

## Capítulo 9

# Petrología química II: elementos trazas e isótopos

### Introducción

Los elementos trazas y los isótopos tienen un gran número de usos en las ciencias geológicas. Ya hemos visto que los elementos mayores pueden ser usados para clasificar a las rocas y permiten formular hipótesis sobre el origen y evolución de los sistemas magmáticos. Los elementos trazas son incorporados selectivamente en las diferentes fases y se incorporan o excluyen con gran selectividad, por lo que son muy sensibles a los procesos de fraccionamiento. Como resultado, el origen de los sistemas fundidos y los procesos evolutivos, pueden ser bien definidos utilizando a los elementos trazas, los que son clasificados en base a su comportamiento geoquímico.

Entre los elementos más utilizados en petrología están los metales de transición (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn). Los lantánidos, denominados elementos de tierras raras (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), como así también Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ca, Ba, Hf, Ta, Pb, Th y U.

Aunque los elementos trazas, fraccionan sobre la base de la afinidad química de las diferentes fases, los isótopos de cualquier elemento particular pueden fraccionarse sólo en base a diferencias de masa. La distribución isotópica puede también resultar del decaimiento radiactivo de elementos que químicamente se fraccionan tempranamente y permiten interpretar la historia del sistema rocoso.

### Distribución de los Elementos

Los diferentes elementos tienen distintas afinidades por sitios cristalográficos específicos en los minerales u otros ambientes físico-químicos en los cuales residen. Por ejemplo, el K tiende a concentrarse en los fundidos tardíos, mientras que el Mg se concentra en los minerales que se forman tempranamente durante la cristalización de un fundido.

Un clasificación clásica de los elementos los divide en: siderófilos (fases preferentemente en estado metálico nativo), calcófilos (fases preferentemente como sulfuros) y litófilos (preferentemente en las fases silicáticas). Goldschmidt (1937) enunció algunas reglas simples sobre las afinidades de los elementos trazas, basados en el radio iónico y las valencias:

1. Dos iones con el mismo radio y valencia, deben entrar en solución sólida en cantidades proporcionales a sus concentraciones. Usando esta regla, se puede predecir la afinidad general de algunos elementos trazas por analogía con elementos mayores con similar carga y radio. Este tipo de sustitución es llamada camuflaje. Por ejemplo, el Rb puede esperarse se comporte como el K y concentrarse en los feldespatos potásicos, micas y fundidos evolucionados. El Ni, puede comportarse como el Mg y concentrarse en el olivino y otros minerales máficos que se forman tempranamente.

2. Si dos iones tienen radio similar y la misma valencia, el ión más pequeño es preferentemente incorporado en el sólido, antes que en el líquido. Dado que el Mg es más pequeño que el Fe, tiene preferencia por el sólido, más que con el líquido. Esto se demuestra comparando la relación Mg/Fe en el olivino versus el líquido en el sistema Fo-Fa (Fig. 9-1).

3. Si dos iones tienen radio similar pero diferente valencia, el ión con carga mayor es más rápidamente incorporado dentro del sólido en comparación con el líquido. Así el Cr+3 y Ti+4, tienen preferencia por el sólido, más que por el líquido.

Esta aproximación simplista de Goldschmidt, tiene excepciones. La sustitución de un elemento traza por un elemento mayor requiere no sólo radio y valencia similares, sino también electronegatividad, un factor que afecta las características de los enlaces de los iones minerales. La afinidad real de un ión está afectada por la configuración electrónica.

Prácticamente todos los elementos se distribuyen irregularmente entre dos fases. Este efecto es conocido como fraccionamiento químico. Por ejemplo la relación Ca/Na es siempre mayor en las plagioclasas que en el fundido con el cual coexisten y la relación Mg/Fe es siempre mayor en el olivino que en el fundido. Cuando se aplica la termodinámica al equilibrio mineral de manera cuantitativa, se podrá ver que la distribución de un elemento entre dos fases en equilibrio a T y P particulares y en un rango de composición fijado, puede ser expresado usando la “constante de equilibrio” K.

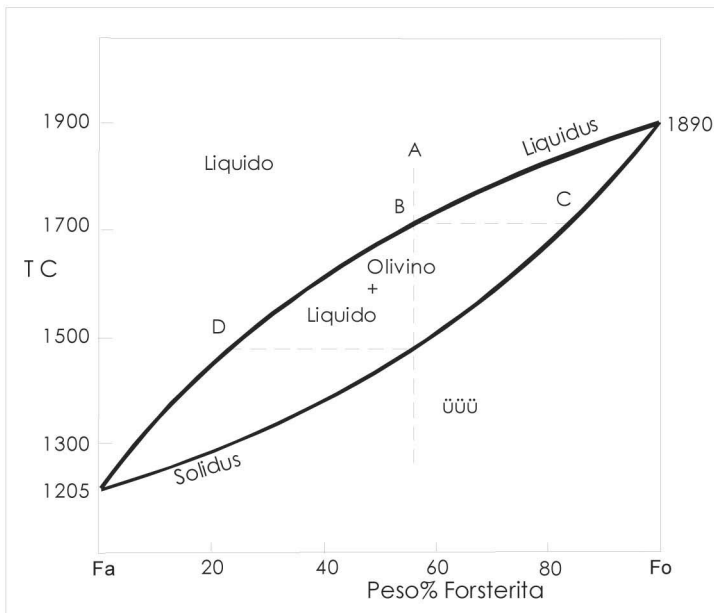


Fig. 9-1. Sistema Forsterita-Fayalita.

Si la reacción es de intercambio de algún componente  $i$ , entre dos fases, tales como un sólido y un líquido:

$$i_{(\text{líquido})} = i_{(\text{sólido})}$$

Se puede definir la constante de distribución  $K_D$  como:

$$K_D = X_i^{\text{sólido}} / X_i^{\text{líquido}} \quad (9-2)$$

Donde  $X_i$  es la fracción molar del componente  $i$  en la fase sólida o líquida. Cuando las concentraciones de los componentes están relativamente diluidas,

$$K_D = C_S / C_L \quad (9-3)$$

Donde  $C_S$  y  $C_L$  son las concentraciones de los elementos traza en el sólido y en el líquido respectivamente (en ppm o en peso %).  $K_D$  aunque es determinado empíricamente y las ecuaciones (9-2 y 9-3) simplemente establecen las tendencias de los componentes que se distribuyen entre las fases que coexisten en equilibrio.

Cuando nos referimos a elementos traza, el coeficiente de distribución o **coeficiente de**

**partición** se lo suele denominar **D** en lugar de **K<sub>D</sub>**. Los coeficientes de la Tabla 9-1, deben ser considerados como aproximaciones, porque varían con la temperatura, con la presión (menos) y la composición del fundido (considerablemente desde los fundidos basálticos a los riolíticos).

Los elementos trazas incompatibles se concentran más en el fundido que en el sólido. Elementos trazas compatibles se concentran en el sólido, que por supuesto depende de los minerales involucrados, pero que comúnmente se estandarizan a los minerales del manto (olivino, piroxenas y granate). A los elementos mayores Fe y Mg se los considera compatibles, mientras que K y Na serían incompatibles. Los elementos incompatibles son subdivididos en dos subgrupos según la relación valencia a radio iónico. Los más pequeños y con mayor carga "high field strength" (HFS), incluyen a las tierras raras, Th, U, Ce, Pb<sup>4+</sup>, Zr, Hf, Ti, Nb y Ta. Los de baja carga "large ion lithophile" (LIL) que incluye a: K, Rb, Cs, Ba, Pb<sup>2+</sup>, Sr, Eu<sup>2+</sup>, son considerados más móviles, particularmente en presencia de fases fluidas.

Los elementos pequeños de baja valencia, son generalmente compatibles, incluyendo a los elementos trazas Ni, Cr, Cu, W, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au.

Para una roca, se puede determinar los coeficientes de distribución para cualquier elemento *i* calculando la contribución para cada mineral que integra a la misma. El resultado es denominado "coeficiente de distribución global" (D<sub>i</sub>) y es definido por la ecuación:

$$D_i = \sum W_A D_i^A \quad (9-4)$$

Donde W<sub>A</sub> es la fracción en peso del mineral A en la roca, y D<sub>i</sub><sup>A</sup> es el coeficiente de distribución del elemento *i* en el mineral A. Por ejemplo si tomamos una lherzolita granatífera, con 60% de olivino, 25% de ortopiroxeno, 10% clinopiroxena y 5% de granate (en peso), el coeficiente de distribución global para el Erblio (Er), usando los datos de la tabla 9-1, es:

$$D_{Er} = (0,6*0,026) + (0,25 * 0,23) + (0,10*0,583) + (0,05*4,7) = 0,366$$

Otros ejemplos para la peridotita son: D<sub>Rb</sub> = 0,016; D<sub>Sr</sub> = 0,025; D<sub>Ba</sub> = 0,008, mientras que las tierras raras son elementos incompatibles para los minerales del manto y se concentran en los fundidos, mientras que D<sub>Ni</sub> = 10,4 y D<sub>Cr</sub> = 6,39, son compatibles y permanecen en el residuo sólido de la peridotita.

	Olivino	Opx	Cpx	Granate	Plag	Anfíb	Magnetita
Rb	0,010	0,022	0,031	0,042	0,071	0,29	
Sr	0,014	0,040	0,060	0,012	1,830	0,46	
Ba	0,010	0,013	0,026	0,023	0,23	0,42	
Ni	14	5	7	0,955	0,01	6,8	29
Cr	0,70	10	34	1,345	0,01	2,00	7,4
La	0,007	0,03	0,056	0,001	0,148	0,544	2
Ce	0,006	0,02	0,092	0,007	0,082	0,843	2
Nd	0,006	0,03	0,230	0,026	0,055	1,340	2
Sm	0,007	0,05	0,445	0,102	0,039	1,804	1
Eu	0,007	0,05	0,474	0,243	0,1/1,5*	1,557	1
Dy	0,013	0,15	0,582	1,940	0,023	2,024	1
Er	0,026	0,23	0,583	4,700	0,020	1,740	1,5
Yb	0,049	0,34	0,542	6,167	0,023	1,642	1,4
Lu	0,045	0,42	0,506	6,950	0,019	1,563	

**Tabla 9-1.** Coeficientes de partición (CS/CL) de elementos trazas de rocas basálticas y andesíticas.

La cristalización fraccionada de magmas basálticos incrementa el enriquecimiento de Rb, Ba y otros elementos incompatibles en los líquidos tardíos, mientras que el Ni, Cr y otros elementos compatibles son selectivamente removidos por los cristales de olivino y piroxenos, formados tempranamente.

## Modelos de procesos solido-fundido

### BAÑO DE FUSIÓN

Corresponde al modelo más simple y el fundido permanece en equilibrio con el sólido, hasta algún punto que alcance una cantidad crítica y comienza a moverse hacia arriba como sistema independiente. Shaw (1970) derivó la siguiente ecuación:

$$C_1/C_0 = 1/Di(1-F) + F \quad \text{Baño de fusión} \quad (9-5)$$

Donde  $C_0$  es la concentración del elemento traza en la asociación original antes del comienzo de la fusión,  $C_1$  es la concentración en líquido y  $F$  es la “fracción en peso del fundido producido” [=fundido/(fundido+roca)]. La Fig. 9-2 muestra la variación de  $C_1/C_0$  con  $F$  para distintos valores de  $Di$ , usando la ecuación 9-5. Muchos petrólogos consideran que valores de  $F > 0,4$  son distintos en el manto, porque grandes cantidades de fundido se separarían antes de que esos valores puedan ser alcanzados.

Cuando  $Di = 1$ , por definición no hay fraccionamiento y la concentración de los elementos trazas en cuestión son iguales en el líquido y en la fuente (ver línea horizontal en Fig. 9-2). La concentración de los elementos trazas en el líquido varía más con  $Di$  se desvía progresivamente desde 1. Esto es particularmente cierto para pequeños valores de  $F$  (bajo grado de fusión parcial) y para elementos altamente incompatibles ( $Di \ll 1$ ). Tales elementos incompatibles se vuelven altamente concentrados en la pequeña fracción inicial de fundido que se produce por fusión parcial y posteriormente se van diluyendo con el incremento de  $F$ . Naturalmente cuando  $F$  se aproxima a 1, la concentración de cada elemento traza en el líquido debe ser idéntico al de la roca fuente, porque toda la roca fuente se ha fundido. Esto puede verse en la ecuación (9-5), por aproximación de  $F$  a 1, dicha ecuación se vuelve:

$$C_1/C_0 = 1 \quad \text{para } F \gg 1 \quad (9-6 A)$$

Por otra parte, como  $F$  se aproxima a cero, la ecuación se reduce a:

$$C_1/C_0 = 1/Di \quad \text{para } F \gg 0 \quad (9-6 B)$$

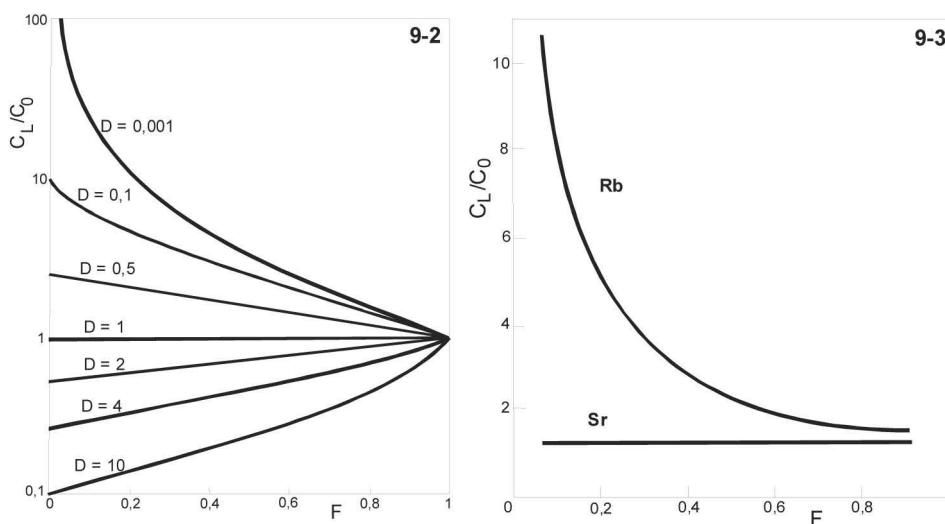
Así si se conoce la concentración de un elemento traza en el magma ( $C_1$ ) derivado de un pequeño desarrollo de baño de fusión y si se conoce  $Di$ , se puede usar la ecuación (9-6B) para estimar la concentración del elemento en la región fuente ( $C_0$ ). Esto provee información valiosa para caracterizar la región fuente de los magmas naturales. Notar en la Fig. 9-2 el amplio rango de concentraciones de elementos trazas altamente incompatibles. La ecuación (9-6) muestra que ese rango no podría exceder  $1/Di$ .

Para elementos muy incompatibles, como cuando el coeficiente de distribución ( $Di$ ) se aproxima a cero, la ecuación (9-5) se reduce a:

$$C_1/C_0 = 1/F \quad \text{para } Di \rightarrow 0 \quad (9-7)$$

Esto implica que si se conoce la concentración de un elemento muy incompatible en el magma y en la roca fuente, se puede determinar la fracción de fusión parcial que se ha producido. Esta es una razón por la que los elementos trazas son usados para evaluar los procesos de fusión.

La experiencia con sistemas experimentales ternarios habla de una relación poco realista entre los minerales en el residuo sólido que permanece constante a través de los procesos de fusión. Más bien se debería esperar que las relaciones cambien con el progreso de la fusión y de la secuencia de minerales que se forman y que son consumidos, hasta que la fusión es completa. Aplicando la ecuación (9-5) la distribución con el fundido con el incremento de  $F$ , para cada incremento con diferente mineralogía o relación mineral, da un valor  $Di$  diferente, que se denomina incremento del baño de fusión. Si los incrementos son pequeños, se pueden calcular rápidamente, pero si los incrementos son continuos, se hace necesario el uso de



**Fig. 9-2.** Variación de la concentración relativa de un elemento traza en un líquido, versus la roca fuente en función de  $D$  y de la fracción de fundido, usando la ecuación (9-5) de equilibrio para un baño de fusión. **Fig. 9-3.** Cambios en las concentraciones de Rb y Sr en un fundido derivado de un baño de fusión progresivo de una roca basáltica constituida por plagioclasa, augita y olivino.

programas de computación. Las Figs. 9-2 y 9-3 muestran que el modelo es más sensible para  $D_i$  para bajos valores de  $F$ , así que se hace muy importante trabajar con pequeños incrementos en esta área. Encima de  $F = 0,4$ , el incremento necesita ser finamente ajustado, ya que el baño de fusión tiene menor rango de variación.

## Fraccionamiento Rayleigh

Este es un segundo modelo para el fraccionamiento cristalino, si todos los minerales que se forman permanecen en equilibrio con el fundido, la ecuación (9-5) es aplicable, porque los procesos en equilibrio son reversibles. La única diferencia sería que  $F$  debería ser proporcional al líquido remanente después de la extracción y no sólo la cantidad de fundido formado. Tal cristalización en equilibrio puede no ser probable, excepto tal vez en fundidos silíceos altamente viscosos donde es impedido el asentamiento de los cristales. En el otro extremo estaría la separación de cada cristal que se forma. Este modelo para una cristalización fraccionada continua en una cámara magmática, es llamada Fraccionamiento Rayleigh, en honor a Rayleigh que desarrolló la ecuación que se aplica a este modelo. En esta situación los cristales se forman y acumulan, presumiblemente en el piso de la cámara y son removidos y aislados del líquido, por lo que no pueden reaccionar con él. Usando este modelo, la concentración de algún elemento en el líquido residual,  $C_L$ , es:

$$C_L/C_0 = F^{(D_i - 1)} \quad \text{Fraccionamiento cristalino Rayleigh} \quad (9-8)$$

Donde  $C_0$  es ahora la concentración del elemento en el magma original y  $F$  es la fracción del fundido remanente después de la remoción de los cristales que se forman.

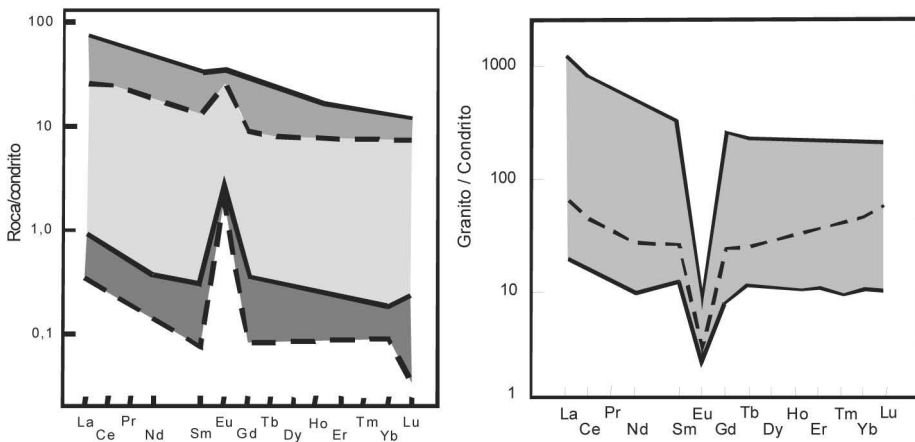
La ecuación Rayleigh, también se aplica a procesos de fusión. Un modelo de fusión fraccionada perfecta o fusión fraccionada Rayleigh, es:

$$C_L/C_0 = 1/D_i (1 - F)^{(1/D_i - 1)} \quad \text{Fusión fraccionada Rayleigh} \quad (9-9)$$

Donde  $F$  es la fracción de fundido producido. La remoción de cada pequeño incremento, no es considerada como proceso probable, porque sería muy dificultoso extraer pequeñas cantidades de fundido desde la fuente. Los fundidos iniciales ocupan los espacios intergranulos en una roca y son adsorbidos en la superficie de los granos. Una cantidad crítica de fundido es necesaria antes de que el fundido pueda ser extraído.

## Las tierras raras: un grupo especial de elementos trazas

Los elementos de las tierras raras (ETR), constituyen una serie desde el lantano al lutecio (números atómicos 57 - 71) y constituyen el Grupo IIIA de la tabla periódica. Todos ellos tienen propiedades físicas y químicas similares, lo que los hace comportar como una serie coherente (serie de los lantánidos). Ellos tienen estado de oxidación +3 y como regla sus radios iónicos decrecen continuamente con el incremento del número atómico (llamada contracción lantánida). El decrecimiento del radio atómico causa que las tierras raras pesadas estén preferentemente en los sólidos que coexisten con los líquidos (regla 2 de Goldschmidt). Hay dos excepciones a la valencia +3 de las tierras raras, para valores bajos de fugacidad de oxígeno ( $f_{O_2}$ ), el Eu puede tener valencia +2 ( $Eu^{2+} > Eu^{3+}$ ) para el rango común de  $f_{O_2}$  de los sistemas ígneos. El  $Eu^{2+}$  sustituye al Ca en las plagioclasas (pero es demasiado grande para hacerlo en los clinopiroxenos, o en otras fases que contienen Ca). Así el  $D_{Eu^{+2}}$  para la plagioclasa es notablemente alto para la serie de los ETR. El Ce, por su parte, bajo condiciones oxidantes también puede tener valencia +4.



**Fig. 9-4.** A. Normalización anortosita y plagioclasas a condrito, con rango de contenidos de ETR en anortositas (líneas continuas) y de plagioclasas, separadas de las anortositas (líneas de puntos). B: Normalización de granitos a condrito, con rango de variación del contenidos de ETR, con moderada a fuerte anomalía negativa de Eu. La curva con patrón cóncavo hacia arriba (línea de puntos) ilustra la variabilidad en el contenido de ETR, en estas rocas.

Las tierras raras son tratadas como un grupo y en los diagramas se proyectan las concentraciones sobre el eje y, contra el incremento en el número atómico (eje x), que da el grado de incremento de compatibilidad de izquierda a derecha (Fig. 9-4).

Para su utilización generalmente se las normaliza a Manto Primordial o a Condrito. Los condritos son considerados las muestras menos evolucionadas que derivan de la nebulosa solar primordial y se aproximan así, a la composición temprana de la tierra.

Los diagramas de tierras raras son comúnmente utilizados para analizar la petrogénesis de rocas ígneas. La pendiente del diagrama de tierras raras puede ser relacionado matemáticamente, utilizando la concentración normalizada de un elemento del lado izquierdo, tal como el La o Ce, dividido por uno del lado derecho, tal como el Yb o el Lu. Este valor se incrementa con la pendiente. Para la relación  $(La/Lu)_N$ , el valor 1,0 es una línea horizontal y una relación por debajo de 1,0 indica pendiente positiva. Similarmente pueden usarse las relaciones  $(La/Sm)_N$  o  $(La/Eu)_N$ , para medir el enriquecimiento de tierras raras livianas, mientras que la relación  $(Tb/Yb)_N$  se usa para las tierras raras pesadas.

El procedimiento descrito puede ser usado para modelar cualquier proceso de fusión o de cristalización.

Una variación que se puede hacer con una hoja de cálculo, es incluir a la plagioclasa en la roca fuente. Los coeficientes de distribución para el Eu en las plagioclasas son para alto contenido de  $Eu^{+2}$ . Si se asigna 20% de plagioclasa a la roca fuente, se producirá una fuerte pendiente en el patrón de tierras raras para el Eu, que se conoce como anomalía del europio, y que refleja la sustitución de Ca por Eu. La anomalía puede ser tanto negativa como positiva, dependiendo si la plagioclasa fue removida o acumulada, respectivamente. La magnitud de la anomalía de Eu se expresa,  $Eu/Eu^*$ , donde  $Eu^*$  es el valor hipotético de Eu si  $Eu^{+2}$  no fue capturado por la plagioclasa. La anomalía negativa de Eu es un buen indicador que el líquido estuvo en equilibrio con las plagioclasas, ahora ausentes. Pero no es fácil determinar las razones del comportamiento de la plagioclasa en el área fuente o de la remoción posterior de fenocristales de plagioclasa, desde el fundido.

La interpretación del comportamiento de las tierras raras se vuelve más complicada en las rocas silíceas, tales como los granitos, donde un número de minerales accesorios, tales como, apatito, circón, monacita y allanita, tienen muy altos coeficientes de distribución de tierras raras y que se concentran en ellos, produciendo una influencia desproporcionada en los patrones de tierras raras.

## Diagramas spider o multielementos

El uso de la normalización a condrito de los ETR, ha permitido la expansión de la técnica a un amplio espectro de elementos trazas, llamados diagramas de multi-elementos o diagramas spider. En los diagramas spider, un amplio rango de elementos trazas incompatibles son normalizados o estimada su abundancia a un reservorio primitivo, tal como la tierra primordial. La abundancia absoluta de estos elementos en la Tierra se aproxima al valor de los condritos, que deben haber sido más abundantes en el manto primordial, por los efectos de la formación temprana del núcleo, desde el cual fueron expulsados.

En los diagramas spider el orden de los elementos en la abscisa se basa en el incremento de incompatibilidad de derecha a izquierda, típica para el manto que ha sufrido fusión parcial. Los elementos seleccionados son casi siempre incompatibles durante la fusión parcial de rocas máficas a intermedias y en procesos de cristalización fraccionada. Las principales excepciones son el Sr, que puede ser compatible si hay plagioclasa involucrada; Y e Yb con el granate, y Ti con los óxidos de Fe y Ti.

En general los elementos más incompatibles se sitúan sobre el lado izquierdo del spider diagrama y deben enriquecerse en el fundido durante la fusión parcial, particularmente para baja fusión, resultando una pendiente negativa. Cualquier cristalización fraccionada posterior a la segregación del magma, incrementará aún más la pendiente. Las pendientes en

los diagramas spider pueden también ser estimados por la relación entre dos elementos de compatibilidad contrastada, tales como  $(Rb/Y)_N$ , etc.

Los diagramas spider son muy flexibles y una amplia variedad de elementos y normalizaciones han sido usadas. La Fig. 9-5, ilustra un diagrama spider utilizado por Taylor y McLennan (1985) que normaliza granito a corteza continental. Los elementos LIL se encuentran del lado izquierdo y los HFS del lado derecho. Ambos están ordenados según el incremento de incompatibilidad, así los elementos más incompatibles se encuentran a la izquierda del centro del diagrama.

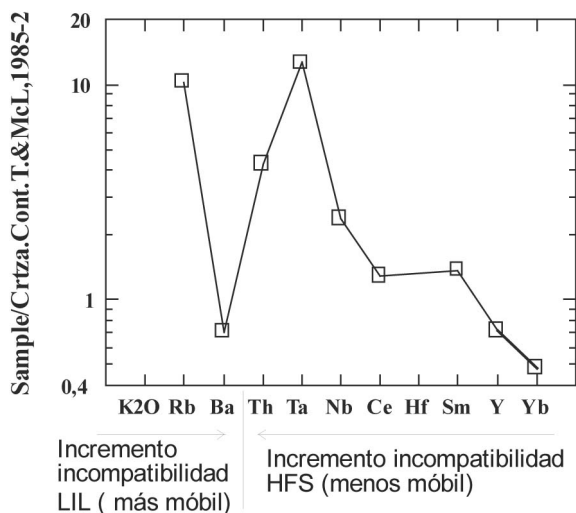


Fig. 9-5. Granito normalizado a corteza continental de Taylor y McLennan (1985), mostrando la incompatibilidad inversa de los elementos LIL y HFS.

Por supuesto los diagramas spider tienen un ordenamiento mucho más heterogéneo de los elementos trazas, que el diagrama de las tierras raras y muestran mayor número de picos que reflejan el diferente comportamiento de los elementos involucrados. Los elementos LIL particularmente, son los más móviles, en las fases fluidas ricas en agua, mientras que el comportamiento de los elementos HFS, están mucho más controlados por la composición de la región fuente y por los procesos de fraccionamiento mineral/fundido, durante la evolución magmática. Altos contenidos de Rb y Ba (los elementos más móviles) puede sugerir metasomatismo o contaminación por componentes corticales, porque los componentes LIL pueden ser fácilmente extraídos del manto y concentrados en la corteza continental. Algunos elementos pueden tener fuerte influencia sobre minerales particulares, tales como Zr sobre circón, P en el apatito, Sr en la plagioclasa, Ti, Nb y Ta en la ilmenita, rutilo y titanita. Si rocas de una provincia petrogenética particular exhiben patrones similares de picos y depresiones, esto sugiere que hay parentescos, procesos, o contaminantes, comunes.

## Aplicación de los elementos trazas a sistemas ígneos

El uso más simple de los elementos trazas es en los diagramas de variación, en la misma forma que se hace con los elementos mayores. Como ya se mencionó los altos coeficientes de



distribución de muchos elementos trazas resultan en gran variación durante la fusión parcial o en la cristalización fraccionada. Esto permite su utilización para determinar los procesos que habrían actuado y su intensidad.

Un uso común de los elementos trazas es la identificación de la roca fuente o de la participación de un mineral particular en los procesos de fusión parcial o cristalización fraccionada. Por ejemplo, las tierras raras son utilizadas para distinguir entre fuentes de alta y baja presión, o si los fundidos son derivados del manto. En la corteza continental profunda, y a profundidades de 70 km en el manto, el granate y piroxeno son fases importantes y durante la generación de fundidos parciales de 15 – 20%, permanecen como residuos sólidos. Como resultado y debido a la presencia de granate, la distribución de los coeficientes de distribución global serán más altos para los ETRP (elementos tierras raras pesadas) y cuando el fundido parcial es de 10% estarán deprimidas las ETRP (con fuerte pendiente negativa en el diagrama de ETR). La razón de la pendiente en el diagrama de ETR es también función de F (fracción de fundido generado) que está en concordancia con las diferencias de depresión de las ETRP para el granate y el enriquecimiento en ETRL (elementos de tierras raras livianas), debido a la baja fusión parcial. La extracción por el granate, típicamente imparte una pendiente negativa a las ETRP, mientras, que el enriquecimiento en LREE se da para bajas fracciones de fundido F, que dan pequeñas variaciones de las ETRP. A profundidades someras, menores a 40 km, la plagioclasa es una fase importante que puede ser detectada por la anomalía de Eu en el fundido. Así las formas de los patrones de ETR de algunos basaltos derivados del manto, pueden dar importante información sobre la profundidad de origen.

La concentración de un elemento mayor en una fase (mineral o fundido) normalmente está bufereado por el sistema, de manera que pequeñas variaciones en una fase, tiene las mismas variaciones en el sistema. Por ejemplo, en el sistema olivino (Fo-Fa), se puede decir que dos fases, olivino y líquido, coexisten a 1445°C. Si la relación Mg/Fe del sistema se incrementa del 20 al 50%, esto no afectará la composición de cada fase, porque la composición de ellas está fijada por la temperatura, como lo predice la regla de las fases. Sólo la relación sólido a líquido cambiará. En marcado contraste el comportamiento de las concentraciones de los elementos trazas, por la ley de Henry, dice que la actividad varía directamente con la concentración en el sistema. Así la concentración de Ni en todas las fases del sistema será doble, si el contenido en Ni es el doble. Esto no significa que el contenido en Ni sea igual en todas las fases, porque los elementos trazas fraccionan y la concentración en cada fase variará en proporción a la concentración que se encuentre en el sistema. Si por ejemplo la concentración de Ni en el olivino es de 200 ppm, y 70 ppm en la orto-piroxena, doblando la cantidad en el sistema, resultarán en 400 y 140 ppm, respectivamente.

La razón de esta proporcionalidad, es que la relación de los elementos trazas son comúnmente superiores a la concentración de un elemento en la identificación del rol de un mineral específico. Por ejemplo en el caso del granate, la relación entre Yb de las ETRP dividido por el La de las ETRL, debería ser un buen indicador de la pendiente del diagrama. Los valores absolutos, tanto de Yb como de La, deberían variar por efecto del granate, pero también varían sobretodo por la concentración de ETR en la fuente y es imposible distinguir entre estos dos efectos en una muestra de roca sobre la base de determinar sólo las concentraciones de La e Yb. Los bajos valores de Yb en las rocas volcánicas puede resultar tanto del contenido de granate en la fuente que provee el Yb, o simplemente la fuente tuvo bajo contenido de ETR. Porque el La e Yb deberían tener comportamientos similares, excepto con respecto al granate, en que la baja relación La/Yb refleja mejor la influencia del granate. Asimismo la relación del Eu con el Sm adyacente debería indicar la anomalía de Eu

y así la participación de la plagioclasa.

Como ejemplo práctico, la relación K/Rb ha sido usada para indicar la importancia del anfíbol en una roca fuente ultramáfica, tal como una peridotita hornbléndica. En las asociaciones máficas la asociación K y Rb se comportan de manera similar y su relación debería ser casi constante. Olivino y piroxeno contienen muy poco de estos elementos, así que su contribución a los coeficientes de distribución global es insignificante. Casi todo el K y Rb debe entonces residir en los anfíboles, el cual tiene un D de 1,0 para el K, y de 0,3 para el Rb. En razón que en el anfíbol el  $D_{Rb}$  es menor que el  $D_K$ , la fusión de una asociación que contiene hornblenda, resulta en el decrecimiento de la relación K/Rb en el fundido, en relación a la roca original. Otros factores juegan igualmente, como el magma producido por fusión parcial de una fuente que contiene anfíbol podría tener más baja relación K/Rb, que el de un magma derivado desde una fuente sin anfíbol. Naturalmente altos contenidos absolutos de K o Rb también indican una fuente conteniendo anfíbol, pero también pueden influir otras causas, tales como flogopita o fluidos enriquecidos en álcalis. La relación es más indicativa del anfíbol porque de los diferentes valores para D, estos son particulares de este mineral. De la cristalización fraccionada desde un anfíbol, podría resultar la baja relación K/Rb en el líquido evolucionado.

Otro ejemplo involucra al par incompatible Sr y Ba. Estos elementos incompatibles tienden a ser enriquecidos en los primeros productos de fusión parcial o en los líquidos residuales que siguen a la cristalización fraccionada. El efecto es selectivo, de acuerdo a las fases minerales involucradas en el sistema. El Sr es excluido de la mayoría de los minerales comunes, excepto de las plagioclasas y el Ba es también excluido de todos excepto del feldespato alcalino. La relación Ba/Sr tiende así a incrementarse con la cristalización de la plagioclasa o puede decrecer cuando la ortosa comienza a cristalizar.

Otro ejemplo del uso de relaciones de elementos compatibles, es el Ni, que se fracciona fuertemente con el olivino, y es menor en el piroxeno. Cr y Sc, por otra parte, entran poco en el olivino, pero se fraccionan fuertemente en las piroxenas. Las relaciones de Ni a Cr o Sc, proveen un camino para distinguir los efectos del olivino y de la augita en la fusión parcial o en una suite de rocas producidas por cristalización fraccionada.

Elemento	Uso como indicador petrogenético
Ni, Co, Cr	Elementos altamente compatibles. El Ni y Co, se concentran en el olivino, el Cr en la espinela y clinopiroxenos. Altas concentraciones indican fuente mantélica, fraccionamiento limitado o acumulación de cristales.
V, Ti	Ambos muestran fuerte fraccionamiento en los óxidos de Fe – Ti. Si ellos se comportan en forma diferente, el Ti fracciona en una fase accesoria, tal como titanita o rutilo.
Zr, Hf	Elementos muy incompatibles que no sustituyen fases en los silicatos mayores (aunque pueden reemplazar Ti en la titanita o rutilo). Altas concentraciones implican un enriquecimiento en la fuente o una vasta evolución líquida.
Ba, Rb	Elementos incompatibles que sustituyen al K en las micas, feld-K u hornblenda. El Rb sustituye menos en la hornblenda, que en las micas y el feld-K, así que la relación K/Ba permite distinguir estas fases.
Sr	Sustituye al Ca en las plagioclasas (pero no en las piroxenas) y en menor extensión al K en los feld-K. Se comporta como elemento compatible a baja presión donde la plagioclasa se forma tempranamente, pero actúa como elemento incompatible a alta presión donde la plagioclasa es poco estable.
REE	Tienen muchos usos para modelar la evolución de un líquido. El granate acomoda más a las HREE que a las LREE, y en ortopiroxenos y hornblenda tienen menos desarrollo. La titanita y plagioclasa acomodan más LREE, $Eu^{+2}$ es fuertemente particionado en la plagioclasa.
Y	Comúnmente incompatible. Fuertemente particionado en granate y anfíbol. Titanita y apatito también lo concentran. Así que su presencia puede ser significativa.

Tabla 9-6. Breve resumen de algunos elementos trazas utilizados en petrología ígnea. Según Green (1980).

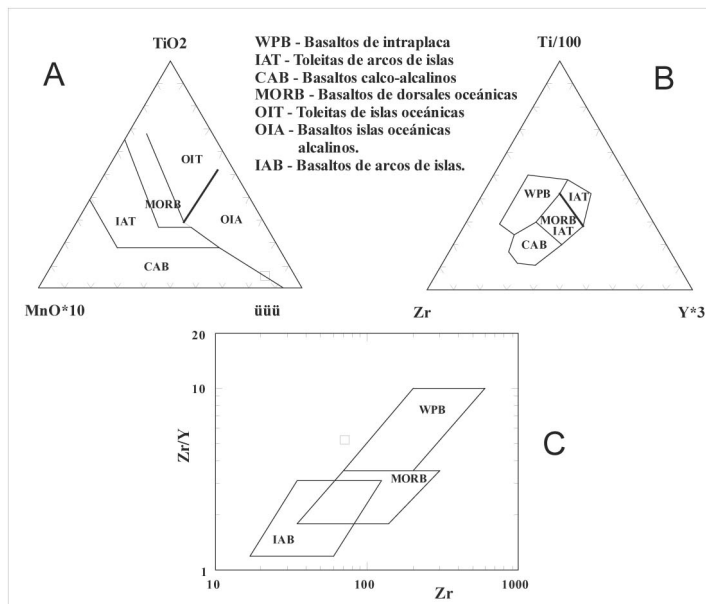
En todos los casos que se utilizan estas relaciones, la idea es encontrar un mineral con un par único de elementos para los cuales haya un valor relativamente alto de  $D$  para un elemento y un valor relativamente bajo de  $D$  para el otro. La relación entre estos elementos es entonces sensitiva al fraccionamiento liquido/cristal asociada con un mineral particular.

Hay una miríada de aplicaciones de elementos trazas a petrología, incluyendo algunos que no son específicos de un mineral. Por ejemplo, la relación de dos elementos trazas altamente incompatibles debería ser igual a través de toda una serie de magmas desarrollados desde un centro volcánico por cristalización fraccionada, porque los minerales que cristalizan los remueven muy poco. Si las rocas volcánicas provienen desde distintos magmas o fuentes, las relaciones esperadas deberían ser más variables.

La Tabla 9-6 es una síntesis de Green (1980) de algunos importantes elementos trazas usado como trazadores petrogenéticos procurando identificar a los minerales involucrados en la diferenciación o en la fusión parcial, siendo conveniente su utilización en diagramas de variación, para una suite de rocas relacionadas, con un rango de composiciones y en un área determinada. El decrecimiento de estos elementos en una serie de rocas implica el fraccionamiento de una fase en la cual se encontraba concentrado. Altas concentraciones de elementos trazas en un magma madre puede reflejar las altas concentraciones del elemento en la roca fuente, que ayuda a restringir la mineralogía de dichas rocas.

## Criterios geoquímicos para discriminar entre ambientes tectónicos

Algunos patrones de elementos trazas que se reconocen para las rocas ígneas muestran tendencias o relaciones distintivas que se correlacionan empíricamente con ambientes tectónicos particulares, tales como dorsales medio-oceánicas, islas oceánicas, zonas de subducción, etc. Por supuesto los ejemplos modernos son rápidamente caracterizados en base



**Fig. 9-6.** Algunos diagramas utilizados, utilizando distintos parámetros, para inferir vulcanitas de ambientes tectónicos antiguos. A: Mullen (1983). B: Pearce y Cann (1973). C: Pearce y Norry (1979).

a criterios de campo y de localización, pero las características químicas pueden ser aplicadas a rocas ígneas más antiguas, las cuales pueden estar deformadas, falladas, desplazadas y aisladas de su ambiente original.

La Fig. 9-6 muestra algunos ejemplos de uso de las relaciones de algunos elementos trazas y menores para indicar la fuente original de rocas volcánicas máficas que ahora se encuentran en terrenos metamorizados en facies de esquistos verdes o anfibolitas y que su fuente no es claramente identificable. Si se analizan los terrenos integrados por rocas antiguas deformadas, se pueden proyectar en distintos diagramas para poder inferir su ambiente tectónico original.

Estas técnicas químicas que son estrictamente empíricas, son usadas extensamente como soporte, para interpretar la historia de rocas ígneas antiguas. El uso de los resultados son a veces ambiguos por la gran cantidad de variables involucradas: la roca fuente, la extensión de la fusión parcial, la cristalización fraccionada, la mezcla de magmas, la asimilación de la roca de caja y los efectos del metamorfismo posterior. Aunque los efectos del metamorfismo pueden ser minimizados eligiendo elementos trazas considerados como inmóviles durante el metamorfismo (tales como Ti, Cr, Zr, Hf, Y). Los efectos de la cristalización fraccionada, asimilación y mezcla de magmas pueden ser minimizados en las rocas volcánicas, por la aplicación de dichas técnicas.

Las rocas se pueden proyectar en diferentes campos en diferentes diagramas, dejando a los investigadores decidir la validez de las aproximaciones. Los diferentes ambientes tectónicos, tienen firmas geoquímicas distintivas, lo cual sugiere que la cuidadosa aplicación de estas técnicas, apoya la información de campo.

## Isótopos

Los isótopos se dividen en estables y radiogénicos. Los isótopos estables comprenden al oxígeno, hidrógeno, carbono y azufre, como así también  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{144}\text{Nd}$ ,  $^{39}\text{K}$ ,  $^{41}\text{K}$ .

Los isótopos radiogénicos incluyen:  $^{40}\text{K}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{176}\text{Lu}$ ,  $^{187}\text{Re}$ ,  $^{143}\text{Nd}$ ,  $^{87}\text{Sr}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{40}\text{Ar}$ ,  $^{40}\text{Ca}$ . Los sistemas geocronológicos tienen distintas temperaturas de cierre, por lo que de acuerdo con las observaciones se aplican en cada caso.

Los isótopos radiactivos de K, Rb, Sm, U y Th son muy importantes para establecer la cronología de los eventos magmáticos. Estos isótopos junto a los estables, son de gran importancia como trazadores petrogenéticos en la evaluación de la evolución de los magmas.

Los isótopos de un elemento, son átomos cuyo núcleo contiene el mismo número de protones pero diferente número de neutrones. Los diferentes isótopos nos dan una visión de: 1) las edades de las rocas o minerales; 2) las temperaturas a las que los minerales cristalizan en equilibrio; 3) la fuente de la roca magmática o metamórfica, y 4) procesos que actúan en el cuerpo de roca durante su historia.

En petrología, los isótopos de oxígeno, rubidio, estroncio, plomo, uranio, torio, samario y neodimio, entre otros usos tienen significado especial en petrología. Los isótopos de oxígeno son de gran valor como geotermómetros; y los isótopos de oxígeno, estroncio, plomo y neodimio son trazadores isotópicos o indican las fuentes del material que constituyen un cuerpo de roca.

## Isótopos de Oxígeno

El oxígeno tiene tres isótopos estables, no sujetos a decaimiento radiactivo, cuya

abundancia en el agua de mar es:

$^{16}\text{O}$	99,756%
$^{17}\text{O}$	0,039
$^{18}\text{O}$	0,205

Variaciones importantes en abundancia de estos isótopos tienen lugar en aguas naturales, rocas y minerales. La manera convencional de expresar la composición isotópica es refiriéndola a la relación  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  del estándar del agua oceánica promedio,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  SMOW

$$\delta^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = [(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{SMOW}}) - 1] * 1000 \quad (9-1)$$

El valor  $\delta$  está expresado en partes por mil. El agua meteórica está enriquecida en  $^{16}\text{O}$  en relación al  $^{18}\text{O}$  y así tiene valores negativos ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  del agua  $> ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{SMOW}}$ ). Las rocas generalmente tienen valores  $\delta$  positivos.

Las variaciones en las abundancias en isótopos de oxígeno están causadas por mecanismos de fraccionamiento, donde un isótopo es preferencialmente incorporado en un mineral con respecto a otro. Como la presión de vapor, o la tendencia a escapar de un isótopo es inversamente proporcional a su masa, durante la evaporación del agua de mar a la atmósfera, esta agua se enriquece en el isótopo más liviano  $^{16}\text{O}$ . El fraccionamiento de isótopos livianos tales como el oxígeno, depende de la temperatura, pero es insensible a la presión. En un sistema en equilibrio, la composición isotópica de dos fases que coexisten, tales como calcita-agua, cuarzo-agua o cuarzo-feldespato, es función de la temperatura. Un par de minerales que se forman en equilibrio en la naturaleza, pueden ser usados como geotermómetros.

## Isótopos de Potasio y Argón

El potasio tiene tres isótopos  $\text{K}^{39}$ ,  $\text{K}^{40}$  y  $\text{K}^{41}$ , de los cuales sólo el  $\text{K}^{40}$  es radiactivo con una vida media de 1250 millones de años, dando lugar a dos isótopos hijos:  $\text{Ar}^{40}$  (por captura de electrones) y  $\text{Ca}^{40}$  por decaimiento  $\beta$ . El método de datación se utiliza esencialmente para minerales ricos en potasio como biotita y moscovita, más que para roca total y da buenos resultados en rocas volcánicas.

## Isótopos de Rubidio y Estroncio

El Rb se presenta en la naturaleza con los isótopos  $^{86}\text{Rb}$  y  $^{87}\text{Rb}$ , este último es radiactivo y decae a  $^{87}\text{Sr}$  por emisión- $\beta$ , con una vida media de 50 Ga. La abundancia relativa presente de los isótopos de rubidio es – 72,17 % de  $^{86}\text{Rb}$  y 27,83 % de  $^{87}\text{Rb}$  – que es igual en todas las rocas y minerales, indiferente de la edad, indicando que estos isótopos pesados estaban mezclados en el origen de la tierra y no han experimentado fraccionamiento durante los procesos geológicos que actuaron sobre ellos.

La carga iónica y electronegatividad de los iones Rb y K, es la misma. El Rb sustituye al K en las micas y en los feldespatos potásicos. Las rocas y minerales que tienen alto contenido en K, también tienen alto contenido en Rb, aunque la relación K/Rb no es uniforme en todas las rocas.

La cristal-química del Sr es más complicada que la del Rb, pero en forma similar al Ca, hace que el Sr se concentre en las plagioclasas cálcicas y en el apatito. Los sitios ocupados por el  $\text{Ca}^{+2}$  en los piroxenos, pueden ser reemplazados por  $\text{Sr}^{+2}$ .

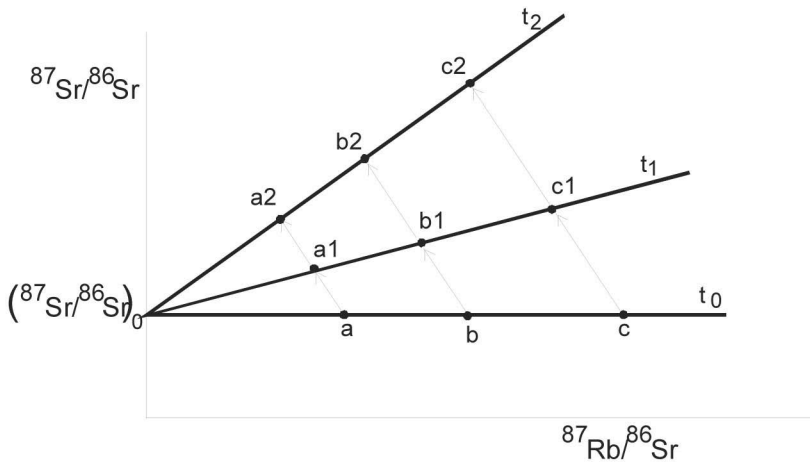
El estroncio tiene cuatro isótopos estables,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$  y  $^{84}\text{Sr}$ , cuyas abundancias relativas son, 10: 0,7: 1: 0,07, respectivamente. Pero como el  $^{87}\text{Sr}$  es producido por el decaimiento radiactivo del  $^{87}\text{Rb}$ , su abundancia actual en las rocas no sólo depende de la cantidad de  $^{87}\text{Sr}$  presente cuando el material se formó, sino también de la concentración de Rb y de la edad. Los materiales ricos en Rb, tales como las micas y feldespatos alcalinos, tendrán contenidos importantes de  $^{87}\text{Sr}$ , especialmente si ellos son viejos. Como las relaciones isotópicas pueden ser medidas con precisión mediante el espectrómetro de masas y la abundancia de  $^{87}\text{Sr}$  se expresa por la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , donde la abundancia del  $^{86}\text{Sr}$  es constante. Las relaciones entre la relación actual entre  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  y la relación inicial  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ , cuando la roca o el mineral se formó, el contenido de Rb para una edad de  $t$  años y para una constante de decaimiento  $\lambda$  se expresa por la ecuación:

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 + (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}) (e^{\lambda t} - 1) \quad (9-2)$$

donde  $\lambda$  es de  $1,42 \cdot 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ , para el decaimiento de Rb a Sr. Para valores de  $\lambda t$  menores que 0,1,  $e^{\lambda t} - 1 \sim \lambda t$ . Así la ecuación, para edades menores a 70 Ga (que cubren la mayoría de las rocas terrestres) se reduce a:

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 + (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}) \lambda t \quad (9-3)$$

Esta es una ecuación lineal de la forma  $y = a + xb$ , donde se proyecta  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  vs.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  como ilustra la Fig. 9-7. En esta figura, tres líneas rectas (isócronas) representan tres edades diferentes:  $t_0$ ,  $t_1$  y  $t_2$ . Consideremos primero la línea horizontal  $t_0$ . Los tres puntos, a, b y c, representan los análisis de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  y  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  de tres minerales de una misma roca, o tres rocas cogenéticas con diferentes concentraciones de Rb y Sr. Como los isótopos de Sr no se fraccionan, los valores de las tres muestras deben ser similares en el momento de separación desde el manto y su cristalización, por lo que la línea que une a los tres puntos indica el comienzo de la cristalización de los minerales o rocas, independientemente del sistema isotópico.

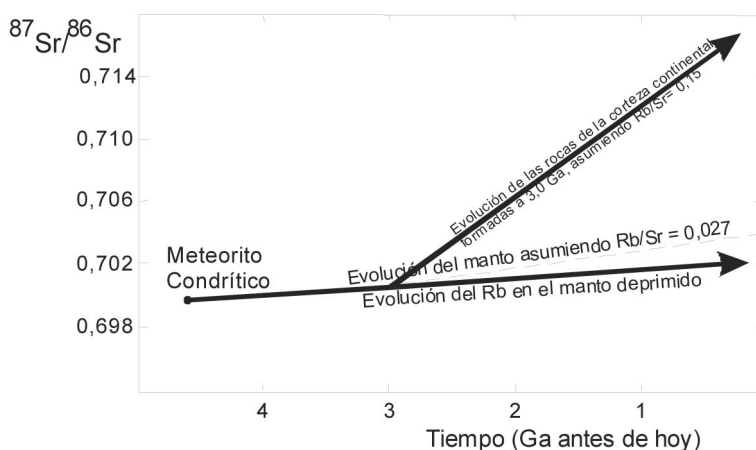


**Fig. 9-7.** Diagrama de isócrona Rb/Sr mostrando la evolución isotópica en un período de tiempo, de tres rocas o minerales (a, b y c), con diferentes relaciones Rb/Sr después de su derivación desde una fuente homogénea para un tiempo  $t_0$ .

Continuando  $t_0$ , el  $^{87}\text{Rb}$  de cada muestra continuamente está transformándose en  $^{87}\text{Sr}$ , así el  $^{87}\text{Rb}$  va decreciendo al mismo tiempo que el  $^{87}\text{Sr}$  va aumentando, así cada punto va evolucionando como indican las flechas, hasta los puntos  $a_1$ ,  $b_1$  y  $c_1$ , al tiempo  $t_1$ . Como la relación de decaimiento radiactivo es similar para todos, los tres puntos continúan siendo colineales, definiendo una nueva línea o isócrona, con pendiente positiva. Tal isócrona nos

da dos informaciones; la primera (ecuación 9-3) nos dice que la pendiente es igual a  $\lambda t$  y para cualquier valor conocido de  $\lambda$  puede ser calculada la edad de la roca para el tiempo  $t_1$  ( $t_1 - t_0$ ). Segundo la línea que une los tres puntos para  $t_1$  puede ser extrapolada a cero de  $^{87}\text{Rb}$ . Naturalmente, si  $^{87}\text{Rb} = 0$ , no se podría haber creado nuevo  $^{87}\text{Sr}$ , así que la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de las tres rocas se interceptan en el origen o  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ , que indica el tiempo en que se empezó a separar fundido desde una fuente sólida. Lo mismo se deduce para un tiempo  $t_2$ .

La relación se mide de los minerales separados de una roca, o sobre un grupo de rocas genéticamente relacionadas, que correspondería a un sistema cerrado para  $t = 0$ , la línea que definen los puntos se denomina isócrona. La intercepción de la isócrona con el eje y es la relación inicial  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ , y la pendiente de la línea determina la edad para la constante de decaimiento  $\lambda t$ . En razón de la larga vida media del  $^{87}\text{Rb}$ , la medición de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  presente, por medio del espectrómetro de masas, en muestras de sólo pocos millones años, muestran todas esencialmente la misma relación inicial.



**Fig. 9-8.** Estimación de la evolución de los isótopos de Rb y Sr en el manto superior de la Tierra, asumiendo un evento de fusión a gran escala que produzca los continentes de tipo granitoide.

La relación inicial  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$  sirve como importante trazador genético. Los magmas derivados por fusión parcial de una roca fuente tienen alta relación Rb/Sr, o materiales contaminados, tales como vieja corteza continental, lo cual lleva en forma inherente una alta relación inicial. Cuando la roca fuente es el manto peridotítico, la relación Rb/Sr es baja y los magmas derivados tendrán baja relación inicial.

En la Fig. 9-8, muestra que después del origen de la tierra, hace 4,6 Ga y asumiendo una composición original correspondiente a un meteorito condritico, el manto peridotítico superior y la corteza granítica continental han experimentado un incremento en la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  debido al lento decaimiento del  $^{87}\text{Rb}$ . Las relaciones corticales, se han incrementado en forma importante en razón de la relación Rb/Sr. El modelo asume que la corteza granítica ha sido derivada del manto durante la mayor parte de la historia geológica de la tierra y que segmentos de la vieja corteza ahora tienen alta relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Los magmas derivados del manto tienen relaciones generalmente  $<0,706$ , mientras que los derivados por fusión o asimilación de corteza continental tienen relaciones  $>0,706$ .

El manto peridotítico y los basaltos oceánicos derivados por fusión parcial, son muy bajos en K y elementos asociados, por lo que tienen baja relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de 0,701 a 0,705, que son próximos al valor primitivo de los meteoritos de 0,698, los que no estarían modificados.

Los basaltos jóvenes, muestran baja relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , en estrecha relación con los valores del manto. Los basaltos continentales derivados del manto, sufren contaminación y pueden tener relaciones iniciales  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  más altas.

Las rocas graníticas formadas en la corteza continental, tienen la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del basamento. Estos granitos tienen relaciones bajas de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (0,705 - 0,708) y serían derivados del manto, o de la base de la corteza. Por otra parte, los magmas graníticos pueden formarse en la corteza, por fusión parcial de metasedimentos con relaciones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de 0,7035 a 0,7103.

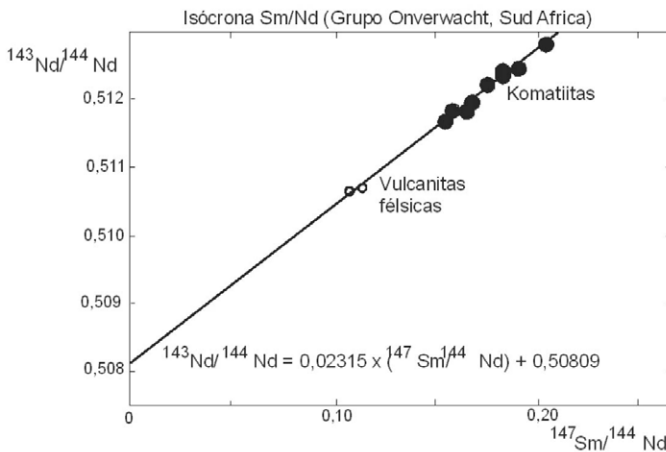
Las rocas andesíticas o basálticas ricas en álcalis tienen relaciones intermedias  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , de 0,705 a 0,710 y se habrían formado por contaminación en la corteza, que es alta en K, del magma basáltico bajo en K (y por lo tanto bajo en Rb).

Los gabros alcalinos, sienitas alcalinas y carbonatitas asociadas, tienen baja a moderadas relaciones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , indicando derivación desde el manto.

Aunque las relaciones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , son una poderosa herramienta en la interpretación de la historia de las rocas ígneas, más que una interpretación, serán datos isotópicos aptos. En todas las instancias, los datos isotópicos deben ser compatibles con los datos petrológicos y geológicos.

## Isótopos de Samario y Neodimio

Hay varios isótopos de estas tierras raras livianas, pero uno de los más relevantes en geocronología y en petrología es el  $^{147}\text{Sm}$ , que decae a  $^{143}\text{Nd}$ , por emisión alfa, con una vida media de 106 Ga. La abundancia de los productos hijos se relaciona a la relación con el isótopo estable  $^{144}\text{Nd}$ , por la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ .



**Fig. 9-9.** Isócrona Sm/Nd sobre roca total de vulcanitas ultramáficas y félsicas del Grupo Onverwacht de Sud Africa. Edad calculada de 3,54 Ga +/- 30 Ma. (Hamilton et al. 1979).

El sistema isotópico Sm/Nd es similar al de Rb/Sr. Ellos son isótopos incompatibles y tienden, de preferencia, a fraccionarse en los fundidos. En razón que el Nd tiene número atómico más bajo y es de mayor tamaño que el Sm, tiende a concentrarse algo más en los líquidos, que el Sm. Como resultado la relación Sm/Nd decrece en los fundidos parciales



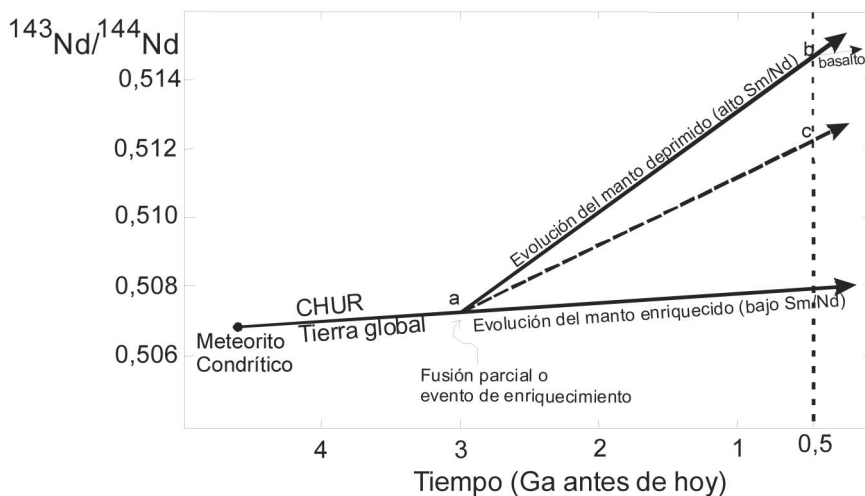
(en comparación con la fuente), o en los líquidos tardíos se produce una cristalización fraccionada progresiva.

El  $^{147}\text{Sm} > ^{143}\text{Nd}$  por emisión alfa, por:  $\lambda = 6,54 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$ . Una isócrona de decaimiento radiactivo, se deriva con referencia al isótopo  $^{144}\text{Nd}$ , que no es radiactivo:

$$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_0 + (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}) \lambda t \quad (9-4)$$

La aproximación de  $\lambda t$  para  $(e^{-\lambda t} - 1)$  es buena para edades menores a  $1,5 \times 10^{12}$  años. La medición de los isótopos de Sm y Nd, es laboriosa por los pequeños valores que son utilizados, tales como para la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  es de 0,510 a 0,512, lo que hace que en las rocas las relaciones Sm/Nd sean de 0,1 a 2,0 (comparar con las relaciones Rb/Sr que son de 0,005 a 3,0).

La Fig. 9-9 es un ejemplo de isócrona Sm-Nd para análisis sobre roca total. Los datos definen una buena tendencia lineal con una pendiente de 0,02135, igual a  $\lambda t$ , con una edad de 3,54 Ga. La intersección da una relación inicial de  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_0$  de 0,50809.



**Fig. 9-10.** Estimación de la evolución de isótopos de Nd en el manto superior de la Tierra, asumiendo una fusión a gran escala a 3,0 Ga antes del presente (Wilson 1991).

La Fig. 9-10 muestra la evolución  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_0$  del manto superior con el tiempo.

El CHUR (reservorio condritico uniforme) es una estimación de la composición condritica promedio estimada por DePaolo y Wasserburg (1976). Desde el modelo condritico la línea del CHUR y de la Tierra global, muestra una evolución del manto de la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , si fuera un sistema cerrado. En razón que el  $^{144}\text{Nd}$  no es un producto radiogénico, es constante en el tiempo. Como el  $^{147}\text{Sm}$  decae para dar  $^{143}\text{Nd}$ , la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  se incrementa gradualmente. La línea tierra global CHUR se deriva aplicando la ecuación (9-4) para estimar el valor presente de la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,512638$  y la relación  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0,1967$  en el condrito. La línea tierra global CHUR es entonces igual a  $0,0512628 - 0,1967 \times (e^{\lambda t} - 1)$ .

Luego se postula el evento de fusión parcial a 3,0 Ga b.p. (punto a en la Fig. 9-8). Una alternativa para la fusión parcial pudo haber sido un evento en el manto enriquecido, que está presente en algunas localidades debajo de los continentes. Cualitativamente al menos, los fundidos parciales (que eventualmente se incorporan a la corteza), podrían enriquecer al manto de manera similar. El manto deprimido muestra relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  que aumenta con el tiempo en el fundido enriquecido. Esto es porque la fusión parcial del manto remueve más Nd que Sm. Esto deprime al manto en los isótopos hijos, al contrario que en el sistema

Rb/Sr, que la roca madre es deprimida. Como resultado de la depresión en el contenido de los isótopos hijos en áreas parcialmente fundidas del manto, la relación Sm/Nd será mas alta con el tiempo, generando relativamente mas  $^{143}\text{Nd}$  radiogénico que  $^{147}\text{Sm}$ , que la relación original  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ . Otras áreas del manto pueden enriquecerse (por fundidos residentes remanentes y localmente concentrar Nd, o por fluidos metamórficos que concentran y depositan Nd). Tales áreas de manto enriquecido o de fundidos derivados del manto, siguen la tendencia de la Fig.9-10, reflejando bajas relaciones Sm/Nd, que generan pequeñas cantidades de  $^{143}\text{Nd}$  y que disminuye la gran cantidad inicial de Nd presente en el sistema.

Naturalmente los basaltos derivados del manto tienen la misma relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  que la fuente en el tiempo de la fusión parcial, porque el Nd no se fracciona durante los procesos de fusión o cristalización.

$$\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{CHUR},t} = \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{CHUR},\text{hoy}} - \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{CHUR},\text{hoy}} \quad (9-5)$$

La razón en las diferencias en las relaciones de los isótopos de Nd son pequeñas, DePaolo y Wasserburg (1976) introducen el término  $\epsilon$ , que se define como:

$$\epsilon_{\text{Nd}} = \left[\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{inicial}} / \text{ItCHUR} - 1\right] \times 10.000 \quad (9-6)$$

Donde ItCHUR es la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  para el CHUR en el tiempo (t) de formación de la roca. El valor de  $\epsilon_{\text{Nd}}$  positivo significa deprimido (o sea alto en  $^{143}\text{Nd}$ ) y el  $\epsilon_{\text{Nd}}$  negativo, es enriquecido (o sea bajo en  $^{143}\text{Nd}$ ), ambos con respecto al CHUR estándar (corregido para el tiempo a lo largo de la línea tierra global CHUR (Fig. 9-9). Así un  $\epsilon_{\text{Nd}}$  positivo implica derivación de una fuente mantélica deprimida y un valor negativo de  $\epsilon_{\text{Nd}}$ , indica que la roca fue derivada tanto de un manto enriquecido o una fuente cortical enriquecida con el tiempo.

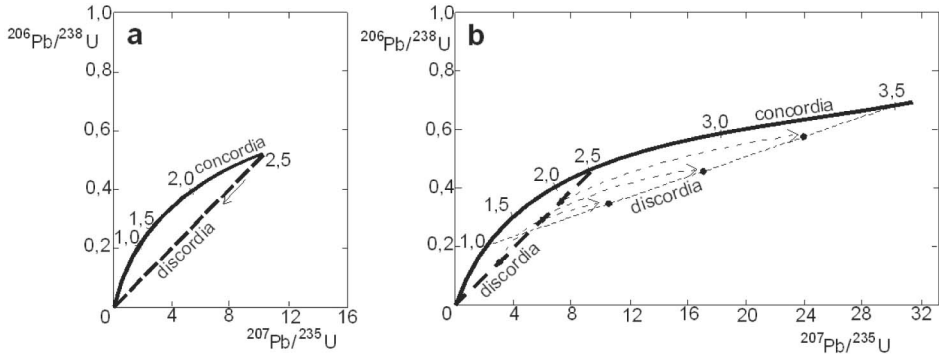
Como ejemplo al considerar el basalto derivado de un manto deprimido en el punto b (Fig. 9-8), equivale a 500 Ma b.p. Este basalto enriquecido evoluciona a lo largo de la línea marcada en el basalto. Si se tienen algunas muestras con un rango de relaciones Sm/Nd se podría derivar una isócrona, y usar la derivada de la edad y  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{inicial}}$  para este basalto en el punto b. Esto podría ser comparado a ItCHUR al tiempo de formación del basalto (punto c de la evolución de la línea tierra global CHUR). Desde aquí si se usa la ecuación (9-5) para determinar  $\epsilon_{\text{Nd}} = (0,515/0,512 - 1) \times 104 = 5,86$  que es un valor positivo y que soporta el modelo que la roca fue derivada desde una fuente deprimida. Como ejemplo más cuantitativo, consideramos las rocas volcánicas de la Fig. 9-13  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_0$  es la intercepción de la línea de regresión = 0,50809. El ItCHUR a 3,54 Ga puede ser calculado por la ecuación (9-5) sustituyendo  $t = 3,54 \times 10^9$ , da 0,508031. Sustituyendo este valor en la ecuación (9-6) queda:  $\epsilon_{\text{Nd}} = [(0,50809/0,508031) - 1] \times 10.000 = 1,16$  que sugiere una fuente mantélica suavemente deprimida.

Los isótopos de Sm y Nd muestran significativas ventajas sobre otros sistemas tales como Rb/Sr y U/Pb, porque el Sm y el Nd se encuentran en minerales como piroxenos y plagioclasas y no están sujetos a perturbaciones químicas. Así los procesos geológicos tales como deformación intracristalina y recristalización, que acompañan al metamorfismo y que pueden perturbar en forma importante a los sistemas abiertos Rb-Sr y U-Pb, no afectan al sistema Sm-Nd. La comparación de las relaciones isotópicas del Sr y Nd, permite construir modelos de evolución magmática – fusión parcial del manto, contaminación cortical, interacción entre magmas basálticos oceánicos y agua de mar – que podía hacerse sólo con los isótopos de Sr.

## Sistema U-Th-Pb

Este sistema es muy complejo e involucra a los isótopos radiactivos de Uranio ( $^{234}\text{U}$ ,

$^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) y tres isótopos radiogénicos de Plomo ( $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ), sólo el  $^{204}\text{Pb}$  no es radiogénico. U, Th y Pb, son todos elementos incompatibles y se concentran en los fundidos tempranos y son incorporados especialmente en la corteza continental. Al contenido de Pb original en las rocas, la composición isotópica del Pb se incrementa en función de tres reacciones de decaimiento radiactivo que involucran la destrucción del U y Th a Pb.



**Fig. 9-11.** Diagrama concordia que ilustra el desarrollo isotópico de Pb de una roca de 3,5 Ga con un único episodio de pérdida de Pb. A: los isótopos radiogénicos evolucionan simultáneamente siguiendo la curva de concordia por 2,5 Ga, cuando un evento térmico o infiltración de fluidos causa la pérdida de Pb. Ambos isótopos de Pb se pierden en la misma proporción que existen en la roca original, de tal manera la composición isotópica se deprime en las rocas siguiendo la tendencia según la discordia, directamente hasta el origen (según la flecha). B: Los círculos llenos representan rocas hipotéticas con diferentes grados de depresión según el evento. La evolución continua del sistema de Pb para 1,0 Ga forma rocas no deprimidas que siguen la concordia por 3,5 Ga de evolución. Las rocas deprimidas siguen curvas de discordias separadas (líneas de puntos), hacia nuevas posiciones. La discordia final intersecta a la curva no deprimida en dos puntos; uno que da la edad total de la roca y el otro da la edad del evento de depresión (Faure 1986).

$$^{238}\text{U} > ^{234}\text{U} > ^{206}\text{Pb} \quad (\lambda = 1,5512 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}) \quad (9-7)$$

$$^{235}\text{U} > ^{207}\text{Pb} \quad (\lambda = 9,8485 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}) \quad (9-8)$$

$$^{232}\text{Th} > ^{208}\text{Pb} \quad (\lambda = 4,9475 \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}) \quad (9-9)$$

Con tres esquemas concomitantes de decaimiento el sistema U-Pb-Th, puede ser bastante complejo. Cada sistema puede ser tratado independientemente usando técnicas isocrónicas estándar. Un tratamiento común, es usar las ecuaciones (9-7) y (9-8) simultáneamente. La Fig. 9-11 ilustra el desarrollo isotópico de  $^{206}\text{Pb}$  y  $^{207}\text{Pb}$  desde una hipotética roca Precámbrica. La Fig. 9-11 A muestra el desarrollo del sistema Pb para los primeros 2,5 Ga de historia de la roca. Si el  $^{206}\text{Pb}$  y el  $^{207}\text{Pb}$  radiogénicos, evolucionan simultáneamente según las ecuaciones (9-7) y (9-8), los isótopos (cuando se los estandariza dividiendo por sus concentraciones parentales), siguen la curva mostrada, llamada concordia. Todas las muestras naturales con sistemas U-Pb coherentes, pueden desarrollarse a lo largo de esta curva de concordia. En razón de la pequeña constante de decaimiento, el  $^{235}\text{U}$  decae más rápido y así la relación  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  es siempre mayor que la relación  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ , en cualquier tiempo y la diferencia crece con el paso del tiempo, resultando la característica forma cóncava hacia debajo de la concordia.

Suponiendo que ha 2,5 Ga de evolución el conjunto rocoso es perturbado por algún evento que causa alguna pérdida del Pb, que es móvil. Este fenómeno puede ser un evento de fusión, o de metamorfismo térmico, o infiltración de fluidos que recogen los elementos LIL, incluyendo al Pb. Como los isótopos de Pb no sufren fraccionamiento cuando se deprimen, todos serán deprimidos de acuerdo a su concentración en la roca. Como resultado el sistema de isótopos de Pb se mueve directamente hacia el origen, desde los 2,5 Ga, punto sobre la concordia, siguiendo una línea llamada discordia (Fig. 9-12).

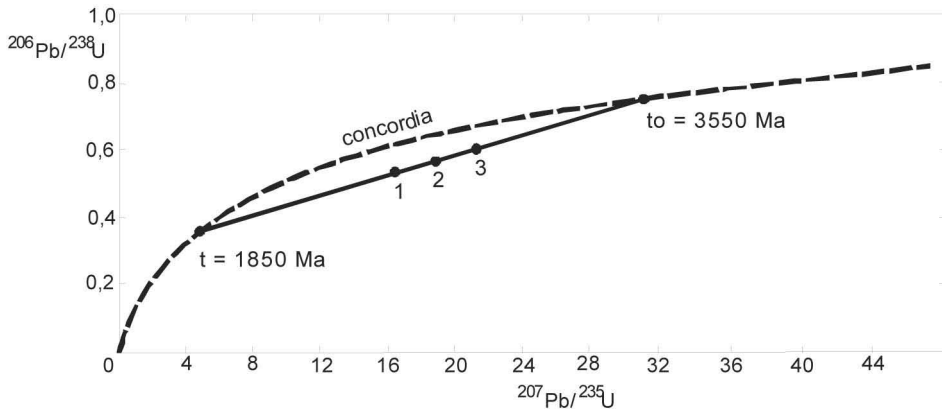


Fig. 9-12. Diagrama concordia para tres circones discordantes de un gneis Arqueano. La discordia intersecta a la concordia a 3,55 Ga, que da la edad U-Pb del gneis y a 1,85 Ga que indica el evento U-Pb de depresión (Faure 1986).

Asumiendo que tenemos cuatro rocas diferentes o 4 granos de circón conteniendo U-Pb en una roca y que cada uno es deprimido en Pb en diferentes grados. Una roca (o circón) que no sea deprimido, permanecerá sobre la concordia, mientras que los otros se moverán a tres puntos diferentes a lo largo de la discordia, que se representan por los puntos 1, 2 y 3.

Continuando con el evento de agotamiento, el sistema continúa evolucionando por otro 1 Ga (Fig.9-11b). La roca o circón deprimido sigue la evolución de la concordia por un total de 3,5 Ga. Las otras tres muestras siguen sus propias curvas de concordia (puntos) desde su punto de origen a 2,5 Ga de la discordia. Después de 1 Ga, ellos son todavía colineales y definen una nueva discordia. La discordia final intersecta a la concordia en dos puntos. Uno a la derecha intersecta a la concordia en el punto que da el total de años del sistema (3,5 Ga). La intersección sobre la izquierda es a 1,0 Ga, la edad del evento de depresión.

En la Fig. 9-10 se observa un diagrama concordia para tres circones, que definen tres puntos de una buena discordia lineal. Cuando la curva de concordia es agregada al diagrama, la discordia intercepta a la concordia a 3,55 Ga (la edad U-Pb del granito) y a 1,85 Ga (la edad del episodio de pérdida de Pb).

Los circones con diferentes edades pueden encontrarse en la misma roca y pueden ser reconocidos por diferencias en el color, morfología o cristalinidad. Agregados de circones similares pueden ser analizados por espectrografía de masa convencional, si se tiene suficiente material. Un nuevo método utilizado es la microsonda iónica, similar a un microsonda electrónica, pero que bombardea la muestra con una emisión concentrada de iones oxígeno, en lugar de electrones. El impacto de los iones forma un delgado cráter en la muestra, enviando iones de la muestra al espectrómetro de masas, el cual analiza el material liberado. La microsonda iónica puede analizar pequeñas áreas de un cristal de circón, lo que permite el estudio de cristales individuales o incluso de las zonas de crecimiento de un circón.

Los errores reportados en una determinación de edad son errores estadísticos de análisis y no reflejan errores sistemáticos impuestos por metamorfismo o alteración. De hecho en los sistemas isotópicos pueden darse resultados lineales y producen lo que se denomina una errorcrona y similarmente errores en la relación inicial.

## Sistema Lutecio – Hafnio

El Lutecio  $^{176}\text{Lu}$  decae a Hafnio  $^{176}\text{Hf}$  con una vida de medio de 35.700 Ma.

El esquema de decaimiento ha sido poco usado hasta ahora para dataciones, especialmente debido a la vida media de  $^{176}\text{Lu}$ , que recién está siendo calibrada adecuadamente, pero las variaciones  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ , se está utilizando para diferenciar las fuentes de los magmas y a establecer la heterogeneidad de la corteza y del manto.

## Sistema Renio – Osmio

El decaimiento del Renio  $^{187}\text{Re}$  a Osmio  $^{187}\text{Os}$ , no ha sido mayormente utilizado para la determinación de edades, principalmente por la extrema abundancia del Re, con la excepción de algunos sulfuros como la molibdenita. Las variaciones resultantes en la relación  $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$  lo hacen un buen trazador isotópico y de especial interés para determinar las relaciones isotópicas padre-hijo del par Re y Os, que tienen fuerte carácter calcófilo y siderófilo.

Hay otros isótopos que también son utilizados, tales como: K - Ca,  $^{14}\text{C}$  y otros, que son usados en geocronología y como trazadores petrológicos.

## Lecturas seleccionadas

- Cox, K.G., Bell, J.D., y Pankhurst, R.J. 1979. *The Interpretation of Igneous Rocks*. 450 pp. London. George Allen & Unwin.
- DePaolo, D.J., y Wasserburg, G.J. 1976. Nd isotopic variations and petrogenetic models. *Geophys. Res. Lett.* 3: 249-252.
- Faure, G. 1986. *Principles of Isotope Geology*. Wiley. New York.
- Goldschmidt, V.M. 1937. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *J. Chem. Soc.* 655-672.
- Green, T.H. 1980. Island arc and continent-building magmatism: A review of petrogenetic models based on experimental petrology and geochemistry. *Tectonophysics* 63: 367-385.
- Hall, A. 1987. *Igneous petrology*. 573 págs. Longman Scientific & Technical.
- Hamilton, P.J., Evensen, N.M., O'Nions, R.K., Smith, H., y Erlank, A.J. 1979. Sm-Nd dating of the Onverwacht Group volcanic, Southern Africa. *Nature* 279: 298-300.
- McBirney, A.R. 1984. *Igneous Petrology*. 509 páginas. Freeman, Cooper & Co.
- Mullen, E.D. 1983. Mn/TiO<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: A minor element discriminant for basaltic rocks of oceanic environments and its implications for petrogenesis. *Earth Planet. Sci. Lett.* 62: 53-62.
- Pearce, J.A., y Cann, J.R. 1973. Ophiolite origin investigated by discriminant analysis using Ti, Zr, and Y. *Earth Planet. Sci. Lett.* 12: 339-349.
- Pearce, J.A., y Norry, M.J. 1979. Petrogenetic implications of Ti, Zr, Y, and Nb Variations in Volcanic Rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* 69: 33-47.
- Taylor, S.R., y McLennan, S.M. 1985. *The continental crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford.
- Wilson, M. 1991. *Igneous Petrogenesis*. Harper Collins Academic, 466 pp.

