años, producido por absorción de neutrones del nitrógeno atmosférico; se utiliza en datación de especímenes orgánicos hasta 4,5x10<sup>3</sup> años), <sup>12</sup>C y <sup>13</sup>C (estables, abundancias 98,89% y 1,11% respectivamente). Las abundancias de C-12 y C-13 se expresan en variación por mil respecto al estándar VPDB (Viena Pee Dee Belemnite). El δ<sub>C-13</sub> del CO<sub>2</sub> de la atmósfera es -7‰. Carbono fijado

en la fotosíntesis en tejidos de las plantas es más pobre en C-13 que el atmosférico. Comúnmente  $\delta_{C-13} = -24$  a  $-34$  ‰ en las plantas, pero hay variaciones desde  $-6$ ‰ que permiten estudiar las cadenas tróficas.

**Silicio:** Después del oxígeno es el elemento más difundido en la corteza. Forma tetraedros  $\text{SiO}_4^{4-}$  y estructuras en cadenas, anillos o armazones con los mismos. La estabilidad de los tetraedros se debe a la elevada carga y el pequeño tamaño del ión  $\text{Si}^{4+}$ . Los silicatos son generalmente estables, salvo en estructuras donde la anisotropía favorezca la inestabilidad en una dirección (Ej. Algunos compuestos laminares.)  $\text{SiO}_2$  no es atacable por los ácidos, salvo por ácido fluorhídrico. Como es sabido, forma sales (minerales) en profundidad y es dominante en los magmas.

**Nitrógeno:** Elemento volátil (temperatura de condensación baja, particiona a fase gaseosa), atmófilo (tiende a concentrarse en la atmósfera). Representa un 78% del aire atmosférico (una vez formados, los enlaces N-N del  $\text{N}_2$  son fuertes, por lo que tiende a concentrarse en la atmósfera). Aun así, forma enlaces covalentes con otros elementos. Está presente en minerales como  $\text{NH}_4^+$  (sustituyendo a  $\text{K}^+$ ). En soluciones acuosas se presenta como  $\text{NO}_3^-$  (por ello aparecen nitratos de potasio en salitres y salmueras residuales),  $\text{N}_2$  y también trazas de  $\text{NH}_4^+$  generadas por descomposición de  $\text{NH}_3$  (es anfótero, actúa como base en disolución acuosa, aceptando  $\text{H}^+$ ; en ausencia de agua actúa como ácido dando amina –  $\text{NH}_2$ ). En los magmas particiona siempre a la fase gaseosa. Forma óxidos y halógenos, pero es poco reactivo. Los compuestos orgánicos principales son los aromáticos. Isótopos:  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$  (ambos estables, el primero se produce en ciclo carbono-nitrógeno de las estrellas; es el más común). Ciclo nitrificación/desnitrificación en suelos produce enriquecimiento en  $^{15}\text{N}$ .

**Fosforo:** A veces alcanza concentraciones suficientes como para ser tratado como elemento mayor. Actúa con valencia +5, formando  $\text{PO}_4^{3-}$ , que presenta estructura tetraédrica. Tiene un comportamiento incompatible, lo que lo hace concentrarse en fases pegmatíticas. Forma parte de los esqueletos de algunos organismos, por lo que suele acumularse selectivamente en la cadena trófica, siendo algunos guanos particularmente concentrados en fosfatos. Cumple funciones esenciales en el sistema nervioso y a nivel celular (transporte de energía en la mitocondria mediante ATP). Es vital para las plantas, constituye uno de los tres macronutrientes o nutrientes esenciales. Lo absorben en forma de  $\text{PO}_4^{3-}$  disuelto en agua.

**Oxígeno:** Litófilo (tiende a concentrarse en fases silicatadas). Representa un 50% de la corteza, por lo que se considera un elemento mayor. Altamente reactivo, forma compuestos con la mayoría de los elementos (excepto gases nobles). Tiene la segunda **EN** más elevada. Al ser tan reactivo, no puede existir en la atmósfera (23,1%) sin el constante abastecimiento fotosintético (es un residuo de la fotosíntesis). Océanos: 88,8% (más soluble en agua fría). Isótopos:  $^{16}\text{O}$  (99,762%, se sintetiza al final del proceso de combustión del He),  $^{17}\text{O}$  (Sintetizado en el ciclo CNO o ciclo de Bethe),  $^{18}\text{O}$  (Sintetizado por captura de partículas  $\alpha$  por parte de  $^{14}\text{N}$ .)

**Azufre:** Elemento semi-volátil (particiona tanto a fases gaseosas como a fluidas). Calcófilo (tiende a concentrarse en fases sulfatadas). En el magma el fraccionamiento del azufre a fases líquidas o gaseosas depende de la fugacidad del  $\text{O}_2$  (fugacidad es una medida de la actividad en los gases, representa la presión parcial del gas). A fugacidades altas está presente como  $\text{SO}_2$ . A fugacidades bajas está presente como  $\text{SO}_4^{2-}$ , cuya solubilidad en fases silicatadas fundidas es baja. A suficientes concentraciones, se producirá exsolución. Líquidos sulfatados son ricos en calcófilos. En zonas volcánicas se encuentra en su forma nativa. En depósitos hidrotermales se encuentra como



sulfuros o sulfosales. La oxidación de estos depósitos genera sulfatos, que son corrosivos respecto al medio circundante, disolviéndolo, y tienden a formar otros compuestos más estables como alunita (sulfato de K y Al hidratado). Los sulfatos disueltos en aguas dulces o de mar pueden precipitar sales de calcio y sodio como yeso y mirabilita.

**Flúor:** Elemento semi-volátil (particiona tanto a fases gaseosas como a fluidas). Litófilo (tiende a concentrarse en fases silicatadas). Es el halógeno más abundante en la corteza (~550 ppm). Al estar presente en concentraciones traza en los magmas no llega a la saturación (no se da exsolución de fase independiente). Puede particionar a la fase gaseosa formada por  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Tiene la mayor **EN** (capacidad de atraer  $e^-$  al formar un enlace químico). Es muy reactivo, de manera que forma compuestos con todos los elementos, incluyendo Xe y Rn. Forma complejos como  $\text{FeF}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{F}^+$ . Forma fluoruros (actúa como F) con otros halógenos, de los cuales  $\text{ClF}_3$  es el más reactivo (más reactivo que flúor). HF y  $\text{HNO}_3$  combinados disuelven la mayoría de los metales de transición. Isótopos:  $^{19}\text{F}$  (natural),  $^{18}\text{F}$  (artificial, emisor  $\beta^+$ , utilizado en tomografía por emisión de positrones).

**Gases nobles:** Volátiles. Capa de valencia llena. Inertes. No están unidos químicamente en minerales. Radio atómico grande (excepto He). No entran en sitios catiónicos o aniónicos de muchos minerales. Están presentes en bajas concentraciones. Estos se reportan en  $\text{cm}^3/\text{g}$  STP (condiciones estándar de presión y temperatura; 273 K, 0,1 MPa). Solubilidad en fundidos depende fuertemente de la presión. Pueden ser fuertemente absorbidos en superficies cristalinas por fuerzas de Van der Waals.

#### Metales de transición:

- Primera serie: *Sc, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn*. Tienen dos o más estados de oxidación en la naturaleza. Son más electronegativos que alcalinos/alcalino-térreos. Enlaces tienden a ser covalentes, pero en caso de los óxidos y silicatos puede seguir predominando el carácter iónico. Geometría de orbitales d es altamente direccional. Preferencias en la geometría de aniones o ligandos. Solubilidad es en general más baja que alcalinos/alcalino-térreos, pero varía según la valencia y la disponibilidad de aniones con los que puedan formar complejos de coordinación solubles. En magmas, Ti, Cu, Zn son incompatibles. Cr, Ni, Co, son muy compatibles. Fe es un elemento mayor.
- HFSE: *Zr, Hf, Nb, Ta*. Alta carga iónica, (en consecuencia) radio pequeño. Por su elevada carga requieren sustituciones acopladas (energéticamente desfavorables) para introducirse en minerales, a pesar de tener tamaño apropiado para los sitios estructurales. Hf, Zr, valencia +4. Moderadamente incompatibles. Nb, Ta, valencia +5. Altamente incompatibles. Enlaces formados son predominantemente covalentes. Tienen alto potencial iónico (relación carga/radio). Insolubles. Inmóviles durante meteorización y metamorfismo. Iones hexavalentes como Mo, Cr, V, U, forman complejos solubles, no se comportan como HFSE.
- Metales nobles: *Grupo del platino (Rh, Ru, Pd, Os, Ir, Pt) y Au*. Son raros, consecuencia de marcado carácter siderófilo. No reactivos. Estables en forma metálica. Pueden estar enriquecidos en fases sulfatadas (exhibir comportamiento calcófilo). Ir, Os, Ru, asociados en cromitas, rocas ultramáficas. Forman aleaciones de metal nativo (Ej. osmiridio) o sulfuros. Pd, Rh, Pt, asociados a sulfuros magmáticos. Pueden formar complejos con halógenos (depósitos PGE). En estados de oxidación altos forman óxidos muy volátiles. Presentan múltiples valencias. El estilo de enlace está influenciado por orbitales d. Au, Pd,

Rh, son incompatibles. Ru, Os, Ir, Pt son compatibles. Solubilidad en fundidos silicatados es baja. Se presentan en diagramas ordenados por punto de fusión de forma descendente. Esto los ubica en orden de compatibilidad decreciente. Normalizados a condrito.

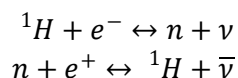
- Actínidos: *U* y *Th* son los únicos medianamente estables. **EN** ligeramente superiores a los lantánidos. Forman enlaces predominantemente iónicos. *Th* es insoluble en soluciones acuosas. *U* forma el complejo uranilo  $\text{UO}_2^{2+}$  soluble como  $\text{U}^{6+}$  (oxidado). Ambos altamente incompatibles.
- Lantánidos: *Y* comparte las características de los más pesados. Se comporta de manera similar a ellos. Tienen **EN** de 1,2 o menos. Enlaces predominantemente iónicos. Alrededor de un rango amplio de fugacidades de oxígeno actúan con valencia +3 (en superficie se puede dar  $\text{Ce}^{4+}$ , en profundidad  $\text{Eu}^{2+}$ ). Radio iónico decrece progresivamente de  $\text{La}^{3+}$  (115 pm, K tiene 120 pm) hacia  $\text{Lu}^{3+}$  (95 pm). LREE son incompatibles, HREE son compatibles. Radio lo suficientemente pequeño para acomodarse en muchos minerales comunes (pueden estar concentrados en granate, reemplazando  $\text{Al}^{3+}$ ). Insolubles e inmóviles. Se mantienen sin cambios durante metamorfismo. Pueden proveer información de la historia pre-metamórfica de la roca. En meteorización también se mantienen sin cambios, por lo que pueden ser utilizados para identificar la fuente de las rocas sedimentarias. *Pm* no tiene un isótopo que tenga semivida mayor a 5 años.

## COSMOQUÍMICA

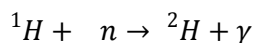
**Abundancias cósmicas:** La materia visible o bariónica, constituida de protones, neutrones y electrones (elementos químicos) es una pequeña porción del universo (~4%). El resto es energía oscura (en la mayor proporción) y materia oscura (subordinada a la anterior). La materia visible está concentrada en estrellas, nubes interestelares, como átomos o iones, u otros tipos más extraños de materia en ambientes de altas densidades (Ej. enanas blancas, estrellas de neutrones). Los elementos más abundantes en el universo son H (~74%), He (~24%, la cantidad más importante se formó en la nucleosíntesis cosmológica), O (~1%), C (~0,5%); Ne, Fe, N, Si, Mg, S (en concentraciones menores a 0,1%). Abundancias de H y He son uniformes en el universo dada su síntesis en el big bang. Elementos más pesados que Li no tienen abundancia cósmica uniforme, varían entre galaxias y dentro de las mismas, no fueron sintetizados en el Big Bang.

**Nucleosíntesis:** Proceso de creación de los elementos.

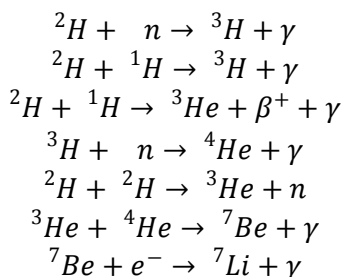
- **Cosmológica:** Inmediatamente después del big bang la temperatura era muy alta para que exista materia. Predominaron  $e^-$ ,  $e^+$ ,  $\nu$ . En  $10^{-6}$  segundos se enfrió a  $10^{11}$  K y la materia empezó a condensar, dándose las reacciones:



Al principio,  $n$  y  ${}^1\text{H}$  existieron en igual número, pero a  $T \sim 10^{10}$  K las reacciones favorecieron a  ${}^1\text{H}$ . Estas reacciones cesaron en 2 segundos, congelando la relación  ${}^1\text{H}/n$  en 6/1. A los 100 segundos del Big Bang, temperatura bajó a  $T \sim 10^9$  K, formándose  ${}^2\text{H}$  (deuterio):



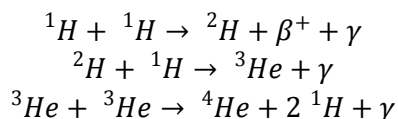
A raíz de esto se dio otra serie de reacciones (formación de He y Li):



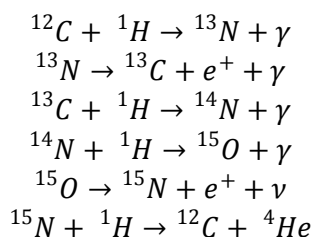
No se formaron elementos más pesados que Li. El proceso se detiene por disminución de temperatura y falta de neutrones libres (fuera del núcleo, su semivida es 10 minutos). A los 20 minutos,  $T \sim 3 \times 10^8$  K y reacciones nucleares ya no fueron posibles. Big Bang creó H, He y Li. 0,7 Ma después,  $T \sim 3000$  K. Suficientemente frío para que electrones se unan al núcleo, formándose átomos.

- **Estelar:** El universo después del big bang era una masa de gas caliente, pero se desarrollaron in-homogeneidades, previstas por la dinámica de fluidos, que fueron

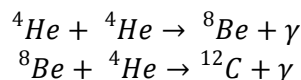
creciendo por atracción y colapso gravitacionales. 0,5 Ga después del big bang se formaron proto-galaxias. Dentro de ellas se dieron procesos similares que dieron origen a las estrellas. En ellas, la energía liberada por las reacciones de fusión en el núcleo crea una tendencia a la expansión térmica, que balancea la tendencia al colapso gravitacional. Las temperaturas superficiales son mucho menores que las del núcleo. La nucleosíntesis estelar empieza cuando, por colapso gravitacional, la densidad de la estrella llega a  $6 \text{ g/cm}^3$ , dándose fusión de hidrógeno:



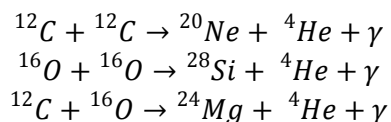
Otra serie de reacciones que produce He se conoce como *ciclo CNO* o ciclo de Bethe, producido en estrellas de segunda generación, de masa mayor a 1,1 masas solares; se da cuando otros procesos en estrellas de primera generación y supernovas produjeron  ${}^{12}\text{C}$ .



Éste actúa como catalizador. No se consume ni se produce.  ${}^{14}\text{N}$  (por velocidad de reacción tiende a concentrarse.  ${}^{12}\text{C}$  se consume más rápido que  ${}^{13}\text{C}$  (incrementa  ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ ). Cuando el H se termina, el interior de la estrella colapsa y la temperatura de la estrella aumenta. Fase gigante roja. En estrellas de masa mayor a 0,8 masas solares,  $T \sim 10^4 \text{ K}$ ,  $\delta \sim 10^4 \text{ g/cm}^3$  (en el núcleo); empieza fusión de helio:

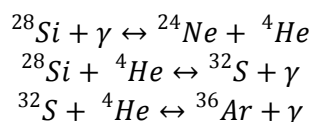


Los choques deben ser casi simultáneos, debido a la semivida de  ${}^8\text{Be}$  ( $T_{1/2} = 10^{-16}$  segundos). Esto requiere elevada densidad. Produce además oxígeno y cantidades menores de neón y magnesio. Una vez que el helio es consumido, las densidades y temperaturas necesarias para continuar las reacciones de fusión solo son conseguidas por las estrellas más grandes, de alta masa (mayor a 11 masas solares). Si la masa es pequeña, la estrella se contrae en una enana blanca. Si la masa es de 4 a 11 masas solares, se inicia fusión de carbono y oxígeno, pero la estrella se destruye al poco tiempo. Si la masa es mayor a 11 masas solares, la evolución se da a paso muy rápido, a  $T \sim 6 \times 10^8 \text{ K}$  y  $\delta \sim 5 \times 10^5 \text{ g/cm}^3$ :

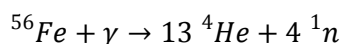


También se generan sodio, aluminio, fósforo, azufre, potasio, en menor medida, por fusión de Ne (etapa de fusión sucesiva). Si la estrella tiene poco oxígeno, se forma una gigante azul. De otra manera, el resultado es un núcleo que consiste en  $^{28}\text{Si}$ . Se dan dos clases de procesos:

- Proceso – “e”:  $T \sim 10^9 \text{ K}$ ,  $\rho \sim 10^7 \text{ g/cm}^3$ . Combustión de silicio. Dura una semana o menos. Se dan una serie de reacciones hasta que  $^{28}\text{Si}$  se convierte en  $^{56}\text{Ni}$ . Luego decae a  $^{56}\text{Fe}$  que es el núcleo más estable. Las reacciones están favorecidas por fotones de alta energía que al ser absorbidos por  $^{28}\text{Si}$ , se superan barreras energéticas entre núcleos, facilitando la fusión:



- Proceso – “s”: Captura lenta de neutrones. Lenta comparada a proceso – “r”. Opera en fase gigante roja. Un núcleo puede capturar un neutrón cada 1000 años.
- **Explosiva**: Hasta la síntesis de  $^{56}\text{Fe}$ , la fusión es exotérmica. Como este es el núclido más estable, las sucesivas reacciones de nucleosíntesis, para núclidos más pesados, no liberan energía, sino que la consumen (son endotérmicas). El balance entre expansión y colapso gravitacional se rompe, el núcleo colapsa hasta un límite de 1,5 masas solares (masa de Chandrasekar). En 0,1 segundos el radio cambia de algunos miles a unos cien kilómetros. Esta compresión genera un efecto rebote que envía una onda de choque, la temperatura resultante compresión genera desintegración de núcleos:



Se dan dos tipos de procesos:

- Procesos – “r”: Los neutrones libres generados por la desintegración de  $^{56}\text{Fe}$  son absorbidos por los núclidos que sobrevivieron la explosión, rápidamente (tan rápido que los núclidos altamente inestables pueden absorber neutrones antes de decaer). Núclidos capturan tantos neutrones que no son estables ni por fracciones de segundos. Se produce decaimiento  $946^-$  a núcleos más estables, capaces de capturar más neutrones. Llega hasta  $A \sim 90$ . Los núcleos pesados fisiónan a elementos más livianos. Produce picos de abundancia en  $N = 50, 82, 126$ . Sr, Zr, Ba, Pb. Dura 1-100 segundos.
- Procesos – “p”: Captura de protones. Produce núclidos livianos (solo posibles de generarse mediante este proceso). Protones debe tener alta energía para vencer repulsión de Coulomb. Por este motivo es menos probable. No se llevan a cabo estos procesos en el interior del núcleo de la estrella; este colapsa hasta que protones y electrones reaccionan para formar neutrones. El núcleo estelar girará más rápido para conservar el

momento angular, convirtiéndose en un pulsar. El colapso no se detiene hasta diámetro igual a cero, donde se genera una singularidad o agujero negro.

- **Interestelar:** Excepto  ${}^7\text{Li}$  producido en big bang, Li, Be y B son inestables a temperaturas de los núcleos estelares y no son producidos en ninguno de los tipos nucleosíntesis descriptos. Se generan por interacción de rayos cósmicos con polvo y gas interestelar en condiciones de alta energía y baja temperatura.

**Evolución estelar:** El diagrama Hertzsprung-Russell relaciona luminosidad vs. temperatura superficial (relación inversa con longitud de onda de la emisión principal: alta temperatura, baja longitud de onda; corresponde a azul, longitud larga corresponde a rojo). Estrellas en fase de combustión de H caen en la llamada secuencia principal. Estrellas en fase de combustión de He se denominan gigantes rojas (muy luminosas, baja temperatura superficial). Estrellas con masa insuficiente para empezar esta fase se denominan enanas blancas (poco luminosas, alta temperatura superficial). La estrella atraviesa como gigante roja fases de combustión de He, C-O (si no tiene suficiente oxígeno se convierte en gigante azul), Ne, Si. Al finalizar la combustión de silicio se genera una supernova en un evento explosivo. El núcleo aumenta su velocidad de giro para conservar el momento angular y se convierte en un pulsar o estrella de neutrones. El colapso gravitacional continúa hasta generar una singularidad o agujero negro. Que una estrella pase por las sucesivas fases de combustión (H, He, C-O, Ne, Si) depende de su masa. Las reacciones requieren cada vez mayor densidad y temperatura en el núcleo. Estas aumentan al acabarse el combustible de fusión, cuando el colapso gravitacional predomina sobre la expansión térmica. Densidad aumenta por colapso, la compresión genera aumento de la temperatura. Estas condiciones son favorables a la siguiente etapa de combustión, las exigencias son cada vez mayores. Solo estrellas masivas (masa mayor a 11 masas solares) llegan a supernovas. Estrellas de masa mayor a 60 masas solares convierten 40% de su masa en elementos pesados. Estrellas de entre 20 y 30 masas solares son las encargadas de producción de elementos pesados a nivel cósmico.

**Meteoritos:** Los meteoritos pueden ser rocosos (litolitos) o ferrosos (sideritos). Los meteoritos rocosos (litolitos) pueden ser condritos o acondritos. Los condritos son meteoritos primitivos, no están diferenciados, aportan datos de la formación del sistema solar. Los acondritos y los sideritos están diferenciados por procesos en los asteroides de los que provienen, aportan información de la formación de los planetas.

- **Condritos:** Evolucionaron en la nebulosa solar, una nube de polvo y gas de la que se formó el sistema solar. Mientras estaban dispersos en la nebulosa solar, fueron agregados para formar meteoritos. Luego se dieron alteración hidrotermal o metamorfismo térmico. Hay tres tipos de condritos: Carbonáceos, Ordinarios, Enstatíticos.
  - **Petrografía:** Cóndrulos, inclusiones refractarias de Ca y Al (CAI), agregados olivínicos ameboidales (AOA), matriz de minerales y material amorfo. Altamente brechados por colisiones. CIs (tipo de condrito carbonáceo) tienen la misma composición que el resto de los condritos, pero no tienen cóndrulos ni CAIs.
  - **Mineralogía:** Los cóndrulos presentan en general olivino (porfírico en matriz vítrea o criptocristalina en los menos metamorfoseados), piroxeno

pobre en calcio (enstatita, hipersteno). Troilita (sulfuro de hierro), kamacita (aleación hierro-níquel), piroxenos ricos en calcio (pigeonita, dióxido), espinelos Mg-Al, cromita, subordinados.

- Carbonáceos: Silicatos hidratados (serpentina, clorita), olivino, dependiendo el tipo.
  - Enstatíticos: Alto Si/(Mg+Fe) en silicatos debido a reducción de hierro. Resulta en enstatita antes que olivino, además de metales, sulfuros. Minerales raros como fosfuros, carburos, oxinitruros de silicio, (por las mismas condiciones reductoras).
  - Ordinarios: Olivino, ortopiroxenos, aleación Fe-Ni.
- Química: Concentración de elementos condensables (todos menos gases nobles, H, C, N, O) de dos veces la del sol, queal representar un 99% de la masa del sistema solar, refleja su composición y la de la nebulosa solar antes de que el sistema solar se forme. Esto tiene un elevado contraste con planetas o sus satélites naturales, cuya composición difiere fuertemente de la del sol. Composición es pobre en no-condensables (o volátiles) porque grandes fracciones permanecieron (particionaron) en la fase gaseosa y no en el meteorito. Litio está deprimido en el sol porque se consume en relaciones nucleares.
- Carbonáceos: Ricos en compuestos de carbono (incluye compuestos orgánicos como aminoácidos). Ricos en H, N, pobres en Si. Son los más oxidados de los tres tipos. Composición es la más similar a la del sol. Parecen ser colecciones de polvo nebuloso que escaparon a los procesos de alta temperatura y fraccionamiento que experimentaron los otros condritos. Composición solar y condritica CI son las mismas (la composición condritica es más precisa que los datos espectrográficos que se tienen del sol). Los CI están enriquecidos en volátiles y empobrecidos en refractarios respecto al resto de los condritos.
  - Enstatíticos: Muy reducidos, todo el hierro presente es metálico. Pueden ser EH (alto hierro) o EL (bajo hierro).
  - Ordinarios: Según contenido de Fe, Ni y el grado de oxidación del hierro, pueden ser: H (Alto hierro, 25-31% FeO, 15-19% Fe<sup>0</sup>), L (Bajo hierro, 20-25% FeO, 4-10% Fe<sup>0</sup>) o LL (20-25% FeO, 1-3% Fe<sup>0</sup>).
- **Acondritos**: Consisten en material condritico diferenciado. Cuando el material condritico es calentado, forma un fundido sulfuro-metálico que al ser más denso que el sólido residual que es principalmente silicatado. Este fundido se va a drenar de la matriz y formará un núcleo en el centro del cuerpo. Al seguir calentando, un fundido silicatado se forma, al cual particionarán incompatibles. Hay dos tipos de acondritos: acondritos primitivos (empobrecidos en metálicos e incompatibles respecto a condritos) y otros acondritos (relaciones súper-condriticas relativas a metales). Estos últimos se dividen en grupos: *HED* (comprende diogenitas pobres en calcio –hipersteno-, eucritas –plagioclasa y piroxeno, son llamados acondritos basálticos- y howarditas -mezcla de anteriores brechada- ricas en calcio), *Angritas* (augitas Ti-Al, subsaturados, nefelinos, empobrecidos en moderadamente volátiles, fusión parcial en condiciones oxidantes seguidas de

diferenciación ígnea), *Aubritas* (muy reducidas, principalmente enstatita, no tienen cóndrulos, empobrecidos en metal y sulfuro).

- Petrografía: Texturas ígneas granulares, brechados. Acondritos primitivos pueden tener cóndrulos relícticos.
  - Mineralogía: Olivino, piroxeno, diamante y grafito en pequeñas cantidades producto de impactos en urelilitas (acondritos primitivos). Para los otros acondritos la mineralogía son piroxenos pobres o ricos en calcio, plagioclasa (eucrita), olivino y plagioclasa (diogenita), piroxenos ricos en calcio y nefelinas para angritas, enstatita en aubritas.
  - Química: Composiciones subcondriticas si son acondritos primitivos y composiciones supercondriticas para los otros condritos en lo respectivo a Mn/Mg, Fe/Mg. Esto, junto a sus texturas granulares y mineralogías (piroxenos, plagioclasas) indican que sufrieron diferenciación magmática.
- **Sideritos**: Núcleos de asteroides o planetesimales. Las tasas de enfriamiento (estimados de texturas y perfiles de difusión) es de decenas de grados por 1 Ma (enfriamiento lento, indica formación en interior de cuerpos con diámetros de pocas decenas a pocos cientos de kilómetros). Tipos: hexaedritas (solo kamacita, Ni < 6%), octaedritas (algo de taenita, Ni > 6%), ataxitas (intercrecimiento de taenita y kamacita, Ni > 14%).
- Petrografía: Texturas de grano fino (alto Ni, kamacita y taenita) a grueso (bajo Ni, solo kamacita), intercrecimientos de grano fino (kamacita y taenita, muy alto Ni).
  - Mineralogía: Aleaciones Fe-Ni con menores cantidades de sulfuros (de Fe-Ni, ej. troilita). Taenita es una aleación Fe-Ni estable a 900°C. A temperatura más baja exsuelve a kamacita (aleación Fe-Ni pobre en Ni). Si el contenido en Ni < 6% todo el metal se convierte en kamacita.
  - Química: Compuestos principalmente por Fe. Ni puede llegar a más de 14%. Ga, Ge, otros siderófilos trazas.

**Clasificación cosmoquímica**: Clasificados de acuerdo a temperaturas de condensación (paso de gaseoso a líquido) del 50% de la masa del elemento considerado a presiones de  $10^{-4}$  atm (Lodders, 2003). A altas presiones, V, Cr, Cs, pueden desarrollar comportamiento siderófilo.

- Refractarios: T > 1400 K. *Litófilos*: Be, Al, Ca, Sc, Ti, V, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, REE, Hf, Ta, Th, U. *Siderófilos*: Mo, Ru, Rh, W, Re, Os, Ir, Pt.
- Transicionales: T ~1350 y ~1250 K. *Litófilos*: Mg, Si, Cr. *Siderófilos*: Fe, Co, Ni, Pd.
- Moderadamente volátiles: T ~1250 y ~800 K. *Litófilos*: Li, B, Na, K, Mn, Rb, Cs. *Siderófilos*: P, Cu, Ga, Ge, As, Ag, Sb, Au.
- Altamente volátiles: T < 800 K. *Litófilos*: F, Cl, Br, I, Zn. *Siderófilos*: Tl, Bi. *Calcófilos*: S, Se, Cd, In, Sn, Te, Hg, Pb. *Atmósfilos*: H, He, C, N, O, Ne, Ar, Kr, Xe.



## **ORIGEN Y COMPOSICIÓN INTERNA DE LA TIERRA**

**Origen de la tierra:** La tierra se formó por condensación y acreción de material nebular en la nebulosa solar.

**Composición global:** En el sistema solar hay tres tipos de planetas: *terrestres* (mercurio, venus, tierra, marte, composición similar a la condritica, pero fuertemente empobrecidos en volátiles), *gigantes gaseosos* (júpiter, saturno, composición similar a la de la del sol, se formaron de un material de la nebulosa que no experimentó fraccionamiento), *planetas helados* (urano, neptuno, empobrecidos en hidrógeno y helio, pero enriquecidos en volátiles respecto a planetas terrestres). La composición global de la tierra es similar a la de los condritos carbonáceos, pero está fuertemente empobrecida en volátiles. Esto se da en parte porque las temperaturas en la nebulosa solar eran demasiado altas para que estos elementos condensen, fraccionando a la fase gaseosa y en parte por los procesos de acreción planetaria. Se compone principalmente de hierro (32,1%), oxígeno (30,1%), silicio (15,1%), magnesio (13,9%), azufre (2,9%), níquel (1,8%), calcio (1,5%), aluminio (1,4%). El 1,2% restante está formado por cantidades menores y trazas de otros elementos.

**Estructura interna:** La tierra, según su composición química y propiedades físicas, puede dividirse en capas de material medianamente homogéneo (corteza, manto, núcleos externo e interno). La existencia de tales capas ha sido determinada indirectamente, mediante medición de velocidades de ondas sísmicas generadas por movimientos tectónicos. Ésta se relaciona con las propiedades intrínsecas del medio sobre el que las ondas se propagan, de manera que al atravesar capas de distinta naturaleza la velocidad cambiará y las ondas serán refractadas en mayor o menor medida, generándose discontinuidades sísmicas:

- Discontinuidad de Mohorovicic: Zona de transición entre corteza y manto. Determinada por un aumento en la velocidad de las ondas *P* y *S* (8 km/s a 13 km/s).
- Discontinuidad de Gutenberg: Zona de transición entre manto y núcleo. Ondas *P* disminuyen bruscamente de velocidad (13 km/s a 7 km/s) y ondas *S* no se propagan.
- Discontinuidad de Wiechert-Lehmann-Jeffrys: Zona de transición entre núcleo externo e interno. Aumento repentino de velocidad de las ondas *P* (10 km/s).

Diversas mediciones se hicieron sobre propagación de ondas elásticas en rocas de composición conocida. Como regla general, la velocidad aumenta en composiciones máficas respecto a félsicas y disminuye en función del aumento del porcentaje en sílice.

**Núcleo:** Representa el 16% en volumen y el 32% en masa de la tierra. Está dividido en un núcleo exterior fluido y un núcleo interior sólido. La alta densidad del núcleo obedece a un cambio en la composición y no a un efecto de compresión. Fe es suficientemente abundante (32,1%), tiene un punto de fusión más bajo que peridotita (explicaría transición sólido-líquido en discontinuidad de Gutenberg) y es conductor (puesto en movimiento puede generar un campo magnético). Ni es un elemento cósmicamente abundante, pero está deprimido en la tierra silicatada (manto antes de la extracción de la corteza), por lo que puede estar concentrado en el núcleo. Cualquier combinación de hierro y níquel produce un núcleo 5 a 10% más denso que el terrestre, por lo que debe contener un elemento o elementos más livianos.

Los elementos propuestos (empobrecidos en tierra silicatada, que puedan formar aleaciones con hierro) son silicio, oxígeno, azufre. El silicio explicaría el empobrecimiento de silicio en el manto relativo a condritos, pero es más probable que se deba a su baja temperatura de condensación (se fraccionó de Mg, Al, Ca, de temperaturas de condensación mayores) que a su concentración en el núcleo. Un núcleo con 11% de azufre concuerda con las propiedades sísmicas observadas, pero esta concentración en el núcleo requiere una concentración de azufre en la tierra de un 65% de la proporción condritica CI, que dada la baja temperatura de condensación del azufre es improbable. A altas presiones, óxido ferroso es miscible en hierro metálico, por lo que el elemento ligero podría ser oxígeno. La tierra está empobrecida en oxígeno respecto a la proporción condritica CI. La posibilidad de que uno u otro existan en el núcleo se estudia a través de pruebas empíricas y coeficientes de distribución. El principal problema con esto es que no se sabe con certeza las condiciones en que se estableció el equilibrio en las fases metal-silicato (manto-núcleo).

La composición de los sideritos puede llegar a ser similar al núcleo, pero se formaron en cuerpos relativamente pequeños, por lo que las condiciones son muy distintas a las predominantes en la formación del núcleo (altas presiones). La presión es uno de los factores de control del fraccionamiento de los elementos, junto a la temperatura, la composición, etc. Los coeficientes de distribución metal-líquido tienden a disminuir cuando la presión aumenta. Fases hierro-potasio-sulfuro encontradas en condritos enstatíticos llevaron a la suposición de que el potasio esté presente en el núcleo y, al ser radiactivo, contribuya con el balance energético en el sostenimiento del campo magnético (250 ppm K contribuiría con casi la mitad de la energía perdida por el núcleo constantemente; el resto lo aportaría el calor latente de cristalización liberado al cristalizar el núcleo interno del externo). El potasio requiere de azufre u oxígeno en el núcleo para particionar al mismo. El galio presente en los sideritos se debe a que los mismos se formaron a baja presión. El coeficiente de distribución metal-silicato para galio es menor a 0,1 a presiones mayores a 20 GPa. No está empobrecido en el manto más allá de lo que responde al carácter volátil; no se concentró en el núcleo (los dos motivos por los que podría estar empobrecido en la tierra silicatada). Por último, los metales nobles están empobrecidos uniformemente en el manto y sus coeficientes de distribución metal-silicato están en el rango  $10^3$ - $10^5$  por lo que es difícil entender la uniformidad de su empobrecimiento. Esto se explica por acreción tardía de material condritico, posterior a la segregación del núcleo (Kimura et al. 1974).

**Manto:** Representa 88% en volumen y 67% en masa de la tierra. Está dividido en manto superior y manto inferior. En la parte superior, hay una capa de bajas velocidades sísmicas (implica baja densidad, alta temperatura) denominada astenósfera. En la parte basal hay una capa que presenta anisotropía en velocidades sísmicas denominada D''. El manto se conoce directamente a través de zonas de exposición en fracturas oceánicas y xenolitos traídos a superficie en erupciones volcánicas e indirectamente a través de métodos geofísicos (ej. velocidades sísmicas). La parte superior del manto debería consistir en una roca con densidad de 3400 kg/cm<sup>3</sup> y velocidades-p sísmicas de 8 km/seg según el modelo PREM (relaciona densidades de soluciones a la ecuación Adams-Williamson y derivadas de mediciones sismográficas al momento de inercia medido por la tasa de precesión del vector de rotación terrestre). Rocas con estas características fueron halladas como xenolitos, compuestos principalmente de silicatos ferro-magnésicos (olivino y piroxenos). Las rocas ultramáficas de esta composición se llaman lherzolitas. Al sufrir fusión parcial dan magmas basálticos. Las discontinuidades sísmicas observadas en el manto pueden ser explicadas por cambios de fase isoquímicos (sin embargo, puede haber algunas heterogeneidades en la composición del manto, ej. capa D'', litosfera subcontinental, astenósfera):

- Superior: En los primeros 200 km el único cambio de fase importante es en la naturaleza aluminosa (plagioclasa-espínela-granate) con el incremento de la presión. La lherzolita granatífera permanece estable hasta los 300 km. A partir de esta profundidad los piroxenos empiezan a reaccionar con el granate formando majorita (cuarta parte del Si en coordinación octaédrica por compresión de átomos de oxígeno), completándose el cambio a 460 km. con un incremento en la densidad de 10%. Entre 400 y 670 km. se da una zona de transición donde las velocidades sísmicas aumentan más rápidamente. A 400 km. ó (14 GPa) olivino- $\alpha$  (normal) pasa a olivino- $\beta$  (wadsleyita) (en intervalo de 9 a 17 km.) con un incremento en densidad del 8%. A 500 km olivino- $\beta$  pasa a olivino- $\gamma$  (ringwoodita) en intervalo de 30 km. implicando un aumento de densidad del 2%. En la zona de transición, el Mg y el Ca en la majorita empiezan a exsolver formando  $\text{CaSiO}_3$  con la estructura de perovskita (Ca-Perovskita) y  $\text{MgSiO}_3$  con la estructura de la ilmenita (Mg-Ilmenita). A 660 km. (24 GPa) se da un aumento repentino en las velocidades sísmicas. Es el límite del manto superior. La discontinuidad obedece a un cambio de fase: Olivino- $\gamma$  pasa a  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$  con estructura de perovskita (Mg-Perovskita) y magnesio-wüstita  $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ . La densidad incrementa en un 11%.
- Inferior: Comprende desde 660 a 2900 km. Obviamente, menos accesible a estudio que el manto superior. Principales referencias se basan en velocidades sísmicas y densidad. Composicionalmente es similar al manto superior (Si, Mg, Fe, con cantidades menores de Ca, Al, Ti) pero se cree que puede estar ligeramente más enriquecido en Fe que el manto superior. Mg-perovskita y magnesio-wüstita siguen siendo las principales fases hasta 2700 km (para un manto “pirolítico” 65-80% Mg-perovskita, 15-30% magnesio-wüstita, 5% Ca-perovskita). Los últimos 200 km del manto, llamados capa D”son una región de propiedades inusuales y muy variables. La densidad incrementa un 1% en la superficie de la capa y las velocidades sísmicas son marcadamente anisótropas. Presiones alrededor de 135 GPa, temperaturas mayores a 3000 K son difíciles de reproducir, pero es posible con celdas de alta presión de diamante (solo a escalas milimétricas) y simulaciones por computadora. Los resultados de estos experimentos muestran que, en las condiciones imperantes, la estructura de Mg-perovskita podría cambiar a una en hojas, que le conferiría el carácter anisótropo observado en las velocidades sísmicas. El límite manto-núcleo representa un cambio profundo (estado de agregación, densidad, composición, fugacidad de oxígeno, velocidades sísmicas, temperatura).

La corteza se extrajo del manto a través de sucesivos procesos de fusión parcial (variación en la concentración de elementos mayores en el manto por este proceso es pequeña, considerando el volumen de la corteza respecto al del manto). La composición del manto antes de la extracción de la corteza se denomina “*manto primitivo*” o tierra silicatada (bulk silicate earth composition). Variaciones en la composición de isótopos radiogénicos en basaltos oceánicos (diferentes isótopos de un elemento son químicamente idénticos y no pueden ser fraccionados por procesos magmáticos) demuestran la existencia de distintos reservorios geoquímicos, fuentes de los magmas generados en las dorsales oceánicas y en las islas volcánicas (“*manto deprimido*” en la base de la litósfera –asténósfera– para MORB, corteza oceánica eclogitizada en zonas de subducción que al ser más densa llega a la base del manto –capa D”– y se calienta ascendiendo adiabáticamente para OIB). La litósfera subcontinental es otro reservorio de composición diferenciada, tanto por extracción de fundidos (empobrecimiento en incompatibles, sugerida por bajo Re/Os), como por metasomatismo de fluidos provenientes de la deshidratación de corteza oceánica subductada (enriquecimiento en incompatibles, sugerida por bajo  $\epsilon_{\text{Nd}}$ ). La litósfera

subcontinental es más heterogénea que el manto suboceánico (astenósfera, manto deprimido). La composición de los xenolitos es harzburgítica, (comparable a peridotita de baja densidad). Velocidades sísmicas en la zona son rápidas (zona fría comparada con el manto).

**Corteza oceánica:** La corteza oceánica es creada por magmatismo en dorsales oceánicas, tiene composición basáltica, es más uniforme, de menor espesor y más nueva (edad promedio 60 Ma.) respecto a la corteza continental. También está menos enriquecida en compatibles, puesto que la fuente de la que heredó su quimismo sufrió sucesivos episodios de fusión parcial.

- Capas: Estudios sísmicos, de casos en que la corteza oceánica está expuesta en la tierra (ofiolitas) y perforaciones muestran que la corteza tiene una estructura en capas:
  - Capa sísmica N°1: No está presente en dorsales meso-oceánicas. Consiste en sedimentos pelágicos.
  - Capa sísmica N°2: Flujos de lava basáltica (800 m. de espesor), diques subyacentes que alimentan estas erupciones (800 m.)
  - Capa sísmica N°3: Gabros formados por magmas basálticos que cristalizaron en el lugar (isótopos, promedio 5 km. de espesor) y cúmulos de minerales que cristalizaron del magma basáltico en cámaras magmáticas corticales (estratificados, promedio 6-7 km-.)

El magma entra en la corteza a 1200°C. Pierde calor por conductividad y sobre todo por circulación de agua oceánica (forma blacksmokers), a raíz de lo cual cristaliza. A juzgar por el espesor de las capas de gabros, casi todo el magma cristaliza en el lugar. A medida que la cristalización procede el magma residual (20-25%) se hace menos denso y asciende al lecho marino. La mitad formará flujos de lava y la mitad se congelará en conductos para formar los complejos de diques.

- Abundancia (elementos mayores): SiO<sub>2</sub> 50,1%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15.7%, CaO 11.8%, MgO 10.3%, ΣFe 8.3%, Na<sub>2</sub>O 2.2%, TiO<sub>2</sub> 1.1%, MnO 0.11%, K<sub>2</sub>O 0.11, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.1%. Controlada por rapidez de la dorsal (relación directa al grado de cristalización fraccionada, que afecta inversamente Mg# que es la proporción de Mg en Mg+Fe<sup>2+</sup>) y temperatura del manto subyacente (a mayor temperatura, se da fusión parcial a mayores presiones -mayor profundidad- y el grado de fusión parcial es mayor, de manera que sodio que es incompatible se verá enriquecido; la concentración de hierro en el fundido depende de presión de fusión, a mayor presión menos hierro en el fundido). Los números Na<sub>8.0</sub> y Fe<sub>8.0</sub> son valores de Na y Fe cuando Mg = 8% (se corrigen así los efectos de la cristalización fraccionada), que mantienen una relación de proporcionalidad inversa entre ellos. Na<sub>8.0</sub> muestra relación inversa con la profundidad cortical (a mayor profundidad cortical menor grado de fusión parcial del manto y menor enriquecimiento en sodio).
- Dorsales oceánicas: La profundidad de las dorsales oceánicas está relacionada a la temperatura del manto subyacente. Mantos más calientes intersectan el solidus a mayor presión, por lo que funden a mayor profundidad, generando mayor grado de fusión parcial, una columna de magma más elevada y la consecuente elevación de la dorsal que se asienta sobre el mismo. Mantos fríos empiezan a fundir a profundidades más someras (intersectan solidus a menores presiones) generando dorsales menos elevadas y menor grado de fusión parcial.

- MORB (Mid-Ocean Ridge Basalt): Generado por cristalización fraccionada de la corteza oceánica. No es representativo de la composición de toda la corteza oceánica (está más enriquecido en incompatibles y deprimido en compatibles que las capas subyacentes). Está menos enriquecido en incompatibles que la corteza continental. Es el que está estimado con mayor precisión (cantidad de muestras mucho mayor en relación a gabros de corteza inferior), tiene una composición muy homogénea a través de las cuencas oceánicas, pero hay ciertas variaciones regionales, relacionadas al grado de cristalización fraccionada (en dorsales más rápidas es mayor y Mg# tiende a bajar) y la temperatura del manto (grado y profundidad de fusión).

**Corteza continental:** Está composicionalmente estratificada (la parte más baja es más rica en Mg, Fe y menos rica en SiO<sub>2</sub> e incompatibles). Los contrastes entre parte superior y parte inferior son más fuertes respecto a la corteza oceánica, pero no tiene una estructura en capas a la manera de la corteza oceánica, resultantes de su creación. Por ende, la definición en capas es más bien arbitraria.

- Capas:
  - Superior: Su composición se estimó de dos formas. La *primera* promediando análisis de muestras en una gran área o mezclando muestras en polvo para formar “composites” de varios tipos de rocas (produce composición similar a la de las granodioritas con una desviación en mayores de 10 a 20%). La *segunda* es utilizar “composites” naturales generados por procesos erosivos, como ser arcillas glaciales, depósitos loésicos o sedimentos comunes. La ventaja de estos últimos es que se los encuentra de todas las edades, pero tienen la desventaja del fraccionamiento generado en la meteorización de las rocas. Arenas, arcillas y soluciones transportados con distintos grados de efectividad y ninguna será representativa de la roca original. Las arcillas glaciares son menos susceptibles al fraccionamiento, pero si presentan por ej. enriquecimiento en minerales mecánica y químicamente estables como circón y cuarzo (están enriquecidas en SiO<sub>2</sub>, Hf, Zr). La lixiviación puede generar pérdidas en Na, Mg, Ca. Las REE se concentran en la fracción arcillosa durante la meteorización, de manera que al formarse esquistos o lutitas con estas arcillas, los patrones REE son representativos de la composición cortical. Esto lo demuestra la similitud entre patrones de distintas lutitas. Recientemente se combinaron datos provenientes de lutitas y de sedimentos glaciales y loésicos para estimar la composición de la corteza superior dando como resultado una composición granodiorítica o tonalítica.
  - Inferior: La composición de la corteza inferior se conoce a través de xenolitos, de perfiles expuestos de corteza media (principalmente rocas metamórficas en facies anfíbolitas y granulitas) y de evidencias geofísicas de dos tipos: sísmicas y de flujo calórico. El flujo calórico es producido por desintegración de K, U, Th (los demás elementos no contribuyen de manera significativa por ser poco abundantes y tener semi-vidas largas). Tanto por sísmica (velocidades sísmicas aumentan en profundidad por

baja compresibilidad de rocas profundas), como por los xenolitos de las zonas inferiores de la corteza (escasos, pero confirman las suposiciones), así como por el flujo calórico (menor flujo calórico en profundidad), la corteza profunda es más máfica, que la superior (mayor contenido de Mg y Fe, menor de SiO<sub>2</sub> e incompatibles como K, U, Th). La composición de la corteza media corresponde a una andesita, que en las condiciones reinantes es una anfibolita. La composición de la corteza inferior es de un basalto toleítico o en terminología metamórfica una granulita máfica. (Rudnick & Gao, 2003).

- Modelo andesítico: Modelo de Taylor (1967) basado en que el vulcanismo asociado a subducciones el principal generador de corteza. Asumió que la corteza en promedio la consistía en andesita de arco de isla, por ende, el promedio de las andesitas de arco de isla fue utilizado para estimar la composición de la corteza. Este modelo fue modificado porque, si bien la corteza post-arqueana era generada por vulcanismo de subducción, la corteza arqueana no lo era, y era composicionalmente diferente. Aun así, se puede concluir en base a investigaciones posteriores que la composición de la corteza global es diorítica (andesítica).
- Diferenciación geoquímica: La anomalía negativa de Eu en la corteza superior (ligeramente positiva en cortezas media e inferior) sugiere que las capas de la corteza se diferenciaron por fusión parcial (Eu es fuertemente retenido por plagioclasa) generando magmas graníticos y un residuo granulítico de composición gabrótica. El hecho de que la corteza profunda sea menos rica en incompatibles también sugiere que procesos magmáticos fueron importantes en la creación de las capas de la corteza. La evolución posterior de la corteza profunda es más compleja y la intrusión de magmas basálticos mantélicos puede ser un motivo de su composición máfica. El gran enriquecimiento en incompatibles de la corteza continental implica que fue originada por fusión parcial del manto, como la corteza oceánica, pero a diferencia de ésta su grado de enriquecimiento en incompatibles es mayor y está empobrecida en Nb y Ta (ilmenita es estable a 2 GPa, por encima del solidus del manto; estos elementos particionan fuertemente a ilmenita) y enriquecida en Pb (en un gráfico  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  magma de arco se superpone a sedimentos marinos; esto junto al hecho de que  $^{10}\text{Be}$  es fuertemente absorbido en arcillas y que no está presente en lavas que no sean de arcos magmáticos confirma el hecho de que el magma en zonas de subducción recibe aportes de los sedimentos subductados).
- Crecimiento y reciclado: El origen de la corteza se estudia a través de edades U-Pb en circones. Los circones son utilizados en geocronología por su resistencia mecánica y química y porque incluyen U en su estructura, pero excluyen Pb (por su radio iónico grande y carga más baja, de manera que las cantidades iniciales de Pb son bajas). El U, comparado a otros radionúclidos tiene semi-vida corta. Produce Pb radiogénico con mayor rapidez, permite datar con mayor precisión. Además, al tener dos isotopos que decaen a diferentes tasas, es posible determinar si el sistema fue perturbado (ej. por metamorfismo) y si así fuese (edades discordantes) de todas maneras se puede datar. Por geocronología de circones (unas 40000 dataciones), se sabe que los continentes se produjeron de manera episódica, relacionada a los ciclos super-continenciales, en distintos pulsos. Solo un 6% de la corteza que sobrevivió tiene más de 2,8 Ga. Luego del mayor pulso en producción de corteza (2,6-2,8 Ga) los pulsos sucesivos fueron menores (Condie

& Aster, 2010). Los magmas creadores de la corteza continental son generados en zonas de subducción, por fusión parcial del manto, de manera que son de naturaleza basáltica y luego se diferencian por cristalización fraccionada en cámaras magmáticas (magmas toleíticos se generan en condiciones someras, calcoalcalinos en condiciones de profundidad). Se produce aporte de desde la litosfera subductada (corteza oceánica más sedimentos) por migración en fluidos acuosos (Pb, Cs, Rb, U, K, Ba, Sr) y fundidos silicatados (Th). A la vez, las condiciones de sobresaturación de agua generadas por la deshidratación de los materiales en subducción deprimen los solidus del manto bajando la temperatura de fusión en centenares de grados para una presión dada. Los fundidos se originan en la cuña mantélica (mantle wedge) que suprayace a la litósfera subductada. Otras formas de acreción cortical continental son las plumas mantélicas y los rifts continentales. La corteza puede destruirse por meteorización y transporte al océano (donde es finalmente subductada al manto), por erosión de subducción (en que la placa subductada remueve material de la base de la placa suprayacente) y por delaminación de la corteza inferior (en la cual la base de la corteza sufre eclogitización, densificándose y hundiéndose en el manto). Se cree que las tasas de crecimiento y reciclado de corteza mantuvieron estables la masa y el volumen de los continentes desde hace 4 Ga. (Armstrong; 1968, 1981)

## GEOQUÍMICA DE ROCAS ÍGNEAS

### **Abundancias y evolución magmática:**

- Mayores: Concentración > 1%. Controlan en gran medida la cristalización de los minerales petrogenéticos en las rocas a partir de fundidos. También controlan propiedades como viscosidad, densidad, etc.
- Menores: Concentración 0,1 a 1%. Comúnmente sustituyen a algunos elementos en los minerales principales (ej. Mn sustituye a Fe o Mg en minerales máficos). Si están en concentraciones suficientemente altas pueden llegar a formar minerales accesorios (ej. concentraciones altas de Zr formarán circón, P formará apatita, Ti formará titanita o rutilo, Fe y Ti formarán ilmenita).
- Trazas: Concentración < 0,1%. No forman fases separadas (concentración demasiado baja), actúan reemplazando elementos en las fases minerales formadas. Concentración y distribución de trazas se emplea para estudiar evolución de los magmas. Funcionan como trazadores en los procesos geoquímicos.

### **Magmas y grado de diferenciación:**

- Magmas primarios: Formados por fusión parcial del manto o en capa D'' (plumas mantélicas). No diferenciados. Cuando hay diferenciación magmática se forma un magma parental y uno derivado.
- Magmas parentales: Magma generado por fusión parcial, que a la vez ha sufrido diferenciación, dando un magma derivado. Ej. Basaltos generados por fusión parcial del manto empobrecido o magmas toleíticos o calco-alcalinos. Estos generan otros magmas por diferenciación magmática como MORB o magmas andesíticos.
- Magmas derivados: Formados por evolución de los magmas parentales (asimilación magmática, cristalización fraccionada, etc.) Ej. Magmas andesíticos.

### **Magmas y ambiente geotectónico:**

- Bordes divergentes: Dorsales oceánicas (MORB, derivado por cristalización fraccionada de fundidos parciales del manto empobrecido).
- Intraplaca: Rift continentales (Alcalinos, subsaturados en sílice, derivados por ligera diferenciación de plumas mantélicas,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > \text{CaO}$ ). Plumas mantélicas (OIB, Hawaii).
- Bordes convergentes: Zonas de subducción (saturados en sílice: toleíticos de emplazamiento somero y  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < \text{CaO}$ ; calco-alcalinos de emplazamiento profundo, más saturación en  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \approx \text{CaO}$ ).

### **Algunos diagramas:**

- Clasificación geoquímica:
  - TAS: Clasifica rocas ígneas en diagrama álcalis vs. sílice (ordenadas y abscisas respectivamente). La roca proyectada caerá en un campo que dará su clasificación. Los óxidos de otros elementos presentan variaciones regulares dentro del espacio de clasificación, tomando un valor porcentual fijo para cualquier óxido, variando álcalis y sílice, dibujan tendencias coherentes con los campos.



- R1-R2: Clasifica rocas ígneas según parámetros R1 (refleja tenor de sílice libre) y R2 (refleja tenor de minerales de cristalización temprana), que están basados en operaciones aritméticas entre proporciones milicatiónicas de elementos mayores (éstas se calculan dividiendo el porcentaje de óxido en el peso molecular del óxido, multiplicando por la cantidad de cationes en el óxido y luego multiplicando por 1000).
- Discriminantes geotectónicos: El discriminante geotectónico de Pearce & Cann (1973) es un diagrama ternario ( $MgO$ ,  $FeO+Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  en vértices izquierdo, superior y derecho respectivamente) con campos definidos para dorsales oceánicas, islas oceánicas, ambiente continental, litosfera subcontinental, orogénico. Litosfera subcontinental admite una buena amplitud de proporciones de Al y Fe, pero  $Mg < 10\%$ . Los campos isla oceánica y dorsal oceánica se dividen por la proporción de Fe, siendo isla oceánica la que admite valores más altos. Algo similar sucede con los campos orogénico y continental, admitiendo continental valores más altos de Fe. Los valores más bajos de Mg están en litosfera subcontinental, luego en orogénico /continental y los más altos en dorsal/isla oceánica.
- Multielementos: Muestran elementos incompatibles (LIL y HSF) ordenados de acuerdo a su incompatibilidad en relación al manto primitivo.
- REE: Muestran tierras raras ordenadas de acuerdo a su peso atómico.
- Diagramas de variación:
  - Harker: Serie de diagramas binarios.  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  vs.  $SiO_2$ . La tendencia es que al aumentar el contenido en sílice los óxidos de hierro, magnesio, calcio bajen y los álcalis (sodio y potasio) aumenten. Aluminio incrementa hasta que se consume en la formación de feldespatos luego tiende a disminuir.
  - Álcalis vs.  $SiO_2$ : Binario. Sirve para distinguir series alcalinas y subalcalinas por grado de saturación en sílice. Alcalinos están subsaturados en sílice respecto a álcalis ( $Na_2O+K_2O$ ). Subalcalinos están saturados en sílice respecto a álcalis.
  - AFM: Ternario (A: álcalis, F:  $FeO+Fe_2O_3$  y M:  $MgO$ , en vértices izquierdo, superior y derecho respectivamente) Permite distinguir series toleíticas y calco-alcalinas. La serie toleítica está enriquecida en hierro en los estadios iniciales de su evolución.

**Índices de diferenciación:** Los índices de diferenciación sirven para distinguir entre las series magmáticas (subalcalinas, alcalinas, peralcalinas). Están basados principalmente en relaciones de contenidos en alúmina, sílice, álcalis y otros óxidos.

- Índice de Peacock: Se determina superponiendo dos diagramas binarios (álcalis vs. sílice y óxido de calcio vs. sílice) y proyectando los valores de las muestras para cada uno de los diagramas, generando dos líneas de tendencia de pendientes opuestas. En el punto de intersección de estas líneas se toma el valor de sílice. Series alcalinas tendrán  $SiO_2 < 51\%$ , calco-alcalinas  $SiO_2 = 56$  a  $61\%$ . Por lo que permite distinguir entre estas series.
- Índice de Shand: Representa la saturación en alúmina. Se determina por la relación entre alúmina y la sumatoria de óxido de calcio más álcalis. Permite distinguir entre rocas peraluminosas (índice mayor a 1), metaluminosas y peralcalinas (índice menor a 1):
  - Peraluminosas:  $Al_2O_3 > CaO + Na_2O + K_2O$ . Corindón en la norma. (biotita, muscovita, cordierita, andalucita, granate, etc.)

- Metaluminosas:  $Al_2O_3 > Na_2O + K_2O$ . Anortita prominente en la norma. (piroxeno, hornblenda, biotita).
- Peralcalinas:  $Al_2O_3 < Na_2O + K_2O$ . Acmita en la norma. (egirina, riebeckita, arfverdsonita).
- Índices QAPB: Cuatro parámetros que se obtienen a partir de operaciones entre las concentraciones en milicaciones de Si, Al, K, Na, Ca, Fe, Mg, Ti. Q refleja el exceso de sílice. A refleja el exceso de alúmina después de consumirse formando feldespatos. P refleja el enriquecimiento en potasio respecto a sodio y calcio (componentes de plagioclasas). B refleja el contenido en minerales ferromagnesianos y óxidos de una roca.

**Geoquímica de trazas:** En cualquier sistema hay muchos más elementos trazas que elementos mayores. Estos representan 99% del sistema en 10 elementos o menos, los 80 elementos restantes son minoritarios o trazas. Al encontrarse en concentraciones muy diluidas obedecen la ley de Henry (su concentración es igual a su actividad). La manera en que los elementos trazas se distribuyen en las fases en los procesos magmáticos se describe a través del coeficiente de distribución; este varía de acuerdo a la temperatura, la presión, la composición. Este es igual a la relación entre la concentración de la especie en el mineral y la concentración de la especie en el fundido:

$$K_i = \frac{X_S}{X_L}$$

En la cristalización fraccionada, si  $K_D < 1$  para una especie, ésta particiona selectivamente al fundido y se denomina incompatible; si  $K_D > 1$  la especie es compatible y particiona selectivamente al sólido (cristal).

El coeficiente de distribución global para una especie en un sistema de varias fases es igual a la sumatoria de los productos de la fracción de la fase en el sistema (puede ser una proporción modal) por el coeficiente de distribución de la especie en esa fase:

$$D = \sum_{i=1}^n X_i \cdot K_i$$

Hipotéticamente, asumiendo que todos los átomos pesan igual, si en una **porción de fundido** de  $10^6$  átomos hay **100 átomos de la especie i**, la concentración de i en el fundido será **100 ppm**. Si se separasen 10% de cristales, la cantidad de átomos contenidos en esa **fracción cristalina** sería de  $10^5$ . Si midiésemos la concentración de átomos de la especie i en **15 átomos**, la concentración de i en la fase cristalina sería 150 ppm. Teniendo en cuenta que la **cantidad inicial** de átomos de i era **100**, los **85 átomos** restantes estarán **aún en el fundido** como la cantidad de **átomos totales inicial** era  $10^6$  quedarán  $9 \times 10^5$  átomos **en el fundido**, por lo cual la concentración en el fundido será 94,44 ppm. El coeficiente de distribución será la relación entre las concentraciones en la fase sólida y en la fase líquida.

$$K_i = \frac{150 \text{ ppm}}{94,44 \text{ ppm}} = 1,59$$

**Elementos inmóviles y rocas alteradas:** Los elementos inmóviles son los que generan enlaces más fuertes en la estructura cristalina. Estos elementos tienen radio pequeño y cargas elevadas (elevado potencial iónico). Se denominan HSFE (High StrengthField Elements):  $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ . En rocas alteradas, estos estarán prácticamente en las proporciones originales de la roca. Iones hexavalentes como  $Mo^{6+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $V^{6+}$  y  $U^{6+}$  forman complejos solubles, no se comportan como HSFE.

**Elementos compatibles e incompatibles:** Están definidos de acuerdo a su fraccionamiento en la fusión parcial de rocas peridotíticas mantélicas, compuestas de olivino, piroxeno, anortita, espinela, granate. Los elementos incompatibles fraccionan al fundido, mientras que los compatibles quedan retenidos en el residuo sólido.

## **ALTERACION HIDROTHERMAL**

**Soluciones hidrotermales:** Compuestas por una fase líquida, una fase gaseosa y elementos metálicos en concentraciones trazas (formando iones complejos). La temperatura de las soluciones varía de 500 a 50°C. Son salinos (fluidos netamente magmáticos pueden tener 50% de NaCl). Circulan por la porosidad de la roca, fracturas existentes o inducidas. Los procesos químicos generados durante la circulación de los fluidos pueden ser disolución e intercambio iónico sobre la mineralogía existente o precipitación de nuevos minerales por cambios en pH, temperatura, presión, etc. La disolución se produce por acidificación de la solución, (por ej. por oxidación de  $\text{SH}_2$  y consecuente formación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) en casos extremos puede dar como resultado una masa porosa de cuarzo residual. Los intercambios iónicos también se conocen como cambio de bases, cationes adsorbidos en la superficie del mineral son reemplazados por cationes en la solución circundante (por ej. intercambio de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  por  $\text{K}^+$  en plagioclasas, dando alteración potásica). Los minerales depositados directamente del fluido hidrotermal son comúnmente cuarzo, calcita, anhidrita y también adularia, piritita, pirrotina, hematita, fluorita, zeolitas, epidota.

Los productos de alteración comunes son:

- Vidrio volcánico, zeolitas, cuarzo, calcita, arcillas.
- Espinelas, leucoxeno, esfena, piritita, pirrotina, hematita.
- Plagioclasas, adularia, mica microcristalina (sericita o illita), arcillas, epidota, cuarzo
- Feldespatos potásicos, adularia, arcillas, cuarzo.

El principal tipo de reacción en la alteración es la hidrólisis donde el mineral reacciona con el  $\text{H}^+$  en solución, generando en consecuencia un cambio en el pH del fluido. Hay minerales que interactúan con la solución manteniendo ciertos rangos de pH; éstos se denominan buffer y son importantes como indicadores de la solubilidad de los metales y su posibilidad de precipitación (en la mayoría de los casos controlados por el pH).

### **Variables:**

- Temperatura: A mayor diferencia de temperatura entre el fluido y la roca, mayor poder de alteración del fluido.
- Composición del fluido: Mientras más ácido, mayor será el poder de alteración del fluido. Mientras más complejantes haya, mayor será el poder de transporte del fluido.
- Permeabilidad de la roca: A menor permeabilidad menor circulación del fluido en la roca y menos poder de alteración. Fluidos hidrotermales pueden producir fracturamiento hidráulico o permeabilidad secundaria por disolución.
- Duración de la interacción fluido/roca: Mientras mayor volumen de fluidos circulen por las rocas (mayor tiempo de interacción), la alteración será más completa.
- Composición de la roca: Relevante solo para grados muy bajos de alteración, dado que distintos minerales tienen distintas susceptibilidades a alteración, pero en alteraciones intensas la mineralogía resultante es esencialmente independiente del tipo de roca original.
- Presión: Efecto indirecto, controla procesos secundarios como la profundidad de ebullición de fluidos, fracturamiento hidráulico (generación de brechas hidrotermales) y erupción o explosiones hidrotermales.

**Alteración hidrotermal:** La alteración hidrotermal es la respuesta mineralógica, textural y química de la roca al cambio en el pH y la temperatura generado por la circulación de fluidos hidrotermales en la roca. El intercambio químico entre fluidos y roca es una reacción irreversible en la que ciertos componentes son extraídos de y otros son incorporados en la roca de caja. Los fluidos escapan del sistema tras circular a través del mismo, a excepción de posibles inclusiones fluidas en los minerales precipitados. Meyer y Hemley (1967) clasificaron los tipos de alteración hidrotermal como sigue:

- Propilítica: Presencia de epidota y/o clorita.  $H_2O$ ,  $CO_2$  y  $S^{2-}$  pueden agregarse a la roca. Comúnmente se presentan también albita, calcita y pirita. Grado bajo de hidrólisis, posición en zonas alteradas tiende a ser marginal.
- Argílica intermedia: Caolinita, montmorillonita, esmectita o arcillas amorfas reemplazando a plagioclasas. Feldespato potásico fresco o alterado. Puede haber sericita. Significativa lixiviación de Ca, Na y Mg. Grado más alto de hidrólisis relativo a propilítica.
- Sericítica o cuarzo-sericítica: Tanto plagioclasas como feldespatos potásicos son transformados a sericita y cuarzo, con cantidades menores de caolinita. Normalmente minerales máficos también están completamente destruidos.
- Argílica avanzada: Gran parte de los minerales de las rocas son transformados a dickita, caolinita, pirofilita, diáspora, alunita y cuarzo. Ataque hidrolítico extremo en el que incluso se rompen los fuertes enlaces del aluminio en los silicatos originando sulfato de aluminio (alunita) y óxidos de aluminio (diáspora). En casos extremos la roca puede ser transformada en una masa de sílice residual.
- Potásica: Alteración de plagioclasas y minerales máficos a feldespato potásico y/o biotita. Intercambio catiónico, adición de potasio a las rocas. No implica hidrólisis, ocurre a pH neutro o alcalino y temperaturas en el rango 350-550°C. En núcleo de zonas alteradas, ligada al emplazamiento de plutones intrusivos (tardío magmática).
- Sódico-cálcica (Carten, 1986): Caracterizada por asociación actinolita, albita-oligoclasa-andesina, epidota, escapolita, magnetita, clorita, cuarzo. Ocurre en forma simultánea con potásica en zonas más altas o más marginales.

Colbert y Leach (1998) agrupan asociaciones minerales de acuerdo a rangos de pH y temperatura. Otro tipo de alteraciones son *tipo skarn* (carbonatos cálcicos se transforman en calcosilicatos - granate tipo grosularia o andradita, wollastonita, epidota, diópsido, actinolita; carbonatos magnesianos en silicatos magnesianos - forsterita, serpentina, talco, tremolita, clorita) y *tipo greissen* (asociación muscovita, feldespato, cuarzo, topacio, turmalina; ocurre en cúpulas de batolitos graníticos por acumulación de volátiles del magma o producto de la deshidratación de la roca de caja). La *diferencia entre metamorfismo de contacto y alteración hidrotermal* es que en metamorfismo de contacto los cambios son fundamentalmente debido a temperatura (isoquímico); dependiendo del protolito se forman corneanas, cuarcitas, mármoles (pelitas, areniscas y calizas respectivamente).

**Transporte de metales:** Los metales son insolubles como iones simples, por lo que son transportados como complejos. La estabilidad de los complejos está controlada por temperatura, presión, concentración de ligantes, pH, fuerza iónica. La precipitación resulta de la disociación de los complejos metálicos, por enfriamiento (temperatura afecta producto de solubilidad y constantes de disociación de complejos), por aumento en  $S^{2-}_{(aq)}$  (adición simple de  $SH_2$  o reducción de especies oxidadas  $SO_4^{2-}$  o  $HSO_4^-$ ), cambio en pH de la solución (reacciones de hidrólisis generan cambios en pH del fluido), aumento de la concentración de metales, descenso de la concentración

de ligantes (puede darse por dilución o condensación de fase gaseosa). Los efectos de la temperatura son más importantes que los de la presión en la estabilidad de los complejos.

El agua es un excelente solvente, sobre todo a alta temperatura y presión. Las solubilidades son dependientes de los enlaces entre especies soluto y agua. Al subir la temperatura el agua líquida se expande como consecuencia del debilitamiento progresivo del enlace de hidrógeno con separación de la distancia de enlace y crecimiento del ángulo H-O-H, produce aumento de entropía con orientación cada vez más aleatoria de las moléculas de agua. La presión tiene un efecto opuesto al de la temperatura, comprimiendo la estructura del agua. Las propiedades dieléctricas del agua también cambian con temperaturas y presión e indirectamente revelan cambios significativos en la estructura del agua. Al subir la temperatura, la viscosidad del agua decrece, indicando una movilidad molecular creciente. Esto trae por efecto una baja en la constante dieléctrica. Cuando la constante dieléctrica es alta el agua tiende a formar cubiertas sobre iones solutos, pero a temperaturas altas (constante dieléctrica baja) esta propiedad se pierde, permitiendo la unión de aniones y cationes solutos en pares iónicos, mejorando la generación y estabilidad de complejos. La capacidad de ionización propia del agua también cambia en respuesta a cambio de presión y temperatura en la medida en que la molécula de agua se disocia en  $H^+$  y  $OH^-$ . La constante de ionización desde 25°C a 300°C varía en varios órdenes de magnitud. Esto hace que el pH neutro ( $pH = 7$  para 25°C) cambie a  $pH = 5,7$  para 300°C, con importantes implicancias en la hidrólisis de cationes metálicos y la formación de complejos hidróxidos cuya estabilidad se extiende a valores de pH más bajos. Los aumentos de presión tienen un efecto similar. En resumen, cuando el agua es calentada ya sea isobáricamente o a lo largo de la curva de equilibrio vapor-agua, se expande su estructura, su densidad disminuye, su viscosidad baja rápidamente con un consecuente aumento de la movilidad molecular y un aumento en la conductancia. Esto favorece la formación de cúmulos moleculares como los complejos.

Tanto metales como ligantes se clasifican en clase a y clase b. Los metales clase a son captores de electrones que los clase b, así como los ligantes clase a son más donadores de electrones que los clase b. Los metales clase a forman complejos más estables, y los forman preferentemente con ligantes clase a. Donantes y captores clase a están caracterizados por alta razón carga/radio. Esta clasificación es dependiente del ambiente y la temperatura, y se basa en el agua como solvente a temperaturas menores o iguales a 100°C. A temperaturas más elevadas, cambios en la estructura del agua dan lugar a un descenso de la constante dieléctrica. Mientras más baja dicha constante, más fuertes serán las interacciones electrostáticas entre metales y ligantes. Este enfoque, es posible predecir cuales complejos serán los de mayor relevancia en el transporte hidrotermal de metales, tomando en cuenta también la disponibilidad de los ligantes en el fluido hidrotermal.

| Metales clase a (fuertes)                                                                                                             | Intermedio                                                                            | Metales clase b (débiles)                                                                         |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $H^+$ , $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ ,<br>$Be^{3+}$ , $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Sr^{2+}$<br>$Al^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $La^{3+}$ . | Metales de transición<br>divalentes incluyendo<br>$Zn^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Bi^{3+}$ . | $Cu^+$ , $Ag^+$ , $Au^+$ , $Au^{3+}$<br>$Hg^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Sn^{2+}$<br>$Tl^+$ , $Tl^{3+}$ . |

Clasificación de metales según teoría donante-captor de electrones de ácidos y bases de Lewis.

| Ligantes clase a (fuertes)                                                                                                                         | Intermedio      | Ligantes clase b (débiles)                         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------------------------------|
| $F^-$ , $OH^-$ , $NH_3$ , $NO_3^-$ , $H_3SiO_4^-$<br>$HCO_3^-$ , $HSO_3^-$ , $CH_3COO^-$<br>$CO_3^{2-}$ , $HPO_4^{2-}$ , $SO_4^{2-}$ , $PO_4^{3-}$ | $Cl^-$ , $Br^-$ | $I^-$ , $HS^-$ , $S_2O_3^{2-}$<br>$SCN^-$ , $CN^-$ |

Clasificación de ligantes según teoría donante-captor de electrones de ácidos y bases de Lewis.

Los ligantes más importantes en fluidos hidrotermales son  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (Seward & Barnes, 1997). En el caso del  $\text{Cl}^-$ , si bien existen complejos que son más estables como por ejemplo  $\text{As}_3\text{S}_6^{3-}$ , el  $\text{Cl}^-$  es más abundante y por lo tanto, mayor formador de complejos. A altas temperaturas y presiones, los compuestos tienden a estar asociados, no disociados. Así, ácidos fuertes como HCl tenderán a ser débiles,  $\text{SO}_4^{2-}$  tenderá a la forma  $\text{HSO}_4^-$ . Ácidos como  $\text{H}_2\text{CO}_3$  o  $\text{SH}_2$  como componentes son altamente volátiles y su química acuosa es sensible a separaciones de fase o ebullición; esto les permite migrar con facilidad. Ligantes reducidos como  $\text{HS}^-$  y polisulfuros tipo  $\text{S}_x^{2-}$  son fundamentales en el transporte hidrotermal de elementos como oro, plata, mercurio, cobre, astato, antimonio.

**Isoconas:** Permiten contrastar químicamente la roca fresca y la alterada, para darnos una idea del tipo de alteración que sufrió, y los elementos en que se enriqueció u empobreció. La isocona se trazará de acuerdo a dos o más puntos donde la concentración de roca alterada y fresca (valores de roca fresca ordenados de menor a mayor) sean iguales. Hacia arriba de la línea la roca alterada estará enriquecida, hacia abajo estará empobrecida (teniendo en cuenta que en ordenadas se representan valores de roca alterada y en abscisas de roca fresca).

## GEOQUÍMICA DE METAMORFITAS

**Paragénesis:** Asociación de minerales generados en las mismas condiciones.

**Facies metamórficas:** Las facies metamórficas (Eskola, 1920) y sus asociaciones minerales diagnósticas *están definidas para metabasitas*. Las asociaciones diagnósticas para otros protolitos serán diferentes para una misma facies:

- Zeolitas: Metapelitas tendrán clorita, metabasitas laumontita.
- Prehnita-Pumpellyita: Metapelitas tendrán clorita, metabasitas prehnita+pumpellyita o cualquiera de las dos zeolitas con actinolita.
- Esquistos verdes: Metapelitas tendrán biotita, metapelitas con cuarzo cloritoide, metabasitas actinolita+clorita+epidota+albita, protolitos calcosilicatados talco+flogopita.
- Anfibolitas: Metapelitas tendrán granate o estaurolita (anfibolitas con epidota), cianita o sillimanita; metapelitas con cuarzo estaurolita, metabasitas hornblenda+plagioclasa, protolitos calcosilicatados darán tremolita+actinolita+epidota+zoisita (anfibolitas con epidota), diópsido+grosularia+escapolita.
- Granulitas: Metapelitas tendrán feldespato potásico, metapelitas con cuarzo sillimanita+feldespato potásico, sin estaurolita ni muscovita; metabasitas piroxenos+plagioclasa, protolitos calcosilicatados darán forsterita.
- Esquistos azules: Metapelitas con cuarzo tendrán glaucofana sin biotita; metabasitas glaucofana, lawsonita, jadeíta, aragonito.
- Eclogitas: Metabasitas tendrán onfacita+granate, sin plagioclasa.

Es importante reconocer que para las facies esquistos azules y eclogitas casi siempre el protolito será una roca básica puesto que estas condiciones de altas presiones y baja temperatura (esquistos azules) o altas presiones y temperaturas (eclogitas) se dan en la corteza oceánica (roca básica) subductada en zonas en márgenes convergentes. La corteza está fría y la cizalla genera presiones elevadas, sumada a la presión litostática.

Otro hecho importante es que los **minerales índices**(Barrow, 1912): clorita, biotita, granate, estaurolita, cianita, sillimanita; *están definidos para metapelitas*.

### **Relación mayores, trazas y mineralogía:**

- Elementos mayores:
  - Silicio (cuarcitas, sílexitas) dará cuarzo.
  - Magnesio (peridotitas, piroxenitas, etc.) dará flogopita, talco, serpentina, forsterita, enstatita, magnesita, cordierita, brucita.
  - Calcio, dióxido de carbono, magnesio (calizas, dolomías) darán calcita, dolomita.
  - Aluminio y potasio (lutitas) darán corindón, cloritoide, andalucita, cianita, sillimanita, granate, estaurolita, micas.
  - Calcio y silicio (lutitas con carbonatos) darán anortita-andesina, grosularia, andradita, vesuvianita, diópsido, hedembergita, esfena, wollastonita, tremolita-actinolita.



- Magnesio, hierro y calcio (basaltos, gabros, margas dolomíticas) darán epidota, esfena, calcita, dolomita, hornblenda, actinolita, plagioclasas, prenhita, pumpellyita, augita, diópsido, onfacita, granate, serpentina, talco.
- Elementos trazas: Los elementos HSF (Zr, Hf, Nb, Ta), al igual que las REE, son inmóviles durante el metamorfismo y dan información de la historia pre-metamórfica de la roca.

**Metamorfismo de muy bajo grado:** Facies zeolitas o prenhita-pumpellyita se dan en rocas volcánicas, volcanoclásticas o pelíticas (alto contenido amorfo o vítreo) que tienen componentes inestables y frecuentemente hidratados. Presiones menores a 5 Kbar, temperaturas inferiores a 380°C (temperatura de descomposición de pumpellyita). Profundidades someras. En márgenes divergentes se darán facies zeolitas en basaltos someros sepultados por sedimentos y cercanos al cuerpo intrusivo, pero en posiciones marginales respecto a la influencia térmica. En márgenes convergentes se darán facies zeolitas en zonas someras de la corteza continental y en el prisma acrecionario de sedimentos en torno a la zona de falla; las facies prenhita-pumpellyita se darán en sectores más marginales en relación a la zona de subducción, sobre basaltos oceánicos. Esto se debe a la depresión de las isothermas en la zona de subducción por la baja temperatura de la litosfera que subduce (facies prenhita-pumpellyita requiere mayores temperaturas).

#### **Algunos diagramas:**

- Herron (1988): Diagrama de clasificación geoquímica basado en los logaritmos de las relaciones  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (ordenadas y abscisas, respectivamente). El contenido de aluminio aumenta hacia la izquierda y el contenido de potasio aumenta hacia abajo.
- Roser y Korsch (1986): Basados en funciones discriminantes permiten distinguir la composición de la fuente (sedimentaria cuarzosa, ígnea félsica, ígnea intermedia, ígnea máfica) o el ambiente tectónico (margen continental activo, pasivo; arco de islas oceánico, continental) en areniscas y pelitas.
- Bathia (1983): Basados en contenido de La, Th, Sc, Zr, permiten distinguir ambiente tectónico (margen continental activo, pasivo; arco de islas oceánico, continental) en areniscas, definiendo campos dentro del diagrama.
- Taylor & McLennan (1985): Utiliza las relaciones La/Yb (normalizada a condrito) y Eu/Eu\* (Eu absoluta dividida en anomalía de Eu). La anomalía de europio se calcula de la relación entre Eu y la raíz cuadrada del producto de Sm y Gd, todos normalizados a condrito.

## **GEOQUÍMICA DE SEDIMENTITAS**

**Composición química y mineralógica:** El proceso de meteorización genera tres fracciones, una arenosa consistente en minerales resistentes como cuarzo, circón, rutilo, etc. otra arcillosa (arcillas cristalinas y amorfas, principalmente silicatos calco-sódicos hidratados y sílice coloidal) y una última que consiste en una solución con iones en disueltos. En general, se reflejará en el quimismo la movilidad de los óxidos, siendo los más resistentes concentrados, como los de titanio, aluminio y hierro férrico.

**Ciclo geoquímico sedimentario:** En el ciclo geoquímico sedimentario, las rocas sedimentarias se crean a través de la descomposición de las rocas cristalinas en superficie. El resultado son diferentes fracciones granulométricas (transportadas con distintos grados de efectividad) y soluciones con iones disueltos. Estas soluciones pasan al ciclo del agua, pudiendo llegar a otros ríos o mares, donde los iones pasarán a formar parte de la composición del agua. El agua de los océanos tiene un importante rol en el metamorfismo de la corteza oceánica cerca de las dorsales y en cierta manera transfiere su quimismo a los basaltos oceánicos. Los sedimentos depositados son sometidos a enterramiento, diagénesis, metamorfismo. Otros sedimentos son transportados hasta los océanos y en zonas de subducción subducirán junto a la corteza oceánica, sufriendo fusión y retornando a las rocas magmáticas.

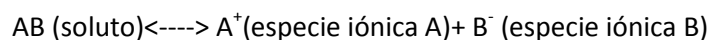
### **Variables:**

- Composición de rocas meteorizadas: Minerales formados en profundidad están en desequilibrio termodinámico respecto a condiciones superficiales. Mientras disimiles las condiciones de formación respecto a las superficiales, el mineral es más inestable y susceptible de meteorización (serie de Goldich es inversa a la serie de Bowen).
- Características de rocas meteorizadas: Porosidad, permeabilidad, fracturas, estratificación se relacionan a la circulación de agua a través de la masa de roca.
- Clima: Condiciones climáticas extremas son favorables para procesos de desintegración física. Climas cálidos favorecen meteorización química (temperatura y precipitación elevadas). La constante de equilibrio y el producto de solubilidad dependen de la temperatura. El agua moviliza iones en solución.
- pH: Condiciones de acidez o alcalinidad del medio darán procesos de disolución y precipitación diferenciales.
- Topografía: Las zonas de relieve moderado son las más susceptibles de sufrir meteorización química. La posición en barlovento o sotavento puede controlar la cantidad de agua recibida. La altura controla la temperatura.
- Duración: Tiempo en que operan los procesos, frecuencia con la que se dan los procesos de meteorización.

**Potencial iónico:** Relación carga a radio. A mayor potencial iónico los iones son más inmóviles durante meteorización.

**Equilibrios de solubilidad:** Para una reacción de disolución de un soluto en agua se debe plantear una constante de equilibrio que involucra concentraciones de reactivos (agua, soluto) y productos (especies iónicas producto de la disociación del soluto). La constante de equilibrio se ve modificada por las condiciones del medio, en especial por la temperatura. Las concentraciones pueden ser bajas, dando origen a una solución diluida de comportamiento ideal; o altas, dando

origen a soluciones concentradas, reales. En estas últimas, en el planteo de la constante se emplean actividades antes que concentraciones (para soluciones ideales actividad es igual a concentración). La actividad es igual a la concentración de la especie por un coeficiente de actividad. Hay varios métodos para el cálculo del coeficiente de actividad, uno de ellos es mediante la Ley Debye-Hückel. En esta ecuación el logaritmo del coeficiente de actividad depende de A y B (que a su vez dependen de la constante dieléctrica, la densidad y la temperatura), de la carga de la especie, del tamaño de la especie, de la fuerza iónica. La fuerza iónica a su vez depende de la masa activa (implica todas las especies intervinientes) y la carga.



$$K = \frac{a_{A^+} + a_{B^-}}{a_{AB}}$$

$$K = \frac{(\gamma_{A^+} \cdot c_{A^+}) + (\gamma_{B^-} \cdot c_{B^-})}{(\gamma_{AB} \cdot c_{AB})}$$

$$\log \gamma_i = \frac{-AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + Bc_i \sqrt{I}} + d_i I$$

$$I = 1/2 \sum m_i Z_i^2$$

Donde K es la constante de equilibrio,  $a_i$  la actividad iónica de la especie i,  $\gamma_i$  el coeficiente de actividad de la especie i,  $Z_i$  la carga de la especie i,  $I$  la fuerza iónica (que involucra todas las especies presentes),  $d_i$  un valor que refleja el efecto de la disminución de concentración de disolvente. Los líquidos se excluyen del planteo de la constante de equilibrio porque su actividad es por definición igual a 1 (al ser un producto, no modifican en nada la ecuación). Siempre la ecuación es productos sobre reactivos, en el sentido analizado.

**Diagramas pH-Eh:** El pH es función de la concentración de iones hidrogeno en la solución. Para el agua neutra, la concentración de iones hidrogeno y aniones oxhidrilo es la misma. Si se plantea la constante de disociación del agua:

$$K_{H_2O} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{H_2O}$$

$$K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$a_{H_2O} = 1$$

$$K_{H_2O} = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$$

$$K_{H_2O} = 10^{-14} = 10^{-7} \cdot 10^{-7}$$

(para medio neutro  $a_{H^+} = a_{OH^-}$ )

$$pH = -\log(a_{H^+})$$

Un aumento en la concentración de protones o iones hidrogeno ( $10^{-2} > 10^{-7}$ ) significará una disminución del pH y un aumento de la acidez del medio. En la naturaleza, los valores normales

están entre 4 y 9 (hay casos extremos en soluciones hidrotermales muy ácidas con  $\text{pH} < 0$  que son rápidamente neutralizadas con la roca circundante y soluciones muy básicas con  $\text{pH} \sim 12$  en salinas o salares). Aguas típicas tienen  $\text{pH}$  de 5 a 6.

El potencial de óxido reducción es la energía necesaria para pasar de un estado de oxidación a otro. Si el cambio de estado de oxidación implica pérdida de electrones la carga aumenta y el proceso es de oxidación. Si en cambio implica ganancia de electrones, la carga disminuye y el proceso se denomina reducción. Se calcula a través de la ecuación de Nernst.

$$Eh = E^\circ + \left( \frac{0,059}{n} \right) \cdot \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

El potencial redox de una reacción determinada es igual al potencial redox en condiciones standard de temperatura y presión ( $E^\circ$ ) más el producto entre dos términos: la relación entre un algoritmo y la cantidad de electrones implicados en la reacción ( $0,059/n$ ) y el logaritmo de la relación de la actividad de las especies oxidadas ( $a_{Ox}$ ) y las especies reducidas ( $a_{Red}$ ) elevadas a sus coeficientes estequiométricos. En aguas superficiales, el límite superior del potencial redox está dado por dos reacciones controladas por el  $\text{pH}$ , disociación de  $\text{H}_2\text{O}$  (extremo superior, disociación del  $\text{H}_2\text{O}$ ) y disociación de  $\text{H}_2$  (extremo inferior, disociación de  $\text{H}_2$ ); dando valores entre -0,4 y 1.

El diagrama Eh-pH o diagrama de Pourbaix, es un diagrama de campos de estabilidad de especies en soluciones electroquímicas acuosas. Ej. el diagrama de Pourbaix para el hierro predice que en todo el rango de  $\text{pH}$  a bajos potenciales redox la especie estable será  $\text{Fe}^0$  o hierro metálico. A  $\text{pH} < 7$  y entre  $Eh = -0,4$  y  $Eh = 0,8$  la especie estable será  $\text{Fe}^{2+}$ . A mayores  $Eh$  (0,8 a 1,6) y  $\text{pH} < 4$  se dará  $\text{Fe}^{3+}$ . Hidróxidos ferrosos, óxidos férricos y sus formas hidratadas se darán a  $\text{pH} > 8$  y  $Eh$  entre -0,4 y 0,8. A valores de  $Eh$  altos ( $Eh > 1,6$ ) y en un alto rango de  $\text{pH}$  se dará el complejo  $\text{FeO}_4^{2-}$  como forma estable.

**Coloides:** Los coloides son partículas capaces de formar suspensiones coloidales compuestas de una fase dispersante homogénea y una fase dispersa de partículas más grandes respecto a moléculas y iones de fase dispersante. Tienen elevada superficie específica (superficie expuesta por unidad de masa, guarda relación inversa respecto al tamaño de la partícula) y están cargadas eléctricamente (cargas permanentes debido a sustituciones iónicas heterovalentes y cargas variables dependientes de  $\text{pH}$  por disociación de radicales libres en la superficie de la partícula, aristas, bordes), que le confieren capacidad sorcitiva (de adsorción molecular, iónica). Ej. arcillas (tamaño de partícula inferior a  $2 \mu\text{m}$ ), humus.

**Meteorización química:** Estrechamente relacionada al clima. Procesos de descomposición en climas tropicales son más intensos que en clima templado.

- **Mecanismos:**

- **Carbonación:** Presencia de abundante  $\text{CO}_2$  disuelto en agua genera ácido carbónico, que aumenta la acidez del medio, generando disolución de minerales (ej. carbonatos).
- **Oxidación:** Implica pérdida de electrones del componente metálico en el mineral original debilitando su estructura y reaccionando hacia una forma más estable (ej. formación de goethita a expensas de pirita o formación de hematita a expensas de hipersteno, por oxidación de hierro).

- Hidratación: Se incorpora agua a un nuevo mineral a través de una reacción química, produciéndose incremento de volumen (ej. anhidrita hidrata a yeso).
- Hidrólisis: Reacción química entre minerales y el agua (iones  $H^+$ ,  $OH^-$ ). Es el proceso más efectivo de alteración de minerales aluminosilicatados (ej. hidrólisis de feldespato potásico genera caolinita).
- **Cambios químicos:**
  - Disminución en  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ .
  - Aumento en  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ .
  - Orden de eliminación de óxidos:  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $Fe_2O_3$  (último par de óxidos son llamados resistatos).

**Susceptibilidad mineralógica:** La serie de Goldich (1938) de estabilidad de los minerales frente a la meteorización es inversa respecto al orden de cristalización de los minerales en la serie de Bowen (cuarzo > muscovita > feldespato potásico > biotita > anfíboles > piroxenos > olivino; plagioclasas ricas en sodio están en los campos de estabilidad de biotita, mientras que ricas en calcio están en el campo del olivino). La serie de Sidowski (1949) los ordena como sigue: circón > rutilo > turmalina > estauroлита > cianita > anfíbol > granate > piroxeno > olivino.

El concepto de madurez se relaciona directamente con la estabilidad de los minerales, se llaman materiales sedimentarios maduros a los que por su relación entre componentes móviles e inmóviles en el proceso de meteorización están empobrecidos en móviles. El concepto de madurez se describe a través de los índices de meteorización, por ejemplo:

Nesbitt & Young (1982), Chemical Alteration Index:  $CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + K_2O + Na_2O + CaO)] \times 100$ . Las relaciones de madurez/inmadurez en este índice son bastante más simples, en tanto el valor obtenido varía en una relación de porcentaje (0-100%).

**Clasificación geoquímica:** El diagrama de Herron (1988) permite clasificar rocas sedimentarias y esquistos de acuerdo a su relación  $Fe_2O_3/K_2O$  (ordenadas) y  $SiO_2/Al_2O_3$  (abscisas), definiendo campos de esquistos y areniscas ferrosas hacia arriba en el diagrama y de esquistos, grauvacas, arcosas, sub-arcosas, litoarenitas, sub-litoarenitas, cuarzo arenitas en orden de incremento en  $SiO_2$  en relación a aluminio.

**Diagramas de área fuente:** Los diagramas de área fuente en geoquímica sedimentaria utilizan elementos inmóviles como Th, La, Sc, Zr para determinar la procedencia de los sedimentos. Las REE en general tienen baja movilidad durante meteorización, transporte, diagénesis, metamorfismo. Las relaciones de los elementos compatibles e incompatibles son útiles para diferenciar entre componentes fuente félsicos o máficos. Así las rocas básicas tienen relaciones LREE/HREE bajas y anomalías de europio inexistentes, mientras que las rocas silíceas contienen altas relaciones LREE/HREE y anomalías europio negativas. Así, los patrones de REE de las rocas fuente se preservarán en las rocas sedimentarias. Los elementos inmóviles La, Th son más abundantes en rocas félsicas que en rocas básicas, mientras que Sc, Co, Cr están más concentrados en rocas básicas que en félsicas.

## ISOTOPOS

**Isotopos:** Átomos de un mismo elemento químico que tienen igual número atómico (número de protones) pero distinto número másico (protones más neutrones). La mayoría de los elementos tienen isotopos. Solo 21 elementos (Ej. Be, Na) no poseen isotopos naturales. El estaño tiene 10 isotopos.

**Radiactividad:** Fenómeno físico por el cual los núcleos de algunos elementos químicos emiten radiaciones electromagnéticas ( $\gamma$ ,  $x$ ) o corpusculares ( $\alpha$ ,  $\beta^-$ ,  $\beta^+$ ,  $^1_0p$ ). Ocurre en isotopos inestables, que decaen espontáneamente a otros más estables.

**Estabilidad de los núclidos:** Una medida de estabilidad de los núclidos es la energía de enlace por nucleón ( $\Delta E/A$ ). La energía de enlace es el resultado de aplicar la ecuación de la relatividad de Einstein a la diferencia entre las masas real y teórica de un átomo, representa la energía liberada al unirse los nucleones en el núclido. El número total de nucleones es la cantidad de protones más la de neutrones. El mayor valor de energía de enlace por nucleón lo tiene  $^{56}_{26}\text{Fe}$ , que es el núclido más estable. Los elementos de número másico cercanos al mismo son los más estables, como se puede apreciar en un gráfico que en ordenadas tenga valores de  $\Delta E/A$  y en abscisas valores de número másico crecientes. Por encima de  $Z > 83$  no hay núclidos estables. Tienden a transformarse en núclidos más estables mediante decaimiento radiactivo.

**Isotopos radiogénicos:** Generados por decaimiento de isotopos radiactivos. Diferentes isotopos de un elemento (estables o radiogénicos) son químicamente idénticos en procesos magmáticos y no pueden ser fraccionados por estos.

- **Mecanismos:** El decaimiento radiactivo depende de la naturaleza y energía del núcleo, no de influencias externas como temperatura, presión, etc. La constante de decaimiento radiactivo es la probabilidad de decaimiento en un intervalo de tiempo.
  - Decaimiento  $\alpha$ : Emisión de núcleos de helio. Una barrera energética alta debe superarse para este tipo de decaimiento. Núclido resultante puede quedar en estado excitado y decaer tipo  $\gamma$ .
  - Decaimiento  $\beta^-$ : Emisión de electrones o positrones (electrones con carga positiva).  $^{12}_5\text{B}$  (isotopo de B con dos neutrones de más respecto a B) decaerá a  $^{12}_6\text{C}$  convirtiendo un neutrón en un protón y un electrón (partícula  $\beta^-$ , que será emitida).  $^{12}_7\text{N}$  (isotopo de N con dos neutrones de menos respecto a N) decaerá a  $^{12}_6\text{C}$  convirtiendo un protón en un neutrón y un positrón (partícula  $\beta^+$ , que será emitida). Como se pierde  $\frac{1}{2}$  spin (correspondiente a la partícula  $\beta$ ) en ambas reacciones, para conservar el momento angular, el núcleo emite un neutrino (se designa  $\nu$ ), de spin =  $\frac{1}{2}$  y sin masa.
  - Decaimiento  $\gamma$ : Ocurre cuando un núcleo excitado decae a un estado más estable emitiendo un fotón de alta energía, sin cambios en Z y N.
  - Captura electrónica: Inversa de decaimiento  $\beta^-$  y tiene el mismo efecto que  $\beta^+$ . Un electrón se añade al núcleo, reaccionando con un protón y formando un neutrón. Como hay un cambio de carga, es necesario un reajuste de electrones en los orbitales, se produce emisión X.

- **Series:** Son la serie de elementos que se generan por decaimiento de un isótopo radiactivo hasta llegar a un isótopo estable.
- **Ecuaciones:** La velocidad de desintegración de un núclido radiactivo ( $-\lambda N$ ) es proporcional al número de átomos del núclido radiactivo presente por unidad de tiempo ( $dN/dt$ ).  $\lambda$  es la constante de decaimiento, de dimensión  $1/t$  y particular a cada isótopo. El signo negativo indica disminución de  $N$  con el tiempo.

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = \int_0^t -\lambda \cdot dt$$

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t$$

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\lambda t}$$

Donde  $N_0$  es el número de isótopos radiactivos en momento  $t_0$ . Para que el número de isótopos radiactivos disminuya a la mitad respecto al inicial,  $N/N_0 = 1/2$ . El tiempo necesario para que esto suceda se denomina semivida o periodo de semidesintegración.

$$\ln 1/2 = -\lambda \cdot t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

El decaimiento de isótopos radiactivos ( $N$ ) genera isótopos radiogénicos ( $D$ ). Esta cantidad es igual al número de isótopos radiactivos inicial ( $N_0$ ) menos el número de isótopos radiactivos en tiempo " $t$ " ( $N$ ).

$$D = N_0 - N$$

$$D = N \cdot e^{\lambda t} - N$$

$$D = N(e^{\lambda t} - 1)$$

Como normalmente hay una cantidad inicial de isótopo radiogénico, se designa  $D_0$ .

$$D = D_0 + N(e^{\lambda t} - 1)$$

Es más fácil y significativo medir abundancias isotópicas relativas a una especie isotópica estable (no-radiogénica).

$$R = R_0 + R_{P/D}(e^{\lambda t} - 1)$$

R y  $R_0$  son abundancias relativas en  $t = t$  y en  $t = 0$ .  $R_{P/D}$  es la abundancia relativa del isótopo radiactivo. Cuando se trabaja en geocronología, se tienen R y  $R_{P/D}$ , mientras que las incógnitas son  $R_0$  y el tiempo, obviamente. Si se calcula R y  $R_{P/D}$  para dos sistemas distintos donde  $R_0$  es la misma:

$$\Delta R = \Delta R_{P/D}(e^{\lambda t} - 1)$$

$$\frac{\Delta R}{\Delta R_{P/D}} = (e^{\lambda t} - 1)$$

$$\ln\left(\frac{\Delta R}{\Delta R_{P/D}} + 1\right) = \lambda \cdot t$$

$$t = \frac{\ln\left(\frac{\Delta R}{\Delta R_{P/D}} + 1\right)}{\lambda}$$

$\Delta R = R_1 - R_2$  (Relación radiogénico/estable en muestras 1 y 2);  $\Delta R_{P/D} = (R_{P/D})_1 - (R_{P/D})_2$  (Relación radiactivo/estable en muestras 1 y 2). El sistema tiene que haber estado en equilibrio en el tiempo  $t = 0$ . Debe haber permanecido cerrado desde  $t = 0$  a  $t$ .

#### - Sistemas isotópicos:

- Sm/Nd:  $^{147}\text{Sm}$  produce  $^{143}\text{Nd}$  (decaimiento  $\alpha$ ).  $^{144}\text{Nd}$  es el isótopo estable. El valor  $\epsilon_{\text{Nd}}$  es la desviación relativa de  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  de la relación condritica multiplicada por  $10^4$ . Relación condritica actual  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{Con}} = 0,512638$ .

$$\epsilon_{\text{Nd}} = \frac{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right) - \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{Con}}}{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{Con}}} \times 10^4$$

Para condritas,  $\epsilon_{\text{Nd}} = 0$ . En general, rocas corticales tendrán  $\epsilon_{\text{Nd}} < 0$  y rocas mantélicas  $\epsilon_{\text{Nd}} > 0$ . La mayoría de las rocas tendrán valores en el rango de -20 a +10. Nd es más incompatible que Sm, particiona al fundido selectivamente, por esto se concentra en corteza y relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  para corteza es menor, respecto al manto ( $^{143}\text{Nd}$  es producido por  $^{147}\text{Sm}$ , concentrado en manto por ser más compatible). Este sistema es opuesto a Rb/Sr (Sm/Nd en manto es superior al de corteza). En rocas corticales silíceas Sm/Nd es uniforme; el sistema es útil para datar dichas rocas (en rocas máficas o ultramáficas es variable). Tanto Sm como Nd son



inmóviles, edades y relaciones iniciales ( $R_0$ ) insensibles a metamorfismo y meteorización.

Para unas relaciones  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  y  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  medidas, asumiendo que  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  no cambió desde que la roca se formó, se puede calcular el tiempo de residencia cortical. Si se asume que  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  evolucionó como los condritos la edad modelo será  $\tau_{\text{CHUR}}$ ; si asumimos que evolucionó en una pendiente más fuerte ( $\epsilon_{\text{Nd}} = 10$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.51315$ ; promedio en MORB) la edad modelo será  $\tau_{\text{DM}}$ . Dichas edades se calculan intersectando una línea con ordenada al origen  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  y pendiente  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  con la línea de evolución del manto. El valor  $t$  en este punto es la edad modelo ( $\tau_{\text{CHUR}}$  o  $\tau_{\text{DM}}$ . Chondritic Uniform Reservoir o Depleted Mante, Manto Deprimido).

- Rb/Sr:  $^{87}\text{Rb}$  produce  $^{87}\text{Sr}$ .  $^{86}\text{Sr}$  es el isótopo estable. Hay una gran variación en las rocas debido a la diferencia en las propiedades geoquímicas de los dos elementos. Rb es altamente incompatible, además es soluble. Sr es incompatible en máficas y ultramáficas, pero compatible en sistemas con  $\text{SiO}_2$  más alta. Manto tiene  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  uniforme, corteza continental  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  variable, pero en promedio más alto que manto (Sr tiende a particionar a plagioclasa). En un diagrama  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs. tiempo, un reservorio cerrado evolucionará a lo largo de una línea cuya pendiente es proporcional al ratio  $\Delta R_{\text{P/D}}$  ( $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ ). La relación inicial  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  ( $R_0$ ) de la tierra puede ser estimada de meteoritos, bajo la suposición de que el sistema solar tenía  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  uniforme cuando se formó. Una vez formada la tierra es un sistema cerrado y evoluciona a lo largo de una línea de pendiente proporcional a esta relación  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ . El manto, al fundirse parcialmente para dar origen a la corteza, se empobrece en Rb (incompatible, particiona al fundido). Al tener la corteza una relación Rb/Sr más alta, evoluciona en una pendiente más elevada en relación al manto. La movilidad del Rb y el Sr puede ser una desventaja para geocronología (el sistema no permanece cerrado). Incluso rocas más jóvenes se pueden contaminar por intemperismo o actividad hidrotermal. Generalmente para estos diagramas se toma  $t = 4,55 - t$ , de manera que las ordenadas al origen de las rectas son los valores de  $R$  ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) actuales.
- Relación Rb/Sr – Sm/Nd: Relacionados inversamente en el manto y magmas derivados (relación inversa  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  y  $\epsilon_{\text{Nd}}$ ). MORB tiende a elevado  $\epsilon_{\text{Nd}}$  y muy bajo  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . La fuente de MORB pasó por sucesivos episodios de fusión parcial, empobreciéndose significativamente en incompatibles (como Nd; MORB hereda quimismo de la fuente). En la corteza la relación inversa no es tan fuerte; esto refleja el rol de los procesos no magmáticos en la evolución de la misma y lo opuesto para el manto. La corteza inferior tiene  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  menor que la superior. Ambas tienen  $\epsilon_{\text{Nd}} < 0$  y en realidad no hay una clara división en la composición isotópica. Basaltos continentales tienen mayor  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  y menor  $\epsilon_{\text{Nd}}$  que oceánicos (por asimilación cortical o derivación de zonas ricas en incompatibles de la litosfera subcontinental).

- **U/Pb:**  $^{238}\text{U}$  decae a  $^{206}\text{Pb}$ .  $^{235}\text{U}$  decae a  $^{207}\text{Pb}$ . Cualquier medio de datación implica que el sistema se mantenga cerrado desde  $t = 0$  hasta  $t$ . Wetherhill (1956) estudió las relaciones isotópicas en circones. Estos se mantienen cerrados desde el momento inicial (resistentes a la meteorización) y no incorporan cantidades significativas de Pb radiogénico (incorporan U muy selectivamente), de manera que todo el Pb presente está producido por decaimiento de U. En los circones estudiados se daban edades concordantes que evolucionaban a lo largo de una línea de concordia en un diagrama  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  vs  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  de manera que midiendo estas relaciones y llevando los valores al diagrama debería dar una edad sobre la línea de concordia. Si el sistema fue perturbado de alguna manera, las muestras caerán fuera de la línea de discordia, pero se desplazarán formando una línea de tendencia que cortará en dos puntos a la línea de concordia: el punto superior  $t_2$  es la edad del evento que perturbó el sistema, mientras que  $t_1$  es la edad de cristalización.
- **Pb/Pb:** Si se midieron relaciones  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  y  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en dos muestras distintas, se puede determinar la edad de la muestra, sin conocer las  $\Delta R_{P/D}$  ( $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  y  $^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ ) y las  $R_0$  [ $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0$  y  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0$ ].

$$\frac{\left(\left(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}\right)_1 - \left(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}\right)_2\right)}{\left(\left(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}\right)_1 - \left(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}\right)_2\right)} = \frac{1}{137,88} \cdot \frac{e^{\lambda_{235}t} - 1}{e^{\lambda_{238}t} - 1}$$

Relaciones Pb-Pb son más efectivas respecto a movilidad que las isócronas U-Pb (implican uranio, que es móvil), de manera que, si la pérdida de uranio fue suficientemente reciente, las relaciones Pb-Pb no se verán significativamente afectadas.

- **Re/Os:**  $^{187}\text{Re}$  decae a  $^{187}\text{Os}$ .  $^{188}\text{Os}$  es el isótopo estable. Ambos elementos son siderófilos, por lo que están empobrecidos en el manto primitivo. Se requiere mucha precisión para medirlos. Os es altamente compatible, mientras que Re es moderadamente incompatible. Peridotitas del manto tienen  $\text{Re/Os} = 0,08$  (valores cercanos al valor condrítico), mientras que productos de fusión del manto tienen  $\text{Re/Os} = 10$ .  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 1,2$  a  $1,3$  en corteza;  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0,1275$  en manto (diferencia entre valores  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  entre corteza y manto es de 0,5%; para  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  es casi un 90%). Fusión parcial produce un incremento en  $\text{Re/Os}$  de  $10^2$ . Esto hace que no se requiera tanta precisión como en Sr, Nd, Hf. El valor  $\gamma_{\text{Os}}$  es el porcentaje de desviación del valor condrítico.

**Isótopos estables:** Variaciones en relaciones isotópicas de isótopos estables surgen de procesos físico-químicos, no de procesos nucleares (al ser estables no decaen). Se dan pequeñas diferencias

en el comportamiento geoquímico de los isotopos de un elemento que permiten su fraccionamiento. Tienen bajo peso atómico, la diferencia de masa entre los isotopos es grande y los enlaces que forman son en mayor grado covalentes, existen en más de un estado de oxidación, forman una variedad de compuestos, la abundancia de los isotopos raros es alta, para facilitar su análisis (respecto a esto, nuevas técnicas de análisis como MC-ICP MS ofrecen alta sensibilidad y precisión, hecho que facilitó la investigación de más isotopos). Las variaciones en las relaciones isotópicas de isotopos estables son de partes por mil o por ciento, por lo que se reportan en variaciones por mil ( $\delta$ ) de un standard:

$$\delta^{18}O = \frac{\left( \frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_m - \left( \frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{SMOW}}{\left( \frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{SMOW}} \cdot 10^3$$

El factor de fraccionamiento es la división entre las relaciones isotópicas de dos fases ( $\alpha_{A-B}$ ). También se puede presentar como  $\Delta_{A-B}$ ; ambos están relacionados.

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B$$

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B}$$

$$\Delta_{A-B} = (\alpha_{A-B} - 1) \cdot 10^3 = 10^3 \ln \alpha_{A-B}$$

$$\alpha_{A-B} = \left( k/k_{\infty} \right)^{1/n}$$

En equilibrio,  $\alpha_{A-B}$  está relacionado a la constante de equilibrio.

Hay dos formas de analizar el fraccionamiento de isotopos estables, una relacionada a la termodinámica (condiciones de equilibrio) y otra relacionada a la cinética (condiciones de no-equilibrio).

- **Equilibrio:** Moléculas que contienen el isotopo pesado son más estables, tienen energías de disociación más altas que las que contienen el isotopo liviano. Isotopo pesado particiona a la fase en la cual es más fuertemente enlazado. Ej.  $^{18}O$  estará enriquecido en silicatos (isotopo pesado particiona a fase más fuertemente enlazada) en relación a magnetita (enlaces más débiles, de carácter iónico).
- **No-equilibrio:** Isotopo más ligero será fraccionado preferentemente a los productos de la reacción (los enlaces que involucran al isotopo ligero se rompen más fácilmente). Ej.  $^{12}C$  está enriquecido en los productos de la fotosíntesis en relación al  $CO_2$  atmosférico (moléculas de  $^{12}CO_2$  se disocian más fácilmente).  $^1H_2$  reacciona 4 veces más rápido que  $^1H^2H$ .  $^{16}O$  reacciona 15% más rápido que  $^{18}O^{16}O$ . Moléculas livianas se evaporan más rápido que moléculas pesadas (mayor velocidad traslacional en moléculas livianas).

Procesos rápidos, incompletos y unidireccionales, como evaporación, difusión, reacciones de disociación y reacciones mediadas biológicamente. Estos fenómenos tienen menor influencia en fraccionamiento que los que se dan en condiciones de equilibrio.

Los *efectos del equilibrio* ejercen una mayor influencia en el fraccionamiento. Surgen de movimientos traslacionales, rotacionales y vibracionales de las moléculas en gases y líquidos y átomos en cristales porque las energías asociadas con estos movimientos son dependientes de la masa. La energía vibracional es la que hace la mayor contribución al fraccionamiento isotópico, y es el único modo de movimiento disponible en los sólidos. La explicación de esto es que los sistemas tienden a ajustarse a sí mismos para minimizar su energía, distribuyendo los isótopos de manera que se minimice la energía vibracional, rotacional, traslacional. Todos estos modos de movimiento son dependientes de la masa. La diferencia principal entre isótopos es su masa, por ende, fraccionan diferencialmente.

## **BIBLIOGRAFIA**

- Armstrong, R. L. 1981. Radiogenic isotopes: the case for crustal recycling on a near-steady-state nocontinental-growth Earth. The Origin and Evolution of the Earth's Continental Crust, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 301, 443-472.
- Bhatia M.R. 1983. Plate tectonics and geochemical composition of sandstones. Journal of Geology. 91, 611-627.
- Barrow, G. 1912. On the geology of lower Deeside and the southern highland border. Proceedings of the Geologists' Association. 23: 268-273.
- Carten, R. P. 1986. Sodium-calcium metasomatism; chemical, temporal, and spatial relationships at the Yerington, Nevada porphyry copper deposit. Economic Geology. 81: 1495-1519.
- Condie, K.C. and Aster, R.C. 2010. Episodic zircon age spectra of orogenic granitoids: The supercontinent connection and continental growth. Precambrian research. 180: 227-236.
- Corbett, G.J. y Leach, T.M. 1998. Southwest Pacific Rim Gold-Copper Systems: Structure, Alteration, and Mineralization. Society of Economic Geologists, Special Publication. 6: 237 pp.
- Eskola P. 1920. The mineral facies of rocks. Norsk Geologisk Tidsskrift. 6: 143-194.
- Fersman, A. E. 1948. Geoquímica recreativa.
- Goldich, S. S. 1938. "A Study in Rock Weathering". Journal of Geology. 46: 17-58.
- Herron, M.M. 1988. Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. Journal of sedimentary research 58(5).
- Kimura, K., Lewis, R.S. y Anders, E. 1974. Distribution of gold and rhenium between nickel-iron and silicate melts: implications for the abundances of siderophile elements on the Earth and Moon. Geochimica et Cosmochimica Acta. 38: 638-701.
- Lodders, K. 2003. Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. The Astrophysical Journal, 591: 1220-1247.
- Makshev, V. Apunte de cátedra de asignatura Metalogénesis. Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.
- Meyer, C. Hemley, J.J. 1967. Wall rock alteration. Geochemistry of hydrothermal ore deposits. H. L. Barnes (ed.). New York, Holt, Rinehart and Winston Inc. p. 166-235.
- Nesbitt, H.W. & Young G.M. 1982. Early proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. Nature 299(5885).

- Pearce, J.A., Cann, J.R. 1973. Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. *Earth and Planetary Science*. 19: 290-300.
- Roser B.P. &Korsch R.J. 1986. Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using SiO<sub>2</sub> content and K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O ratio.*Journal of Geology*. 94, 635–650.
- Roser B.P. & Korsch R.J. 1988. Provenance signatures of sand-stone-mudstone suites determined using discrimination function analysis of major-element data. *Chemical Geology*. 67, 119–139.
- Rudnick, R.L. & Gao, S. 2003. 3.01 – Composition of the continental crust. *Treatise on geochemistry*. 3: 1-64.
- Seward, T.M., and Barnes, H.L. 1997. Metal transport by hydrothermal ore fluids. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. John Wiley and Sons. p.435–486.
- Taylor S.R. & McLennan S.M. 1985. The Continental Crust: Its composition and evolution: an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. pp.312. Blackwell Science, Oxford.
- Taylor, S.R. 1967. The origin and growth of continents. *Tectonophysics*. Volume 4, Issue 1. Pages 17-34.
- Wetherhill, G.W. 1956. Discordant uranium-lead ages. *Transactions of the American Geophysics Union*. 37: 320-326.
- White, W. M. 2013. *Geochemistry*. Wiley. 672 pags. ISBN: 1118485254, 9781118485255.