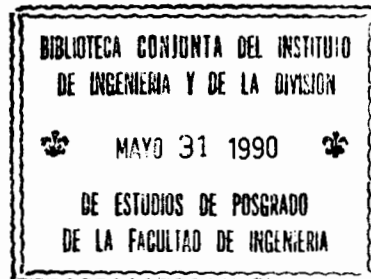


GEOQUIMICA TERMODINAMICA

VICENTE TORRES RODRIGUEZ  
EDUARDO GONZALEZ PARTIDA



FACULTAD DE INGENIERIA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
DEPARTAMENTO DE RECURSOS ENERGETICOS Y MINERALES

PRIMERA EDICION: 1989

**D-81**



DEPFI

*Handwritten:*  
D-81  
97  
117

# INDICE

Pag.

## CAPITULO I. INTRODUCCION

I.1. CONCEPTO DE GEOQUIMICA .....	1
I.2. LA GEOQUIMICA: UNA CIENCIA .....	2
1. La Observación .....	3
2. El Análisis .....	4
3. Los Mecanismos .....	4
I.3. EVOLUCION DE LAS IDEAS .....	5
1. Etapa Descriptiva - Analítica Clásica .....	5
2. Etapa Interpretativa .....	6
3. Etapa Termodinámica .....	7
4. Etapa Analítica Moderna .....	7
5. Etapa Estadística .....	8
I.4. CIENCIAS RELACIONADAS .....	8
I.5. IMPORTANCIA DE LA GEOQUIMICA .....	9

## CAPITULO II. ORIGEN Y ABUNDANCIA DE LOS ELEMENTOS QUIMICOS

II.1. ORIGEN DEL UNIVERSO Y EL SISTEMA SOLAR .....	11
1. Variación de la Constante de Gravitación Universal .....	11
2. Hipótesis Sobre el Origen del Universo y el Sistema Solar .....	12
II.2. ORIGEN DE LOS ELEMENTOS .....	16
II.3. COMPOSICION QUIMICA DE LA TIERRA, EL SISTEMA SOLAR Y EL UNIVERSO .....	17
II.4. COMPONENTES QUIMICOS DEL SISTEMA SOLAR: MINERALES COSMOLOGICOS .....	20
II.5. CLASIFICACION GEOQUIMICA DE LOS ELEMENTOS .....	21
1. La Ley Periódica .....	21
2. Clasificación Geoquímica de Goldschmidt .....	23
II.6. DISTRIBUCION DE LOS ELEMENTOS EN LA TIERRA Y SU IMPORTANCIA EN GEOLOGIA .....	25

## CAPITULO III. FUNDAMENTOS TERMODINAMICOS

III.1. INTRODUCCION .....	39
III.2. DEFINICIONES FUNDAMENTALES .....	39
1. Sistema .....	40
2. Frontera .....	40
3. Fase .....	41
4. Componente .....	41
5. Estados y Funciones de Estado .....	42
6. Estado de Equilibrio .....	43

III.3. LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA .....	43
1. Energía.....	43
2. Trabajo y Calor.....	44
3. La Energía y la Primera Ley de la Termodinámica.....	45
4. Calor de Reacción.....	50
5. Entalpía.....	50
6. Determinación de Entalpías de Reacción.....	52
7. Dependencia de la Entalpía Respecto de la Temperatura.....	62
III.4. SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA.....	66
1. Entropía.....	67
2. Cambios Isotérmicos: Energía Libre.....	68
3. Dependencia de la Entropía de las Variables de un Sistema .....	72
4. Entropía de las Reacciones Químicas.....	75
III.5. LA TERCERA LEY DE LA TERMODINAMICA: ENTROPIA ABSOLUTA .....	79

#### CAPITULO IV. TERMODINAMICA DE LAS SOLUCIONES

IV.1. LAS SOLUCIONES: EXPRESION DE LA COMPOSICION.....	85
1. Soluciones y Mezclas.....	83
2. Expresiones de la Concentración de las Soluciones.....	84
3. Solución Ideal.....	87
4. Solución Real.....	90
5. Fuerza Iónica .....	91
6. Potencial Químico: Propiedades Molares.....	91
7. Potencial Químico de Especies en Solución.....	94
IV.2. OXIDACION Y REDUCCION: ECUACION DE NERNST.....	96
IV.3. IONIZACION DEL AGUA Y ESCALA pH.....	105
IV.4. CONSTRUCCION DE DIAGRAMAS Eh-pH.....	106
1. Papel del pH (Potencial de Hidrógeno).....	108
2. Papel del Eh (Potencial de Oxido-Reducción) .....	109
3. Construcción de Diagramas Eh-pH.....	111

#### CAPITULO V. COMPORTAMIENTO DE LOS ELEMENTOS TRAZA

V.1. LOS ELEMENTOS TRAZA .....	125
V.2. DISTRIBUCION DE LOS ELEMENTOS TRAZA EN LA CORTEZA TERRESTRE.....	127
V.3. ELEMENTOS TRAZA EN ALGUNAS ROCAS IGNEAS.....	129
V.4. ELEMENTOS TRAZA EN ALGUNAS ROCAS METAMORFICAS.....	135
V.5. LA LEY DE HENRY Y SU APLICACION .....	139
V.6. LA LEY DE DISTRIBUCION DE NERNST .....	145
V.7. LEY DE LAS SOLUCIONES PARA LOS ELEMENTOS TRAZA: APLICACIONES..	148
V.8. ELEMENTOS GUIAS Y TRAZAS EN YACIMIENTOS MINERALES.....	153
V.9. LEY DE RAYLEIGH.....	157
V.10. EJEMPLO DE APLICACION DE LA LEY DE RAYLEIGH.....	162



## CAPITULO VI. REGLA DE LAS FASES Y DIAGRAMAS DE FASES

VI.1. INTRODUCCION .....	169
VI.2. DEFINICIONES .....	170
VI.3. LA REGLA DE LAS FASES DE GIBBS .....	173
VI.4. CLASIFICACION DE LOS EQUILIBRIOS SOLIDO-LIQUIDO DE DOS COMPONENTES .....	175
1. Clase A: Tipo I. Diagrama Eutéctico Simple .....	176
2. Clase A: Tipo II. Formación de un Compuesto con Punto de Fusión Congruente .....	181
3. Clase A: Tipo III. Formación de un Compuesto como re- sultado de una Reacción Peritética .....	183
4. Clase A: Tipo IV. Miscibilidad Total en el Estado Sólido .....	186
5. Clase A: Tipo V. Miscibilidad Parcial en el Estado Sólido con Eutéctico .....	192
6. Clase A: Tipo VI. Miscibilidad Parcial en el Estado Sólido, con Peritético .....	193
7. Clase B: Miscibilidad Parcial en el Estado Líquido .....	197
8. Clase C: Inmiscibilidad en los Estados Sólido y Líquido ...	200
9. Diagramas Compuestos .....	200
VI.5. APLICACION A PROBLEMAS PETROLOGICOS Y METALOGENETICOS .....	203
1. Regla de las Fases Mineralógicas .....	203
2. Los Feldespatos .....	206
3. Aplicación a Problemas Metalogenéticos .....	215

## CAPITULO VII. FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO

VII.1. INTRODUCCION .....	227
VII.2. GENERALIDADES SOBRE LOS ISOTOPOS DE AZUFRE .....	230
1. Historia .....	230
2. Elección de Estándares .....	234
VII.3. NOCION DE FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO .....	236
VII.4. EQUILIBRIO QUIMICO Y EQUILIBRIO ISOTOPICO .....	243
VII.5. REACCION MONODIRECCIONAL Y FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO .....	247
VII.6. FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO POR DIFUSION Y TERMODIFUSION .....	249
VII.7. NOCION DE BALANCE ISOTOPICO .....	250
VII.8. FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO DE SULFATOS .....	253
1. Reducción de Sulfatos .....	253
2. Oxidación Bacteriana de Sulfuros .....	254
3. Oxidación de Sulfuros en Sulfatos .....	255
VII.9. TERMODINAMICA QUIMICA E ISOTOPICA DEL AZUFRE EN SISTEMAS HIDROTERMALES .....	255
VII.10. PROCEDIMIENTO ANALITICO .....	258
VII.11. MEDIDAS ESPECTROMETRICAS .....	262
VII.12. LOS ISOTOPOS DE HIDROGENO Y OXIGENO .....	265
BIBLIOGRAFIA .....	267

## CAPITULO VIII. DECAIMIENTO RADIATIVO

VIII. 1.	PRINCIPIOS GENERALES DEL DECAIMIENTO RADIATIVO .....	273
VIII. 2.	PRINCIPIOS DE LOS METODOS DE DATAACION.....	281
	1. Ecuación Fundamental del Decaimiento Radiactivo.....	281
	2. Cronómetros Utilizables en Cada Intervalo de Tiempo...	286
	3. Los Principios de Medición.....	290
	4. La Instrumentación.....	292
VIII. 3.	EL METODO POTASIO-ARGON.....	295
	1. Introducción.....	295
	2. Principios Generales y Técnicas Analíticas.....	295
	3. Funcionamiento del Reloj Potasio-Argón.....	307
	4. Excesos y Pérdidas de Argón.....	313
	5. Las Isocronas Potasio Argón.....	317
	6. Uso del Método Potasio-Argón en Geología.....	322
	7. Evaluación de Edades Potasio-Argón.....	327
VIII. 4.	EL METODO DE DATAACION RUBIDIO-ESTRONCIO.....	330
	1. Principios.....	330
	2. Presentación e Interpretación de Resultados.....	334
	3. Forma de Trabajo.....	345
VIII. 5.	EL METODO DE DATAACION SAMARIO-NEODIMIO.....	347
	1. Introducción.....	347
	2. Principios.....	347
	3. Características Geoquímicas Importantes de las Tierras Raras o Lantánidos.....	348
	4. Geocronología por Samario-Neodimio.....	353
	5. Dominios de Aplicación en Geología.....	360
	6. Geoquímica Isotópica del Nd: Aplicaciones.....	361
	BIBLIOGRAFIA.....	369

## CAPITULO IX. GEOQUIMICA DESCRIPTIVA

	INTRODUCCION.....	377
IX. 1.	EL CICLO GEOQUIMICO .....	378
IX. 2.	GEOQUIMICA DESCRIPTIVA .....	379
	1. Elementos Alcalinos .....	381
	2. Elementos Alcalino-Terreos .....	394
	3. Ferroides .....	415
	4. Platinoides .....	432
	BIBLIOGRAFIA .....	435

## CAPITULO X. GEOQUIMICA DE LA HIDROSFERA

Por: M.C. Eduardo Morales de la Garza

	INTRODUCCION .....	439
X. 1.	OCEANOS Y MARES .....	441
	1. Origen de los Océanos .....	441
	2. Composición del Agua de Mar .....	442
	3. Propiedades del Agua de Mar .....	444
	4. Cambios Composicionales .....	447
X. 2.	CUENCAS CERRADAS .....	448

X. 3. RIOS .....	449
X. 4. AGUAS SUBTERRANEAS .....	449
BIBLIOGRAFIA .....	455

CAPITULO XI. INTRODUCCION A LA GEOQUIMICA ORGANICA

Por: Dr. Luis Obregón Andría

XI. 1. INTRODUCCION .....	457
XI. 2. ORIGEN DE LA MATERIA ORGANICA .....	457
XI. 3. MATERIA ORGANICA EN LAS ROCAS .....	458
1. Los Bituminoides .....	460
2. Los Acidos Húmicos .....	461
3. La Materia Orgánica Insoluble .....	462
XI. 4. CALIDAD Y TIPOS DE MATERIA ORGANICA .....	463
XI. 5. LAS ROCAS GENERADORAS .....	466
XI. 6. EVOLUCION DE LA MATERIA ORGANICA EN EL SUBSUELO .....	471
XI. 7. METODOS ANALITICOS .....	475
XI. 8. DETERMINACION DEL GRADO DE EVOLUCION DE LA MATERIA ORGANICA .....	478
XI. 9. PARAMETROS EMPLEADOS EN LA DETERMINACION DEL POTENCIAL GENERADOR .....	485
BIBLIOGRAFIA .....	487

CAPITULO XII. LOS ISOTOPOS DEL CARBONO

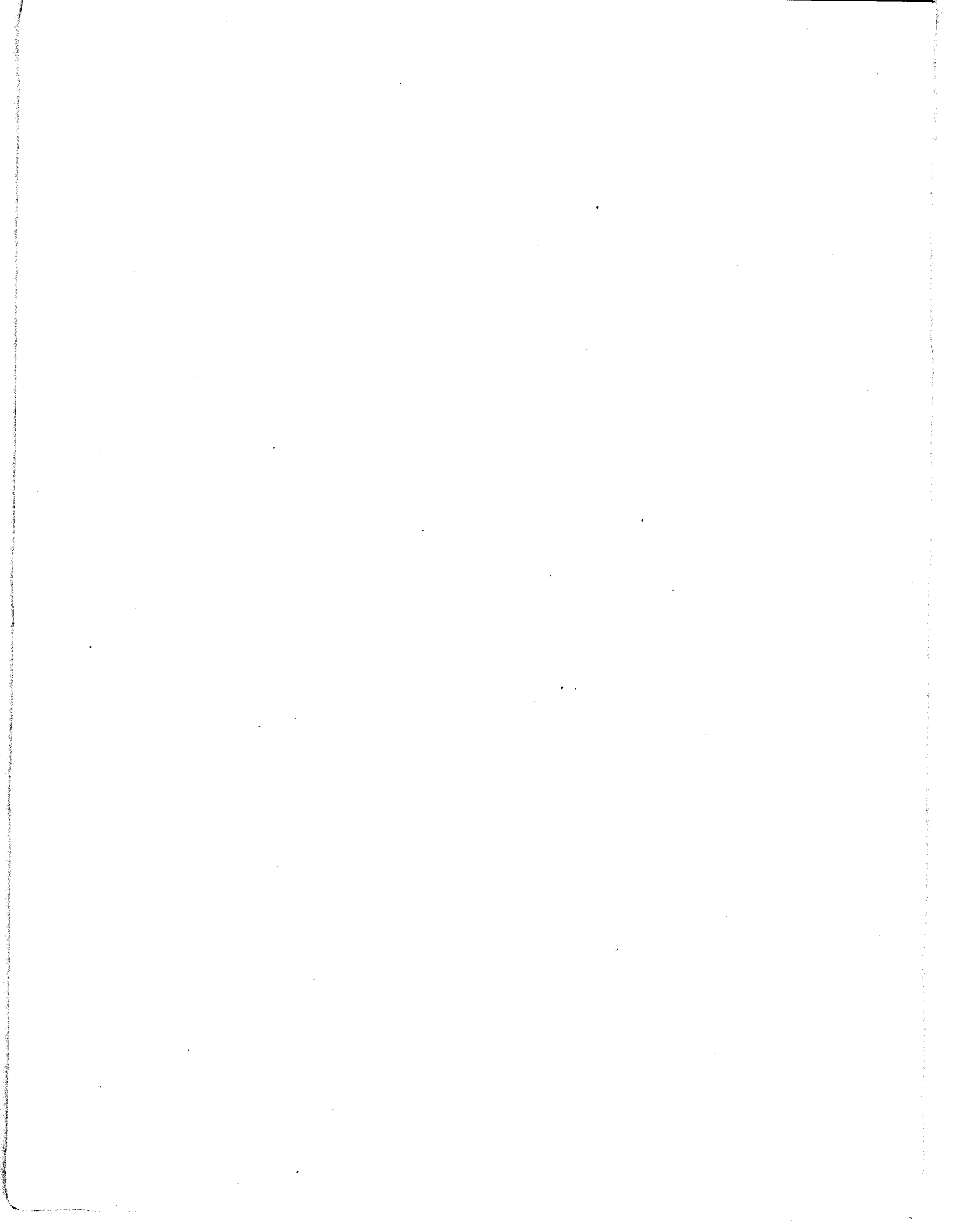
Por: Ing. Jorge Nieto Obregón

XII. 1. INTRODUCCION .....	489
1. Distribución en el Universo y la Tierra .....	489
2. Isótopos del Carbono .....	490
3. Estándar de Referencia .....	490
XII. 2. FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO DEL CARBONO .....	491
1. Procesos Naturales del Fraccionamiento Isotópico .....	491
2. El Carbono en la Biósfera .....	491
3. El Carbono en los Combustible Fósiles .....	493
4. El Carbono en Rocas Sedimentarias .....	495
5. El Carbono en Carbonatitas y Diamantes .....	497
6. El Carbono en Rocas Igneas y Gases Volcánicos .....	499
7. El Carbono en Condritas Carbonosas .....	500
8. El Carbono en Mármoles y Grafito .....	500
9. El Carbono en Yacimientos Minerales .....	502
BIBLIOGRAFIA .....	504

CAPITULO XIII. GEOQUIMICA EN LA GEOTERMIA

Por: M.I. Raymundo Martínez Serrano

XIII. 1. INTRODUCCION .....	509
XIII. 2. GEOTERMOMETROS CUALITATIVOS .....	509
XIII. 3. GEOTERMOMETROS CUANTITATIVOS .....	510
XIII. 4. GEOTERMOMETROS DE SILICE .....	511
XIII. 5. GEOTERMOMETROS SODIO-POTASIO .....	517
XIII. 6. GEOTERMOMETRO SODIO-POTASIO-CALCIO .....	521
BIBLIOGRAFIA .....	525



## PROLOGO

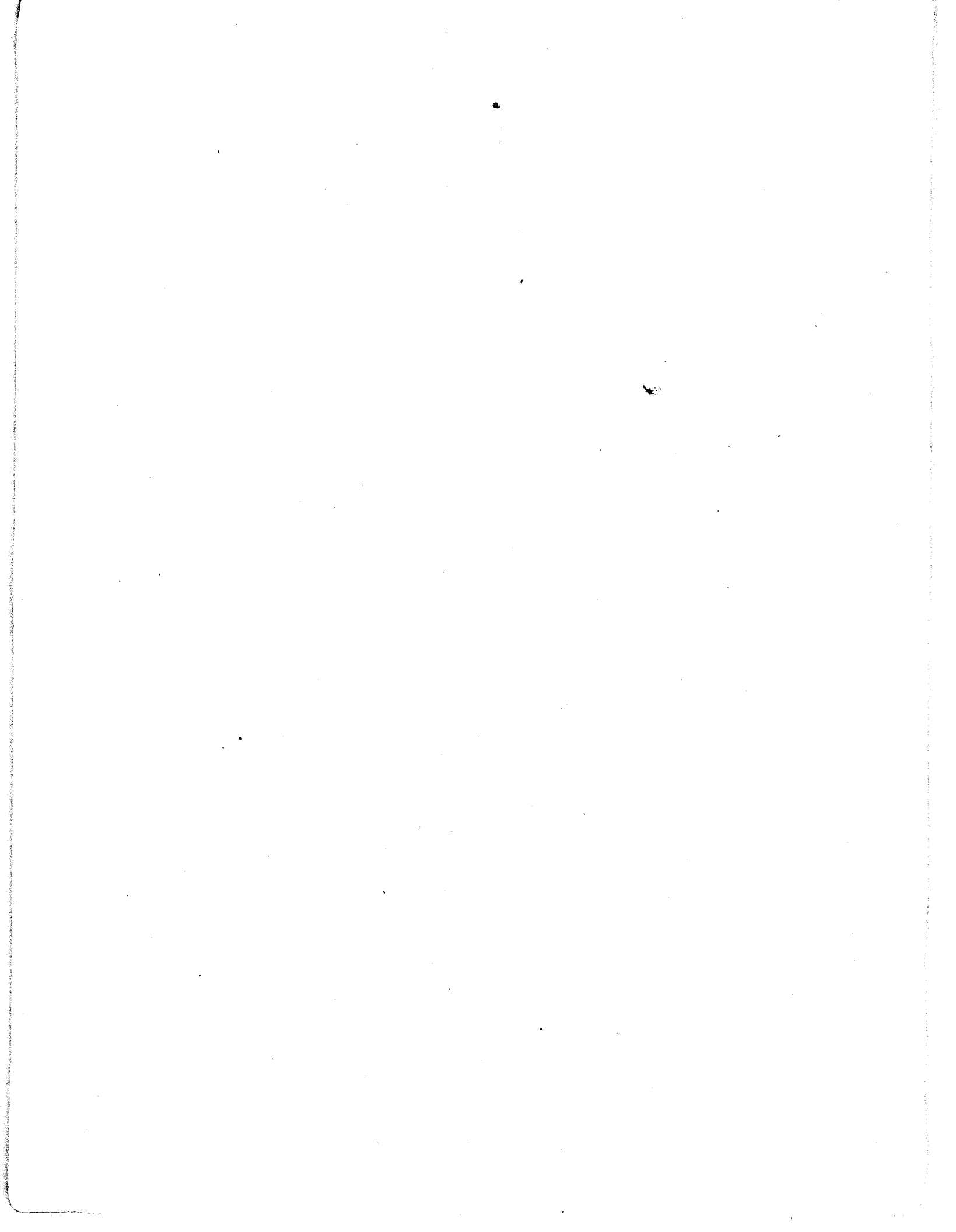
Para entender los procesos geológicos que operan a distintos niveles de la Tierra y el espacio exterior es conveniente estudiarlos en su esquema más elemental: el intercambio de materia y energía. Para analizar la primera, la tecnología moderna dispone de métodos muy exactos y precisos que permiten detectar la presencia de una sustancia aún en concentraciones del orden de partes por billón. Para evaluar los intercambios energéticos, la geoquímica dispone de una herramienta de la ciencia en general: la termodinámica, gracias a la cual es posible explicar la dirección natural en que ocurren los fenómenos, cuya consecuencia inmediata es poder predecirlos; es decir, reconstruir las condiciones físicas (presión, temperatura) que gobiernan la aparición o transformación de un material geológico. Bajo este enfoque, la geoquímica es la ciencia que estudia las leyes físico-químicas y geológicas que rigen la evolución de los elementos.

Estas notas tienen por finalidad introducir al estudiante de las Ciencias de la Tierra en los tópicos más comunes que trata la geoquímica moderna. Han sido elaboradas por el M. en I. Vicente Torres Rodríguez y el Dr. Eduardo González Partida, profesores de las Divisiones de Ciencias de la Tierra y de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México, en donde imparten los cursos de Geoquímica, Procesos Termodinámicos en Geología y Petrogénesis de Rocas Igneas.

La secuencia en que se presentan los capítulos trata de seguir el orden histórico en que ha evolucionado la geoquímica. Los capítulos I y II (Introducción y Origen y Abundancia de los Elementos Químicos) son ante todo descriptivos; la siguiente sección, integrada por los capítulos III a VI, presenta un panorama de los conceptos fundamentales de la termodinámica general, de las soluciones, del comportamiento de los elementos traza y de las interacciones sólido-líquido, introduciendo conceptos que se aplicarán en capítulos subsecuentes. La última sección, capítulos VII a XIII, comprende algunas ramas de aplicación de la geoquímica en estudios de fraccionamiento isotópico, decaimiento radioactivo, geoquímica descriptiva, geoquímica orgánica y geoquímica en la geotermia.

Los autores agradecen la colaboración decidida de los señores profesores en la integración de este texto: Ing. Jorge Nieto Obregón (Los Isótopos de Carbono), Dr. Luis Obregón Andría (Introducción a la Geoquímica Orgánica), Ing. Eduardo Morales de la Garza (Geoquímica de la Hidrosfera) e Ing. Raymundo Martínez Serrano (Geoquímica en la Geotermia). Se agradece también al Sr. Adrián Patiño por la elaboración de los dibujos y esquemas, y a la Srta. Julia Palma Hernández por la excelente mecanografía del texto.

Ing. Carlos Garza González Vélez  
Dpto. de Yacimientos Minerales



## I. INTRODUCCION

### I.1. CONCEPTO DE GEOQUIMICA

La geoquímica es una ciencia interdisciplinaria de desarrollo reciente, que se ocupa del estudio de la distribución y evolución de los elementos en el globo terráqueo y el universo.

La geoquímica trata de investigar las leyes fisicoquímicas y geológicas que rigen la evolución de los elementos, utilizando para ello los datos sobre la distribución cuantitativa de éstos en los diversos medios naturales.

Algunas observaciones que surgen alrededor del concepto de geoquímica son las siguientes:

- El objeto de estudio de esta ciencia es real, material. Lo constituyen los elementos presentes en los diversos materiales que conforman la Tierra, los cuerpos extraterrestres y el espacio interestelar.
- La geoquímica tiene un componente espacial ya que estudia la distribución de los elementos en los diferentes ambientes geológicos, es decir, sigue la trayectoria de aquéllos en los diversos entornos naturales.
- La geoquímica lleva inherente la variable tiempo toda vez que estudia la evolución de los elementos, esto es, los cambios que ocurren a lo largo del tiempo.

Dentro de las ciencias naturales, la geoquímica ha logrado un lugar importante gracias al trabajo desarrollado por numerosos investigadores, a su rigurosidad científica y además, a la di-

fusión de los resultados de sus investigaciones.

La geoquímica como ciencia se vislumbra ya en las obras de Clarke, Goldschmidt, Fersman, Vernadsky y otros. Vernadsky en 1924 la define como "la ciencia que estudia los elementos químicos en la corteza terrestre y, en cuanto sea posible, los de todo el globo, en lo referente a su historia y distribución en tiempo y espacio". Posteriormente, Gibson (1949) define la geoquímica como "la historia natural de los elementos químicos", definición que engloba también la cosmoquímica.

Estas definiciones muestran una marcada tendencia, en los primeros tiempos de la geoquímica, a darle mayor importancia al estudio de los elementos químicos que al de los procesos geológicos inherentes. D.M. Shaw (1964) resalta la influencia de otros procesos al decir: "La geoquímica comprende normalmente el estudio de procesos inorgánicos y bioquímicos que juegan o han jugado un papel importante en la evolución de nuestro planeta".

En un sentido más amplio, la geoquímica incluye todas aquellas partes de la geología que involucren cambios químicos o centren su atención en la distribución de los elementos.

Resumiendo las ideas anteriores, la geoquímica puede definirse como el estudio de la abundancia absoluta y relativa de los elementos y las especies atómicas (isótopos) en la Tierra y la distribución y migración de los elementos individuales en varias partes de ésta (la hidrósfera, la atmósfera y la corteza) en los minerales y rocas que la constituyen con el objeto de descubrir los principios que gobiernan su distribución y migración.

## I.2. LA GEOQUIMICA: UNA CIENCIA

Las Ciencias de la Tierra han sufrido una revolución a partir de los años cuarentas con la aparición de teorías que enfatizan el dinamismo de ésta.



El desarrollo de las Ciencias de la Tierra, entre ellas la geoquímica, así como el de otras ciencias naturales presenta tres estadios:

- . Etapa de observación, inventario y clasificación.
- . Etapa de análisis
- . Etapa de mecanismos de experimentación, análisis matemático y fisicoquímico.

Estas tres etapas tienen una sucesión lógica, es decir, existe una relación física y matemática entre la causa y el efecto. Así, el orden lógico incluye:

Inventariar → observar → reconocer  
analizar su estructura → experimentar  
y → reconstruir los mecanismos

### 1. La Observación

Es el hecho de detectar y registrar un fenómeno, una porción del universo la cual limitamos para su conocimiento.

La observación y registro de los fenómenos de la naturaleza es la base del conocimiento científico. No obstante que un sinnúmero de personas han dedicado su esfuerzo a este trabajo, son muchísimos los fenómenos y las regiones por estudiarse. Así, por ejemplo, más de la mitad de los basamentos cristalinos del mundo aún no están cartografiados; las regiones oceánicas se conocen pobremente; tampoco se ha determinado el potencial de recursos del subsuelo en la mayoría de los países. Todo lo anterior manifiesta que la investigación debe continuar.

## 2. El Análisis

El análisis químico de minerales y rocas de una manera sistemática nació junto con la química mineral en el siglo XIX. A partir de esa época las técnicas han tenido grandes cambios. Algunas de las actuales son: análisis de rayos X, análisis térmico, espectrografía óptica, espectroscopía de absorción atómica, espectroscopía infrarroja, difracción de electrones, microsonda electrónica, resonancia magnética nuclear y otros.

Estos métodos permiten definir: la composición y estructura de los minerales, la naturaleza y el tipo de asociación entre los elementos, los defectos en su organización, los efectos sobre la superficie de sus caras, etc.

No solo se hacen determinaciones en minerales y rocas; también se analizan fluidos volcánicos, fluidos hidrotermales, aguas oceánicas, materiales orgánicos, materiales extraterrestres; en fin, todo tipo de materiales asociados a los procesos naturales.

## 3. Los Mecanismos

La observación de la naturaleza debe conducir a hipótesis genéticas, las cuales al coincidir con el orden de la naturaleza permiten reconstruir su historia.

Muchas de estas observaciones pueden conducir finalmente a la relación matemática entre ellas, e inclusive llegar a un modelo en que se conozca el comportamiento de la mayoría de los factores o por lo menos el de los más importantes.

De esta manera, la geoquímica, apoyándose en la cristaloquímica, en la química y en la termodinámica busca reconstruir el itinerario seguido por un sistema natural hasta alcanzar el estado actual y pronosticar su trayectoria futura.

Claro está, deberá recordarse y siempre tenerse en cuenta que dado el número de variables y de parámetros que participan en un proceso natural, la geoquímica sólo podrá aportar modelos aproximativos, no ideales. Modelos que serán sucesivamente modificados y mejorados conforme se conozcan nuevos resultados y experimentos que expliquen cada vez más un mayor número de fenómenos.

### I.3. EVOLUCION DE LAS IDEAS

Bajo las consideraciones anteriores, la historia de la geoquímica ha seguido prácticamente las mismas etapas de una ciencia natural.

#### 1. Etapa Descriptiva-Analítica Clásica

A diferencia de otras ramas de la geología, la geoquímica y la petrología experimental son las áreas en que se han obtenido buenos resultados experimentales.

A partir de los experimentos de Reaumur (1726) sobre la cristalización de metales y devitrificación, la química y la geoquímica toman caminos específicos. La geoquímica del siglo XIX se centra en el conocimiento de la composición de la corteza terrestre: Bischof, Bunsen, Beaumont, Roth y otros.

Con el descubrimiento de nuevos elementos contenidos en ciertos materiales surge la inquietud de encontrarlos en otras sustancias naturales o industriales. Los mineralogistas descubren nuevos minerales, algunos formados por elementos desconocidos lo cual obliga a desarrollar métodos analíticos para identificarlos. Aparece así una nueva especialidad en el dominio de la mineralogía: la química analítica y mineral, en la que espectrografía óptica se perfila como una herramienta fundamental para el geoquímico.

A finales del siglo XIX se contaba ya con una gran cantidad de

análisis de rocas y minerales, comenzando una fase definitiva o "cristalina". Este período de la geoquímica se debió al trabajo de muchos investigadores y, sobre todo, a la labor unificadora de V. W. Goldschmidt quien interpretó la gran cantidad de datos con base en las propiedades atómicas y nucleares de los elementos.

El período entre el nacimiento de la química analítica moderna hasta la segunda década de este siglo se caracteriza por la acumulación de datos cuantitativos sobre la composición química de minerales, rocas, aguas termales y otros materiales en la corteza terrestre. Este trabajo fue realizado entre otros por Clarke y Washington (1892-1925) quienes recopilan gran cantidad de datos analíticos cuyos resultados son aún vigentes.

La Escuela Rusa de geoquímica dirigida por V.I. Vernadsky (1863-1945) y por A.E. Fersman (1883-1945) hizo la primera tentativa para constituir la geoquímica como ciencia independiente. El primero publicó su libro "La Geochimie" (1924) seguido por otro de título "Biosphere", el estudio geoquímico de la biosfera. Fersman centró su actividad en la investigación geoquímica de la litosfera, especialmente sobre las asociaciones minerales y su desarrollo de tipo genético. También trató de encontrar las causas determinantes de la distribución en el universo, asociando de esta forma la geoquímica con la cosmoquímica. El resultado lo recogió en un libro de geoquímica teórica y aplicada publicado en 1933-1939.

## 2. Etapa Interpretativa

Al empezar el tercer decenio del siglo XX se inició un nuevo período de evolución en la geoquímica que condujo en un tiempo relativamente corto al descubrimiento de las leyes fundamentales que rigen la distribución de los elementos en la Naturaleza. Este desarrollo de la geoquímica se debe principalmente al trabajo continuado de V.M. Goldschmidt y sus numerosos colaboradores en los Institutos Mineralógicos de las Universidades

de Oslo y Gottingen. Como resultado de esta actividad se estableció la distribución real de muchos elementos.

Vernadsky, llevó a cabo en una gran escala investigaciones espectroscópicas de la difusión de elementos químicos raros y dispersos en las rocas y minerales de Rusia y planteó por primera vez el concepto de ciclo geoquímico cuya utilidad ha sido enorme en la comprensión de la migración de los elementos. A partir de estas ideas el siguiente paso que se dio en la geoquímica fue establecer el balance de intercambio de elementos entre las diferentes partes de la Tierra: atmósfera-hidrosfera, hidrosfera-litósfera, litósfera-manto y manto-núcleo.

### 3. Etapa Termodinámica

Algunos hechos importantes son:

Los métodos termodinámicos fueron aplicados al estudio de la formación de minerales.

Las ideas concernientes a la estructura del átomo dentro de las moléculas y cristales abrieron nuevos campos en la mineralogía.

El descubrimiento de los isótopos estables y radiactivos permitió la determinación cuantitativa de la temperatura de formación y la edad de las rocas.

Los avances de la geofísica permitieron conocer mediante métodos indirectos la estructura del interior de la Tierra, lo cual coadyuvó a mejorar algunas teorías puramente geoquímicas.

### 4. Etapa Analítica Moderna

La aparición durante las últimas décadas de nuevos métodos e instrumentos de análisis químico elemental ha ampliado enormemente el alcance, precisión y rapidez de los análisis cuanti

tativos. A las técnicas desarrolladas durante los años 1940-1950 (espectrofotometría, fluorescencia de rayos X, espectrometría de masa, etc.) se suman en la última década las de espectrometría de absorción y de fluorescencia atómicas, resonancia magnética nuclear, microsonda electrónica, microsonda láser, etc.

## 5. Etapa Estadística

La rápida acumulación de datos que auguran las técnicas mencionadas y otras que están en vía de perfeccionamiento introducen a la geoquímica en una nueva fase: la "fase estadística" que a diferencia de las anteriores maneja simultáneamente gran cantidad de datos, cada uno con diversas variables, esto gracias al auxilio de las computadoras y al desarrollo de modelos geomatemáticos.

## I.4 CIENCIAS RELACIONADAS

La geoquímica nace de la conjunción de la geología y la química. Esta última tiene una relación importante con la termodinámica, la cual desde el punto de vista fenomenológico trata de encontrar las ecuaciones que describan la posible evolución de un sistema, de una reacción química, etc. Tales ecuaciones, de carácter universal, pueden aplicarse también a los sistemas geológicos, por lo cual la geoquímica y la termodinámica están íntimamente ligados.

Gran parte de los fenómenos geológicos no serían comprendidos sin el apoyo de la geoquímica, tanto en cristalquímica para comprender las relaciones iónicas de los elementos que forman un cristal, en mineralogía para entender las condiciones de estabilidad de éstos, en petrología para comprender cómo un grupo de minerales forman una roca, o en metalogenia para describir la génesis, transporte y depositación de los elementos formadores de un yacimiento mineral. La mayoría de los fenómenos

citados dependen de factores tales como: tipo de solución, potencial de hidrógeno, temperatura, presión, medio ambiente geológico y otros, por lo que el geólogo actual debe tener una visión clara de estos conceptos teóricos para poder comprender mejor la naturaleza.

#### I.5. IMPORTANCIA DE LA GEOQUIMICA

La geoquímica tiene importancia desde dos puntos de vista:

- Punto de vista teórico: los datos aportados por los métodos geoquímicos han permitido verificar muchos procesos de la materia como difusión en estado sólido, termodinámica de las soluciones, fraccionamiento isotópico, establecimiento de geotermómetros y geobarómetros, entre otros.

- Punto de vista práctico: la geoquímica en la prospección de recursos naturales ha tenido una decisiva influencia en los últimos años. En la actualidad es de uso común en la exploración petrolera, de yacimientos minerales, exploración geotérmica y en la caracterización de acuíferos. Su aplicabilidad se fundamenta en el estudio del ciclo geoquímico de los elementos que permite predecir su comportamiento ante determinadas condiciones geológicas. Lo anterior se logra comprendiendo los procesos naturales que intervienen en la acumulación y dispersión de los elementos en los materiales de la corteza así como en los mecanismos mediante los cuales estos se concentran.

La ciencia geoquímica está, por otra parte, creciendo aceleradamente y enfocando cada vez mejor su campo de acción, al mismo tiempo que éste se amplía con la incorporación de nuevos puntos de vista técnicos. Testigo de ello son las publicaciones periódicas especializadas surgidas en los últimos años y del buen número de trabajos sobre el tema publicados en diversos periódicos científicos. Algunas de estas revistas son: "Geochimica et Cosmochimica Acta" (E.U.), "Chemical Geology"

(Holanda), "Geochemistry International" (E.U.), traducción de trabajos geoquímicos de la URSS. Otras publicaciones en que aparecen artículos geoquímicos son: "American Journal of Science", "Journal of Geology", "American Mineralogist", "Journal of Geophysical Research", "Journal of Petrology" y "Economic Geology" entre otras.



## II. ORIGEN Y ABUNDANCIA DE LOS ELEMENTOS QUIMICOS

### II.1. ORIGEN DEL UNIVERSO Y EL SISTEMA SOLAR

De todos los problemas de la Ciencia, uno de los más fascinantes es el del origen del Universo y su evolución. Si bien, son muchos los científicos que han incursionado en este tema, hasta el momento el conjunto de datos es sólo aproximativo y muchas de las hipótesis son especulativas o propuestas a priori. No obstante, el estado actual de la física y la química permiten hacer algunas consideraciones con suficientes argumentos.

Antes de abordar este problema es conveniente hacer algunas reflexiones sobre la constancia de las leyes físicas, base de todo argumento científico, y sobre todo de aquellas en que se involucran la masa y la velocidad. Esto es importante puesto que las teorías sobre el origen del Universo, o particularmente, del Sistema Solar deben ser consistentes y explicar la naturaleza de los movimientos y la composición que tienen hoy los cuerpos celestes. Por otra parte, existen consideraciones de índole química que deben tenerse presente en los modelos que se propongan. Por ejemplo, la consonancia de los arreglos elementales e isotópicos, el comportamiento de las fases sólidas, etc.

#### 1. Variación de la Constante de Gravitación Universal

En 1938, Dirac sugirió que la "constante" de gravitación universal  $G$  podía variar inversamente proporcional con la edad del universo, lo cual tuvo implicaciones hasta en la teoría general de la relatividad (Modificada por Brans y Dicke, 1961).

De acuerdo con los cálculos realizados por Dirac, el valor de  $G$  disminuye en  $10^{-8}$  y  $10^{-9}$  partes por año. Esto en magnitudes de tiempo a escala del origen del universo (15,000 m.a.) sugieren una continua expansión de éste, hipótesis que es generalmente aceptada. A nivel del sistema solar, la disminución de  $G$  con el tiempo hace pensar que las presiones en los antiguos gases debían ser mayores que lo que son ahora, o visto desde otro ángulo, que el decremento paulativo de  $G$  ha favorecido la expansión de la Tierra en los últimos 500 m.a. facilitando el incremento de su radio en unos 0.8-4.0 mm por año, esto debido a la disminución de la presión en el interior de la Tierra.

Algunas consecuencias de la verificación de la hipótesis del incremento de  $G$  en el pasado son:

- Mayor aumento de la temperatura media  
(El mar tendría unos  $70^{\circ}\text{C}$ )
- Mayor radiación procedente del sol
- Mayor presión de vapor de los gases ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_4$ , etc.) en el pasado.

## 2. Hipótesis Sobre el Origen del Universo y el Sistema Solar

La mayoría de las hipótesis del origen del Universo parten de que éste es homogéneo e isotrópico para cualquier observador. Este argumento recibe el nombre de "principio cosmológico" y constituye una hipótesis simplificadora que ha permitido desarrollar diversos modelos matemáticos razonablemente sencillos para explicar la evolución del universo.

La cosmología se define como el conjunto de teorías que se proponen establecer una imagen coherente del universo a partir de la descripción de sus características.

El origen del sistema solar está relacionado directamente con el origen del universo; muchas de las preguntas sobre el origen de aquél se constestarán de la observación del último.

En general el universo está formado por diferentes tipos de agrupamientos de materia cósmica, desde simples nebulosas, es trellas brillantes, densos cuerpos opacos, hasta cuerpos increíblemente densos de los cuales ni siquiera puede escapar la luz.

De los cuerpos mencionados, las estrellas han sido de las más estudiadas. Están formadas por gases incandescentes, presentan una variedad de tamaños y temperaturas y dentro de ellas operan una diversidad de fenómenos incluyendo los termonucleares. Precisamente, como producto de estos fenómenos, las es trellas emiten radiaciones en una amplia gama que permiten de terminar su composición, temperatura y estado de evolución, esto mediante radiotelescopios, técnicas espectrométricas y observaciones del espectro luminoso.

Se tienen muchas evidencias para suponer que la evolución de los cuerpos en el universo siguen el ciclo:

Nebulosa → Estrella → Estrella Muerta → Supernova

Una supernova se considera una estrella en explosión que se fragmenta para convertirse en polvo cósmico y reiniciar el ci clo.

Se puede asumir que normalmente una estrella puede tener planetas en su vecindad, es decir, el sistema solar no es único.

Entonces, el origen del sistema solar es un problema mucho más grande ya que incluye la evolución del sol y de las estre llas en general.

Todas las teorías acerca del origen del sistema solar pueden agruparse en dos clases principales:

- i) Aquellas que atribuyen su origen a eventos cataclísmicos generalmente asociados al encuentro del Sol con otra estrella en un pasado distante.
- ii) Aquellas que consideran que el origen del sistema solar es el resultado de procesos evolutivos graduales.

a) Teorías Cataclísmicas: Moulton, Chamberlain, Jeans, Jeffreys

Al igual que la luna produce mareas en la Tierra, una estrella que se acercó lo suficiente al Sol pudo producir una enorme marea de gases que se pudo separar del Sol, se fragmentó y posteriormente se condensó y enfrió dando origen a los planetas.

Esta teoría tiene algunas dificultades como:

- Un filamento de materia extraída del Sol se disiparía fácilmente por estar abajo del límite de Roche (densidad mínima para producir un campo autogravitacional).
- La temperatura del filamento pudo exceder el millón de grados con lo cual la velocidad del hidrógeno sería de más de 150 km/s lo que produciría su escape definitivo sin condensación.
- El material extraído podría escapar al espacio interestelar o formar una nube de gases alrededor de las estrellas involucradas.

b) Teorías Evolucionistas:

Las teorías evolucionistas provienen desde Kant (1755). La hipótesis laplaciana (1796) es de las más populares: ésta

supone que el Sol era una nebulosa gaseosa en rotación, cuya fuerza gravitacional la contraía gradualmente, adquiriendo cada vez mayor velocidad angular. En el momento en que la fuerza centrífuga de las capas exteriores de la nebulosa excedían la atracción gravitacional de la nebulosa como un todo, el material gaseoso era expelido formando un anillo envolvente en el plano ecuatorial de la nebulosa. Conforme ésta seguía contrayéndose, el material del anillo se iba separando y agregando en una misma región; posteriormente se condensaría y enfriaría formándose un protoplaneta. El proceso se repetiría varias veces dando lugar a otros tantos planetas.

Esta hipótesis tiene algunas contradicciones:

- El Sol debía rotar con su máximo momento angular. En realidad el Sol posee el 0.999 de la masa total del sistema y sólo tiene el 0.02 del momento angular.
- Aun, si todo el momento angular estuviera concentrado en el Sol, su velocidad de rotación sería de 12 horas y la fuerza centrífuga en el ecuador sería sólo el 5% de la fuerza gravitacional. De otra manera es imposible el escape de los anillos de Laplace.

#### c) Teoría Magnética:

Todas las teorías hasta 1940 esgrimían argumentos mecanicistas (gravitacionales).

Un punto de vista completamente diferente fue dado por Alfvén (1942-1945) quien sugirió que las fuerzas electromagnéticas jugaban un papel importante. En su hipótesis, Alfvén asume que el Sol tiene un campo magnético general y que la nube gaseosa que lo rodeaba fue ionizada por radiación procedente de éste. Las partículas gaseosas caen hacia el Sol bajo su fuerza gravitacional, pero el campo magnético alrededor de éste impi-

de la caída de los componentes ionizados, surgiendo una gradual difusión de componentes no ionizados a través de los ionizados, produciendo un fraccionamiento. De esta manera, según Alfvén, se producirían nubes de composiciones diferentes que se ubicarían en el plano ecuatorial del Sol.

El Sol transferiría además su momento angular a las nubes formadas, a través de fuerzas magnéticas causando la concentración hasta formar pequeñas gotas de líquidos o cuerpos sólidos. Los planetas se formarían por la aglomeración de tales partículas.

## II.2. ORIGEN DE LOS ELEMENTOS

Nuestro conocimiento sobre la composición química del universo se obtiene a partir del análisis espectroscópico de las radiaciones procedentes del Sol, las estrellas y el gas interestelar, así como del análisis con sondas espaciales (Venus, Mariner, Voyager, etc.) y de muestras directas de la luna y meteoritos.

Aun cuando la abundancia de las diferentes elementos varía considerablemente, los elementos que son importantes cuantitativamente son sólo diez, todos con  $Z < 27$ ; de éstos, los mayores son el hidrógeno y helio. Después del elemento con  $Z = 30$  el valor de la abundancia se hace constante para los elementos pesados.

Se cree que los elementos fueron formados en el interior de las estrellas, siguiendo procesos de fusión de núcleos de hidrógeno y la conversión de núcleos de helio para formar elementos de masas pequeñas.

Sin embargo, estos procesos no son capaces de explicar la existencia de elementos de masas mayores, los cuales requieren para su formación del bombardeo de los núcleos ligeros con neutrones.

Si el bombardeo es suficientemente lento (procesos S), los ele-

mentos formados tienden a decaer por la adición de neutrones (y por emisión  $\beta$ ) a núclidos más estables.

En los procesos r (rápidos) los neutrones toman lugar más rápidamente antes de que la emisión  $\beta$  tenga lugar. Este proceso explica mejor la producción de elementos transuránicos.

Así como es importante conocer el origen de los elementos, también lo es el saber cuándo se emplazaron.

Por ejemplo,  $^{129}\text{I}$  decae a  $^{129}\text{Xe}$  por emisión  $\beta$ , con una vida media de 16.4 m.a. Esta vida media es tan corta que no existe  $^{129}\text{I}$  en la naturaleza. No obstante, este isótopo pudo haber sido producido durante la formación de los demás elementos. De esta manera, si se detectaran grandes concentraciones relativas  $^{129}\text{I}$ - $^{129}\text{Xe}$ , la edad de la Tierra no sobrepasaría los 300 m.a.

### II.3. COMPOSICION QUIMICA DE LA TIERRA, EL SISTEMA SOLAR Y EL UNIVERSO

Mediante el análisis espectroscópico del Sol y las estrellas más próximas (a través de observatorios espaciales) así como del análisis químico de meteoritos se ha conocido la abundancia relativa de varios elementos en el sistema solar y en las estrellas cercanas.

La abundancia absoluta varía de un autor a otro dependiendo de la estrella seleccionada y de los métodos estadísticos utilizados.

No obstante, si graficamos las abundancias sobre una escala logarítmica (para poder comparar elementos abundantes con los no abundantes), contra el número atómico de los elementos aparecen algunas regularidades absolutas como las siguientes: (fig. 2.1)

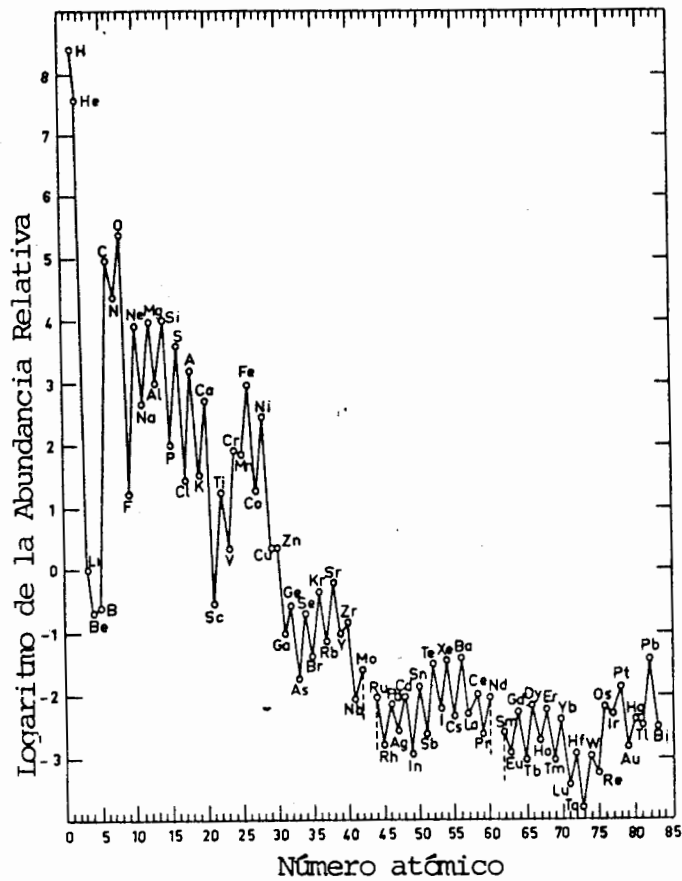


FIGURA 2.1. Abundancia de los elementos en el universo como función de su número atómico. Se ha tomado al sílice con una abundancia relativa de 10,000 como base de la escala logarítmica. (Tomado de Allégre, 1981)



(1) Cuando el número atómico ( $Z$ ) se incrementa, la abundancia -  
disminuye rápidamente.

(2) Para los elementos con número atómico mayor de 45, la abun-  
dancia es virtualmente constante.

(3) Los elementos con número atómico par son mucho más abundan-  
tes que los impares. Esta ley es conocida como la Ley de Oddo y  
Harkins.

(4) Tres elementos con bajo número atómico tienen una abundancia  
desproporcionadamente baja, considerando sus valores  $Z$ : Li, Be,  
B.

(5) El Fe, por el contrario, muestra una abundancia excesiva -  
para su número atómico.

Las explicaciones para todos estos fenómenos podrían hallarse -  
en la astrofísica nuclear y en los fenómenos de síntesis nu-  
clear.

## II.4. COMPONENTES QUÍMICOS DEL SISTEMA SOLAR: MINERALES COSMOLÓGICOS

1. Los gases Inertes: He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn.
2. Moléculas Simples:  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ , etc.

Estas moléculas aparecen en la atmósfera de varios planetas, entre ellos la Tierra.

Los astrónomos también las han detectado en las estrellas lo cual nos hace ver que existe un grado de uniformidad en la composición del universo.

En general, estos compuestos están en forma gaseosa pero pueden aparecer en estado líquido o sólido dependiendo de condiciones específicas. ¿Cómo sería un mar de  $CO_2$  en plutón?

3. Sólidos Sencillos: en general son óxidos simples como  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ; sulfuros como  $FeS_2$ ,  $NiS$ , etc. Estos se han encontrado sobre la Tierra, en meteoritos y en muestras lunares.

4. Silicatos: se incluyen todos los minerales que contienen el tetraedro fundamental  $SiO_4^{4-}$  formando polimerizaciones que son compensadas electrostáticamente por cationes como Ca, Mg, K y Na.

Los silicatos más abundantes se restringen a unos pocos grupos minerales: cuarzo, feldespatos, micas, anfíboles, piroxenos y olivinos.

Se han localizado en la Tierra, la Luna, meteoritos y posiblemente en los planetas cercanos.

5. Polímeros de Carbono: son los hidrocarburos y los componentes de la vida (proteínas, aminoácidos). Se han encontrado en meteoritos y la Tierra. Ninguno en la Luna.

6. La Asociación Fe-Ni: estos elementos se encuentran en diversas proporciones teniendo un comportamiento particular. Mien - tras que son relativamente raros en la superficie de la Tierra, son los componentes esenciales de los meteoritos y debido a su alta densidad se les ha asignado un papel importante en los modelos de composición interna de los planetas, en los cuales parecen estar confinados a sus núcleos. Dentro de la curva de abundancia relativa también ocupan un lugar especial.

## II.5. CLASIFICACION GEOQUIMICA DE LOS ELEMENTOS

### 1. La Ley Periódica

En 1869, D. Mendeleev propuso la "ley periódica" en la cual estableció que las propiedades de los elementos son funciones periódicas de sus números atómicos. Si se ordenan los elementos de tal forma que elementos con propiedades semejantes coinci - dan en columnas verticales se obtendrá un arreglo conocido como tabla periódica (veáse fig. 2.2).

Los elementos así ordenados caen en 18 columnas verticales que definen a las familias o grupos químicos. Muchas veces, los miembros de cada grupo tienen la misma configuración de los electrones de valencia, excepto los números cuánticos principales.

Cada fila horizontal de elementos constituye un período. Puede observarse que las longitudes de los períodos varían; hay un período muy corto que contiene solo dos elementos, seguido por dos períodos cortos de 8 elementos cada uno, y luego dos períodos largos de 18 elementos. El siguiente período incluye 32 elementos pero el último está manifiestamente incompleto. Los miembros de los grupos formados por los dos períodos de ocho elementos se llaman elementos del grupo principal, y los miembros de los otros grupos se denominan de transición o transi - ción interna. Por conveniencia, los grupos principales se simbolizan con un número romano y la letra A, y los grupos de transición se señalan con un número romano y la letra B.

	IA 1	IIA 2	IIIA 3	IVA 4	VA 5	VIA 6	VIIA 7	8	VIIIA 9	10	IB 11	IIB 12	IIIB 13	IVB 14	VB 15	VIB 16	VII B 17	0 18		
1	$2+1^*$ $-1$ $+1$ $1H$ 1.00794(7)	NUMERO DE ISOTOPOS NATURALES																$2$ $2He$ 4.002602(2)		
2	$2$ $+1$ $3Li$ 6.941(2)	$1+2^*$ $+2$ $4Be$ 9.01218	RADIOELEMENTO NATURAL RADIOELEMENTO ARTIFICIAL NUMERO ATOMICO										ESTADOS DE OXIDACION SIMBOLO PESO ATOMICO		$2$ $+3$ $5B$ 10.811(5)	$2+1^*$ $-4$ $+2$ $+4$ $6C$ 12.011	$-3$ $+1$ $+2$ $+3$ $+4$ $+5$ $7N$ 14.0067(4)	$-2$ $+1$ $+2$ $+3$ $+4$ $+6$ $8O$ 15.9994(3)	$-1$ $+1$ $+2$ $+3$ $+5$ $9F$ 18.998403	$-1$ $+1$ $+2$ $+3$ $+4$ $+5$ $+6$ $10Ne$ 20.179
3	$1+1^*$ $+1$ $11Na$ 22.98977	$1+2$ $+2$ $12Mg$ 24.305													$1+1^*$ $+3$ $13Al$ 26.98154	$2+1^*$ $-4$ $+2$ $+4$ $14Si$ 28.0855(3)	$1+2^*$ $-3$ $+2$ $+3$ $+4$ $+5$ $15P$ 30.97376	$4+1^*$ $-2$ $+4$ $+6$ $16S$ 32.066(6)	$2+1^*$ $-1$ $+1$ $+2$ $+3$ $+4$ $+5$ $17Cl$ 35.453	$3+2^*$ $-1$ $+1$ $+2$ $+3$ $+4$ $+5$ $+6$ $18Ar$ 39.948
4	$2+(1^*)$ $+1$ $19K$ 39.0983	$5+(1^*)$ $+2$ $20Ca$ 40.078(4)	$+3$ $5$ $21Sc$ 44.95591(1)	$-2$ $-3$ $-4$ $22Ti$ 47.88(3)	$1+(1^*)$ $+2$ $+3$ $+4$ $23V$ 50.9415	$+2$ $+3$ $+4$ $+6$ $24Cr$ 51.9961(6)	$-2$ $-4$ $25Mn$ 54.9380	$+2$ $+3$ $26Fe$ 55.847(3)	$-2$ $-3$ $27Co$ 58.9332	$+2$ $+3$ $28Ni$ 58.69	$+1$ $+2$ $29Cu$ 63.546(3)	$+2$ $+3$ $30Zn$ 65.39(2)	$+2$ $+3$ $31Ga$ 69.723(4)	$-3$ $+2$ $+4$ $32Ge$ 72.59(3)	$-3$ $+2$ $+3$ $+5$ $33As$ 74.9216	$5+(1^*)$ $-2$ $+4$ $+6$ $34Se$ 78.96(3)	$2+1^*$ $-1$ $+1$ $+2$ $+3$ $+4$ $+5$ $35Br$ 79.904	$3+2^*$ $-1$ $+1$ $+2$ $+3$ $+4$ $+5$ $+6$ $36Kr$ 83.80		
5	$1+(1^*)$ $+1$ $37Rb$ 85.4678(3)	$-2$ $38Sr$ 87.62	$+3$ $5$ $39Y$ 88.9059	$-4$ $40Zr$ 91.224(2)	$+3$ $+5$ $41Nb$ 92.9064	$+7$ $+6$ $+7$ $42Mo$ 95.94	$+4$ $+7$ $+7$ $43Tc$ [98]	$+3$ $+4$ $44Ru$ 101.07(2)	$+3$ $+4$ $45Rh$ 102.9055	$+3$ $+4$ $46Pd$ 106.42	$+1$ $+2$ $47Ag$ 107.8682(3)	$7-(1^*)$ $+2$ $48Cd$ 112.41	$1+(1^*)$ $-3$ $49In$ 114.82	$10$ $+4$ $50Sn$ 118.710(7)	$-3$ $+2$ $+3$ $+5$ $51Sb$ 121.75(3)	$5+(1^*)$ $-2$ $+4$ $+6$ $52Te$ 127.60(3)	$-1$ $+1$ $+2$ $+3$ $+4$ $+5$ $+6$ $53I$ 126.9045	$4^*$ $+1$ $+2$ $+3$ $+4$ $+5$ $+6$ $54Xe$ 131.29(3)		
6	$1$ $+1$ $55Cs$ 132.9054	$-2$ $56Ba$ 137.33	$1-(1^*)$ $-3$ $57La$ 138.9055(3)	$1-(1^*)$ $-4$ $72Hf$ 178.49(3)	$1+(1^*)$ $+5$ $73Ta$ 180.9479	$+6$ $+5$ $74W$ 183.85(3)	$1+(1^*)$ $+6$ $+7$ $75Re$ 186.207	$6+(1^*)$ $+4$ $+6$ $+7$ $76Os$ 190.2	$4+(1^*)$ $+2$ $+4$ $77Ir$ 192.22(3)	$+3$ $+4$ $78Pt$ 195.08(3)	$4+(2^*)$ $+2$ $+4$ $79Au$ 196.9665	$1$ $+3$ $80Hg$ 200.59(3)	$7$ $+2$ $81Tl$ 204.383	$2+4^*$ $-1$ $+3$ $82Pb$ 207.2	$4+4^*$ $+1$ $+4$ $83Bi$ 208.9804	$1+5^*$ $+3$ $+5$ $84Po$ [209]	$7^*$ $+2$ $+3$ $85At$ [210]	$4^*$ $+1$ $+2$ $+3$ $+4$ $+5$ $+6$ $86Rn$ [222]		
7	$1^*$ $+1$ $87Fr$ [223]	$4^*$ $-2$ $88Ra$ [226]	$2^*$ $-3$ $89Ac$ [227]	$104$ [260]	$105$ [260]	$106$ [263]	$107$ [263]													
6	Ⓞ LANTANIDOS	$1+(1^*)$ $+3$ $57La$ 138.9055(3)	$3+(1^*)$ $-3$ $58Ce$ 140.12	$1$ $+3$ $59Pr$ 140.9077	$6+(1^*)$ $+3$ $60Nd$ 144.24(3)	$+3$ $61Pm$ [145]	$4+(2^*)$ $+2$ $62Sm$ 150.36(3)	$-2$ $+3$ $63Eu$ 151.96	$6+(1^*)$ $+3$ $64Gd$ 157.25(3)	$1$ $+3$ $65Tb$ 158.9254	$7$ $+3$ $66Dy$ 162.50(3)	$1$ $+3$ $67Ho$ 164.9304	$6$ $+3$ $68Er$ 167.26(3)	$1$ $+3$ $69Tm$ 168.9342	$7$ $+3$ $70Yb$ 173.04(3)	$1+(1^*)$ $+3$ $71Lu$ 174.967				
7	Ⓞ ACTINIDOS	$2^*$ $+3$ $89Ac$ [227]	$1+(1^*)$ $+5$ $90Th$ 232.0381	$4$ $+2$ $91Pa$ [231]	$2^*$ $+4$ $92U$ 238.0289	$1+(1^*)$ $+3$ $93Np$ [237]	$+3$ $+4$ $+5$ $+6$ $94Pu$ [244]	$+3$ $+4$ $+5$ $+6$ $95Am$ [243]	$+3$ $+4$ $+5$ $+6$ $96Cm$ [247]	$+3$ $+4$ $97Bk$ [247]	$+3$ $+4$ $98Cf$ [251]	$+3$ $99Es$ [252]	$-3$ $+3$ $100Fm$ [257]	$+3$ $+2$ $+3$ $101Md$ [258]	$+2$ $+3$ $102No$ [259]	$+2$ $+3$ $103Lr$ [260]				

FIGURA 2.2. Tabla periódica de los elementos

En la tabla periódica puede trazarse una línea escalonada que divide los elementos en metales y no metales. Los elementos a la izquierda de esta línea (excepto el hidrógeno) son metales, en tanto que los de la derecha son no metales; los elementos que bordean la línea tienen características de ambos y se denominan semimetales.

Los elementos metálicos, ubicados en las parte inferiores e izquierda de la tabla periódica, en general tienen energías de ionización bajas y radios atómicos bastante grandes que tienden a decrecer de izquierda a derecha. En las redes cristalinas, el número de coordinación es alto; generalmente 8 ó 12. En sus compuestos, a excepción del flúor, presentan estados de oxidación positivos y negativos. Sus óxidos son frecuentemente compuestos volátiles y presentan propiedades ácidas.

Los semimetales caen en una banda diagonal que va del boro al telurio. Tienen energías de ionización ligeramente más altas que las de los metales y estructuras cristalinas más complejas. Presentan estados de oxidación tanto positivos como negativos, pero los primeros son los más importantes.

## 2. Clasificación Geoquímica de Goldschmidt (Fig. 2.3)

Goldschmidt (1937) observó que existe una coincidencia en la distribución de los elementos estudiados en meteoritos, productos de fundición, rocas naturales y menas de sulfuros, razón por la cual los clasificó de acuerdo con su afinidad geoquímica en los siguientes grupos:

a. Siderófilos: son aquellos elementos que tienen afinidad por el Fe y que se supone tienen altas concentraciones en el núcleo.

Su afinidad por el oxígeno es menor. Tendencia por las uniones metálicas. Por ejemplo: Au, Ge y Pd.

b. Calcófilos: por un lado incluye aquellos elementos que tienen propiedades similares a las del S como Se, As, Te; y por otro, aquellos que tienen una fuerte afinidad por el S: Ag, Hg, Cu, Pb, Zn. Su afinidad por el Fe es menor. Tendencia por relaciones covalentes.

c. Litófilos: incluye aquellos elementos que se concentran en la corteza de la Tierra. Tienen afinidad por los silicatos; son electropositivos y con tendencia marcada a las uniones iónicas con Si, Al y O preferentemente. Algunos de ellos son: Na, K, Ca, Mg, Fe.

d. Atmófilos: aparecen como gases en la atmósfera. Por ejemplo: H, N, O, C. He, Ar, etc.

Figura 2.3. Clasificación Geoquímica de los Elementos (Goldschmidt)

Siderófilos	Calcófilos	Litófilos	Atmófilos
Fe*Co*Ni*	Cu Ag	Li Na K Rb Cs	H N O C
Ru Rh Pd	Zn Cd Hg	Be Mg Ca Sr Ba	He Ne Ar
Os Ir Pt	Ga In Tl	B Al Sc Y La Lu	Kr Ke
Au Re <sup>+</sup> Mo <sup>+</sup>	Ge Sn Pb	Si Ti Zr Hf Th	
Ge*Sn*W+	As Sb Bi	P V Nb Ta	
C <sup>++</sup> Cu*Ga*	S Se Te	O Cr U	
As+Sb+	Fe Mo Os	H F Cl Br I	
	Ru Rh Pb	Fe Mn Zn Ga	

\*Calcófilos y litófilos en la corteza  
+Calcófilos en la corteza  
++Litófilos en la corteza

La distribución y afinidad de los elementos por uno u otro grupo depende de la temperatura, presión y medio ambiente químico. Por ejemplo, el cromo, que es un elemento fuertemente litófilo en la

córtexa terrestre, se convierte en calcófilo en condiciones de baja oxigenación como es el caso de algunos meteoritos en los que forma el mineral daubrelita ( $\text{Fe Cr}_2\text{S}_4$ ).

El carácter geoquímico de un elemento está estrechamente relacionado con su posición dentro de la tabla periódica. Así, los elementos litófilos tienen ocho electrones en su última configuración electrónica, los calcófilos del subgrupo B, dieciocho, y los siderófilos del grupo VIII la tienen incompleta o desapareja. También puede observarse que en general, los elementos siderófilos se concentran en el centro de la tabla, los calcófilos a la derecha, los litófilos a la izquierda, y los atmófilos en el extremo derecho. (Figura 2.4).

La clasificación de Goldschmidt no debe entenderse como única y definitiva puesto que muestra sólo relaciones de tendencia con un carácter cuantitativo limitado. Los diferentes grupos se traslapan con lo cual un elemento puede pertenecer a más de una categoría. La utilidad de esta clasificación es la expresión cualitativa del comportamiento geoquímico de los elementos.

## II.6 DISTRIBUCION DE LOS ELEMENTOS EN LA TIERRA Y SU IMPORTANCIA EN GEOLOGIA

Para comprender mejor la distribución de los elementos en el globo terráqueo es importante conocer primero su estructura interna. El estudio del interior de la Tierra se fundamenta en la sismología con los aportes experimentales a la petrología y la geoquímica. La combinación de observaciones sismológicas y medidas de laboratorio de las propiedades de los materiales produce una aproximación, aunque incompleta, sobre la composición interna de la Tierra (veáse fig. 2.5).

La Tierra presenta una estructura zonada y diferenciada en la cual pueden hacerse las siguientes subdivisiones mayores: un núcleo de hierro metálico, sólido en su interior y fluido en su parte exterior; un manto compuesto de silicatos ferromagnesianos

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	(Tc)	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tierras Raras	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	(Po)	(At)	Rn
(Fr)	Ra	Actínidos															

Grupo de las tierras raras o lantánidos

La	Ce	Pr	Nd	(Pm)	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Grupo de los actínidos

(Ac)	Th	(Pa)	U
------	----	------	---

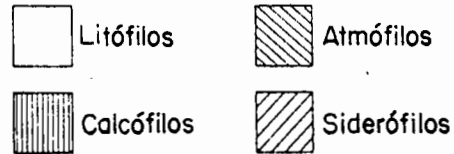


FIGURA 2.4. Caracter geológico de los elementos con relación a la Tabla Periódica de los Elementos.



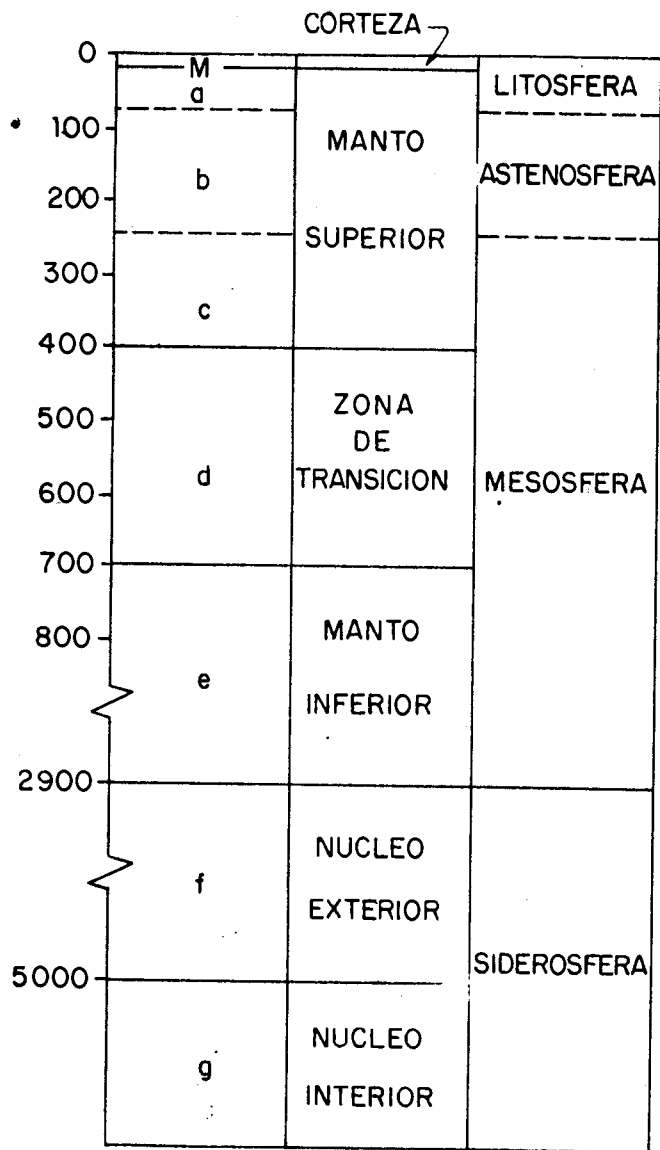


FIGURA 2.5. Composición del interior de la Tierra.

- a. Litósfera
- b. Astenósfera
- c. Parte inferior del manto superior
- d. Zona de transición
- e. Manto inferior
- f. Núcleo exterior
- g. Núcleo interior
- M. Discontinuidad de Mohorovicik

el cual incluye: una zona de transición en la que los átomos están forzados por la presión a adquirir un empaquetamiento más compacto, y la astenósfera que es una zona parcialmente fundida; por último, la litósfera que incluye una porción del manto superior y la corteza terrestre que puede considerarse como producto de diferenciación química del manto. En las tablas 2.1 y 2.2 se resumen las principales características químicas y físicas de las capas de la Tierra.

Dentro de la estructura zonal de la Tierra, el geólogo trabaja generalmente en fenómenos que se suceden en la corteza terrestre. La corteza se distingue químicamente del manto por medio de la discontinuidad de Mohorovicik, la cual, cuando existe, se localiza a diferentes profundidades dependiendo del tipo de corteza de que se trate. Así, en la corteza continental aparece a una profundidad promedio de 35 Km, mientras que en la oceánica lo está a sólo 10 Km.

Por evidencias sísmicas la corteza continental se puede dividir en dos partes: la corteza silíca, con materiales ricos en sílice y aluminio, y la corteza simática con abundancia de sílice y magnesio. Su parte superior es un mosaico de sedimentos, metasedimentos, intrusiones ígneas, volcanes y bloques, en todos los cuales actúan los procesos exógenos y endógenos.

La composición química de la corteza corresponde a la de las rocas ígneas ya que éstas conforman cerca del 95% de su volumen en relación con el volumen de rocas sedimentarias y metamórficas. Esta aseveración es notoria si se observa la tabla 2.3 en la que aparece la composición química promedio de las rocas de la corteza y la de dos rocas ígneas, una ácida (granito) y una básica (diabasa) como comparación. En la fig. 2.6 se muestra la abundancia de los elementos en la corteza, correspondientes a los números atómicos 1 a 93.

TABLA 2.1. Características físicas y químicas de las capas de la Tierra.

PROF. (Km)	NOMBRE DE LA CAPA	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS
-	Atmósfera	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , gases inertes	Gaseosa
-	Biósfera	H <sub>2</sub> O, sustancias orgánicas	Sólido, líquido y coloidal
-	Hidrosfera	Aguas salada, salobre y dulce, nieve y hielo	Líquido (en parte sólido)
0	Litósfera	Predominantemente básico-ultrabásica. Rocas ácidas por diferenciación magmática	Sólida, rígida
75	Astenósfera	Fuente de magmas basálticos	Parcialmente fundida (1-10%)
250	Zona de transición	FeO, SiO <sub>2</sub> y MgO. Olivinos y piroxeno de alta presión. Estructura de espinela	Empaquetamiento compacto ocasionado por las altas presiones
700	Manto inferior	Silicatos ferromagnesianos	Sólido
2900	Núcleo exterior	Férrico-niquelífero con algunos elementos "ligeros"	Fluido
5000	Núcleo interior	Idem	Sólido
6500			

TABLA 2.2. Volumen y masa de las capas que conforman el interior de la Tierra.

CAPA	ESFESOR (Km)	VOLUMEN ( $\times 10^{27}$ cm <sup>3</sup> )	DENSIDAD (g/cm <sup>3</sup> )	MASA ( $\times 10^{27}$ g)	MASA (%)
Atmósfera	-	-	-	0.000005	0.00009
Hidrosfera	3.5	0.00137	1.03	0.00141	0.024
Corteza	17.0	0.008	2.8	0.024	0.4
Manto	2883.0	0.899	4.5	4.016	67.2
Núcleo	3471.0	0.175	11.0	1.936	32.4
Total Tierra	6371.0	1.083	5.52	5.976	100.0

TABLA 2.3. Cantidades promedio de los elementos en las rocas de la corteza terrestre, expresados en g/ton ó ppm.

NUMERO ATOMICO	ELEMENTO	PROMEDIO CORTEZA	GRANITO	DIABASA
1	H	1400	400	600
3	Li	20	24	12
4	Be	2.8	3.0	0.8
5	B	10	2.0	17
6	C	200	200	100
7	N	20	8	14
8	O	446000	485000	449000
9	F	625	700	250
11	Na	28300	24600	15400
12	Mg	20900	2400	39900
13	Al	81300	74300	78600
14	Si	277200	339600	246100
15	P	1050	390	650
16	S	260	175	135
17	Cl	130	50	
19	K	25900	45100	5300
20	Ca	36300	9900	78300
21	Sc	22	3	34
22	Ti	4400	1500	6400
23	V	135	16	240
24	Cr	100	22	120
25	Mn	950	230	1320
26	Fe	50000	13700	77600
27	Co	25	2.4	50
28	Ni	75	2	78
29	Cu	55	13	110
30	Zn	70	45	82
31	Ga	15	18	16
32	Ge	1.5	1.0	1.6
33	As	1.8	0.3	2.2
34	Se	0.05		
35	Br	2.5	0.5	0.5
37	Rb	90	220	22
38	Sr	375	250	180
39	Y	33	13	25
40	Zr	165	210	100
41	Nb	20	20	10
42	Mo	1.5	7	0.05
44	Ru	0.01	-	-
45	Rh	0.005	-	-
46	Pd	0.01	0.01	0.02
47	Ag	0.07	0.04	0.06

TABLA 2.3. Continuación

NUMERO ATOMICO	ELEMENTO	PROMEDIO CORTEZA	GRANITO	DIABASA
48	Cd	0.2	0.06	0.3
49	In	0.1	0.03	0.08
50	Sn	2	4	3
51	Sb	0.2	0.4	1.1
52	Te	0.01	-	-
53	I	0.5	-	-
55	Cs	3	1.5	1.1
56	Ba	425	1220	180
57	La	30	120	30
58	Ce	60	230	30
59	Pr	8.2	20	2
60	Nd	28	55	15
62	Sm	6	11	5
63	Eu	1.2	1.0	1.1
64	Gd	5.4	5	4
65	Tb	0.9	1.1	0.6
66	Dy	3.0	2.0	4.0
67	Ho	1.2	0.5	1.3
68	Er	2.8	2	3
69	Tm	0.5	0.2	0.3
70	Yb	3.4	1	3
71	Lu	0.5	0.1	0.3
72	Hf	3	5.2	1.5
73	Ta	2	1.6	0.7
74	W	1.5	0.4	0.45
75	Re	0.001	0.0006	0.0004
76	Os	0.005	0.0001	0.0004
77	Ir	0.001	0.006	-
78	Pt	0.01	0.008	0.009
79	Au	0.004	0.002	0.005
80	Hg	0.08	0.2	0.2
81	Tl	0.5	1.3	0.13
82	Pb	13	49	8
83	Bi	0.2	0.1	0.2
90	Th	7.2	52	2.4

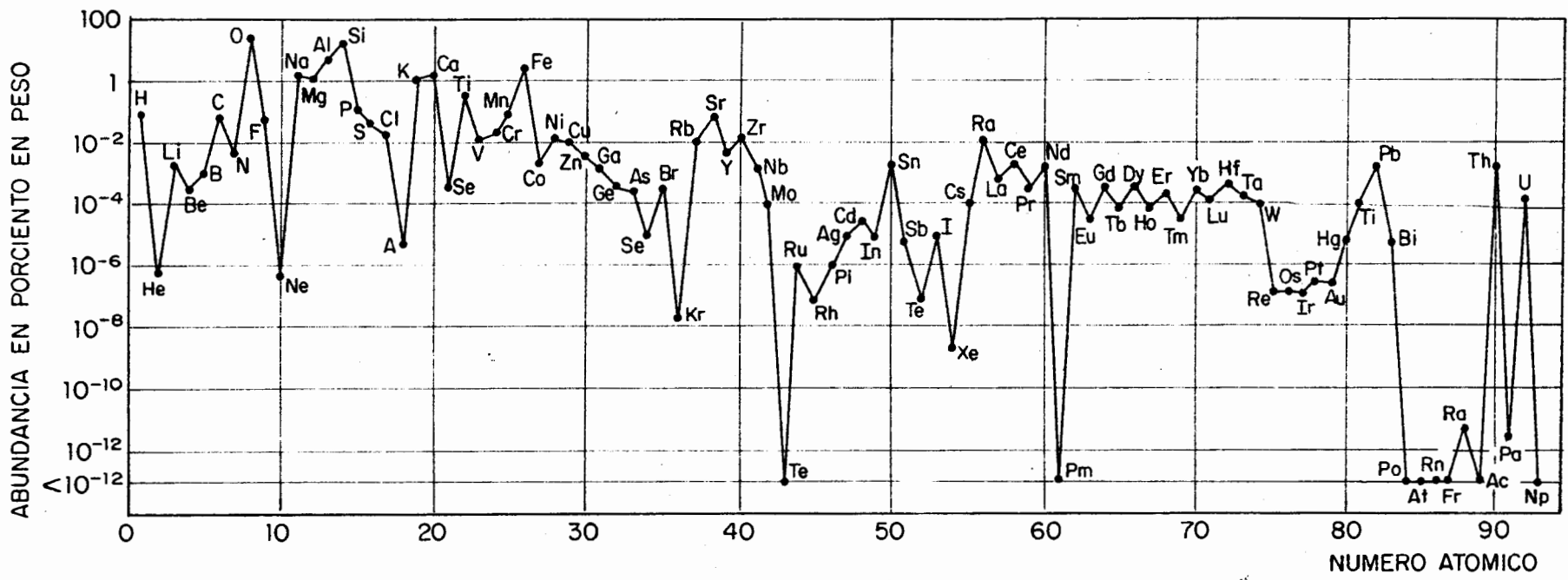


FIGURA 2.6. Abundancia de los elementos en la corteza terrestre, correspondientes a los números atómicos 1 a 93.

La tabla 2.4 resume un buen número de análisis químicos realizados en rocas ultrabásicas, básicas, intermedias y ácidas. Para observar el comportamiento de los elementos se han graficado estos datos en un diagrama de variación de Harker que relaciona el porcentaje de los óxidos de los elementos con el porcentaje de sílice (veáse fig. 2.7).

Revisando los valores y datos registrados en la tabla y el diagrama mencionados puede constatarse que: el sílice, sodio y potasio tienen valores elevados hacia el polo ácido; el hierro, magnesio, calcio, titanio y manganeso tienen valores altos hacia el polo básico y, el aluminio y el fósforo muestran tendencias variadas. También es interesante analizar el enriquecimiento relativo del hierro, calculado mediante la fórmula:  $\text{enriquecimiento} = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ , el cual ha dado los siguientes resultados:

Ultrabásico	Básicas	Intermedias	Acidas
0.42	0.61	0.74	0.81

En lo que se refiere a elementos menores y trazas en rocas ígneas (véase fig. 2.8), su contenido varía conforme al tipo de roca aunque se conocen ciertas afinidades como:

- a. Be, Li, Ta, Nb, Mo, Sn, Zr, Y, U, Th, La, Pb, Ba, Rb, Tl y Cs tienden a enriquecerse en las rocas silíceas en relación con el valor medio de la corteza terrestre.
- b. Cr, Ni, Co, Cu, V, Zn, Mn, Se y Ag tienden a enriquecerse en rocas básicas en relación con el valor medio de la corteza.
- c. B, Ge, Ga, W, In, Sr y Mn tienen afinidades variables.



TABLA 2.4. Composición promedio de algunas rocas ígneas en por ciento en peso

M E T A L E S					O X I D O S				
ELEMENTO	U	B	I	A	OXIDO	U	B	I	A
Si	20.7	22.8	25.7	34.4	SiO <sub>2</sub>	43.8	48.4	54.6	68.9
Ti	1.0	1.1	0.9	0.3	TiO <sub>2</sub>	1.7	1.8	1.5	0.5
Al	3.3	8.3	8.7	7.7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.1	15.5	16.4	14.5
Fe <sup>3+</sup>	3.2	2.0	2.3	1.2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.5	2.8	3.3	1.7
Fe <sup>2+</sup>	6.8	6.3	4.1	1.7	FeO	8.7	8.1	5.2	2.2
Mn	0.1	0.1	0.1	0.1	MnO	0.18	0.17	0.15	0.07
Mg	13.8	5.2	2.3	0.7	MgO	22.5	8.6	3.8	1.1
Ca	7.3	7.7	4.7	1.9	CaO	10.1	10.7	6.5	2.6
Na	0.6	1.7	3.1	2.9	Na <sub>2</sub> O	0.8	2.3	4.2	3.9
K	0.004	0.6	2.7	3.2	K <sub>2</sub> O	0.7	0.7	3.2	3.8
P	0.1	0.1	0.2	0.1	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.30	0.27	0.42	0.16
-					H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.6	0.7	0.7	0.6
N	182	637	635	794	N	182	637	635	794

U = Rocas ultramáficas

B = Rocas básicas, excepto nefelínicas

I = Rocas intermedias

A = Rocas ácidas

N = Número de rocas analizadas

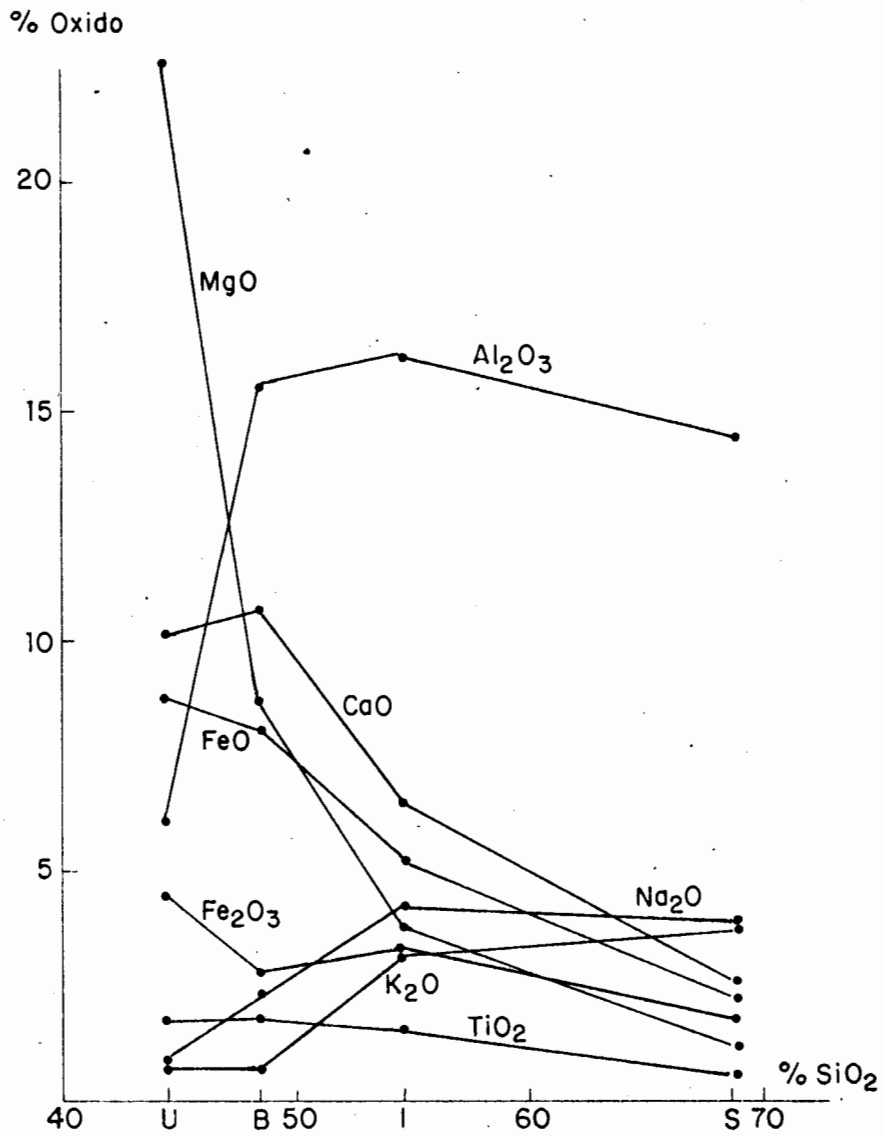


FIGURA 2.7. Diagrama de variación de óxidos con respecto a la sílice para rocas ígneas promedio.

U = Rocas ultrabásicas

B = Rocas básicas, excepto nefelínicas

I = Rocas intermedias

S = Rocas ácidas

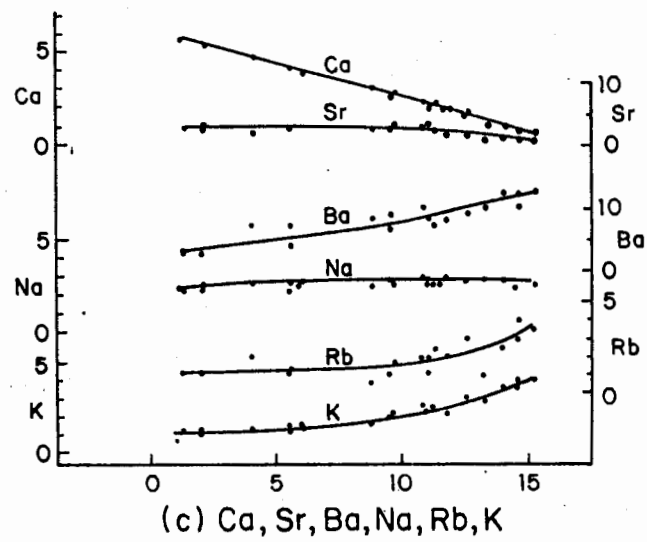
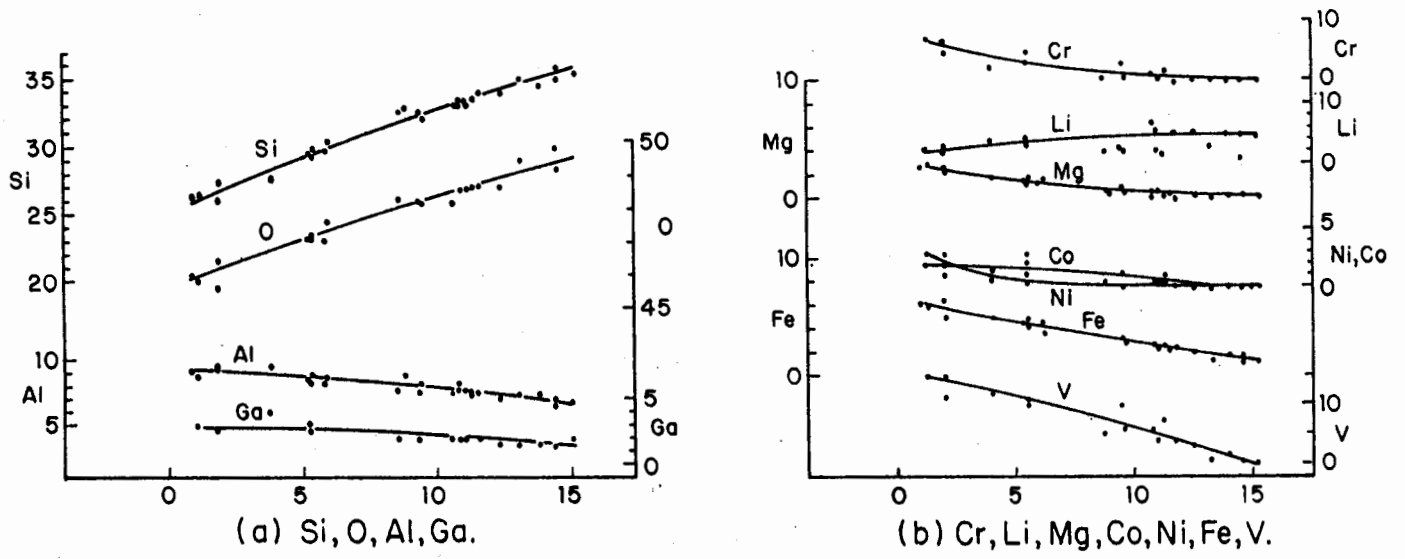
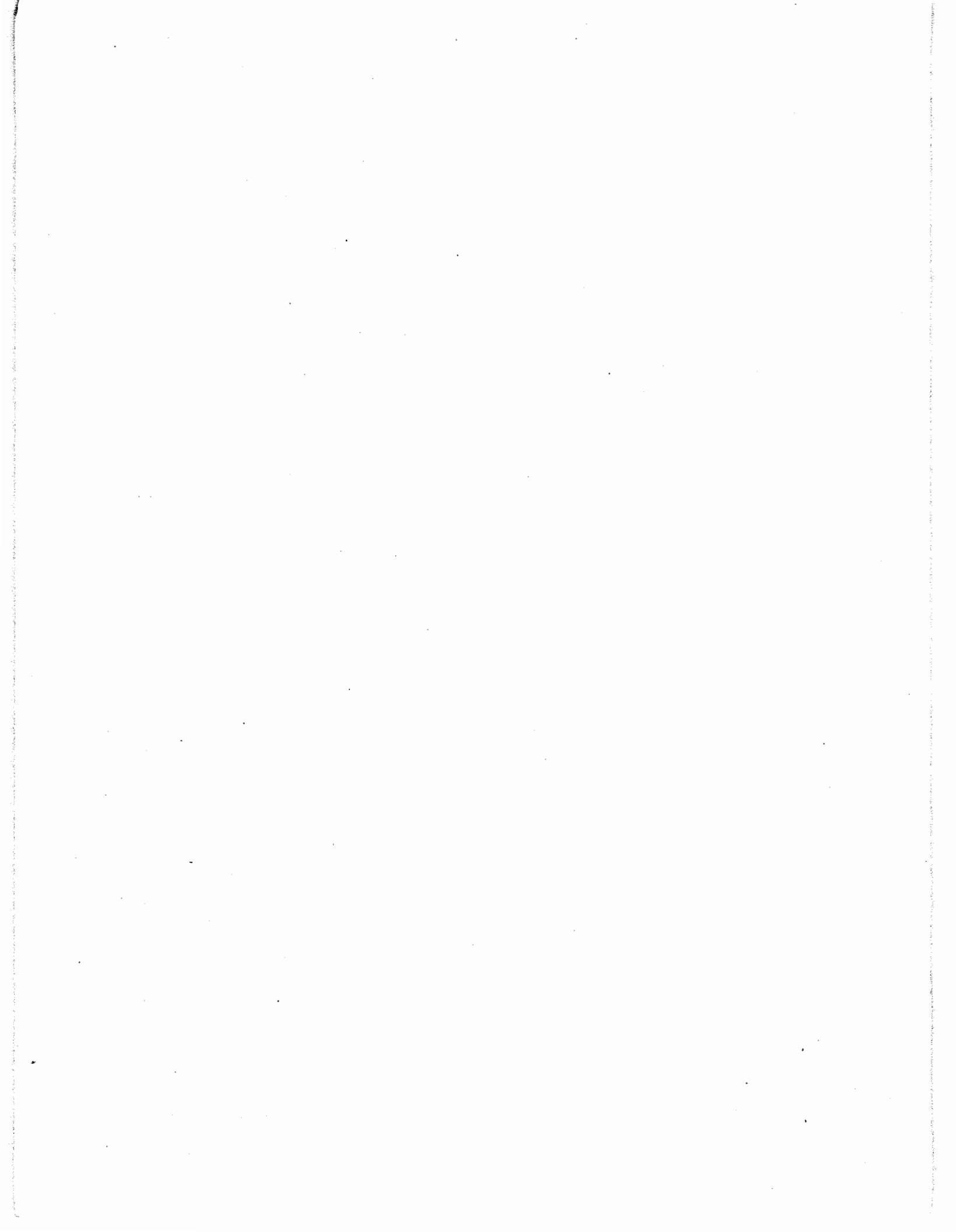


FIGURA 2.8. Diagramas de variación de elementos mayores, menores y trazas en rocas de la serie calcoalcalina del Batolito del Sur de California. (Tomado de Wockolds y Allen).



### III. FUNDAMENTOS TERMODINAMICOS

#### III.1. INTRODUCCION

La termodinámica relaciona como conjunto a las propiedades de la materia en los procesos físicos y químicos en que ésta interviene. Es decir, la termodinámica trata únicamente de las propiedades macroscópicas observables de la materia sin hacer suposiciones de su naturaleza atómica o molecular, de la cual trata la termodinámica estadística.

El razonamiento termodinámico se basa en tres leyes de aplicación universal que han surgido de un número de observaciones y experimentaciones, mediante las cuales se pueden hacer conclusiones o predicciones acerca de los cambios específicos que puede experimentar un sistema. Estas leyes no se derivan sino que se deducen de nuestros experimentos con el comportamiento de la materia como conjunto, y sintetizan las características universales de todas nuestras experiencias.

La primera ley de la termodinámica concierne a la existencia de la energía y a los cambios de ésta durante las reacciones químicas; la segunda ley expresa la dirección natural en que deben ocurrir los cambios físicos y químicos; y la tercera, trata de la entropía de las sustancias cristalinas puras en el cero absoluto de temperatura.

#### III.2. DEFINICIONES FUNDAMENTALES

Existe cierto número de definiciones con las cuales debemos estar familiarizados, por lo menos en su significado más elemental.

## 1. SISTEMA

Es alguna porción del universo físico que nosotros consideramos para su estudio. Cualquier cosa externa al sistema es el espacio exterior o medio ambiente.

Un sistema puede ser sencillamente un grupo de átomos, minerales, rocas, fluidos, menas, etc., en los cuales fijamos límites a nuestra voluntad y conveniencia. Estos límites se fijan de tal forma que la porción que nos interesa esté en equilibrio. En el caso de sistemas lejos del equilibrio, en la actualidad no se dispone de una teoría que tenga la estructura lógica de la termostática ni la termodinámica. (García Colín, 1983).

Los cambios que pueden ocurrir dentro del sistema pueden tener o no relación con el material del exterior. Según sea el caso existen tres tipos de sistemas que son:

a. Sistema aislado: Aquel en el que no hay influencia del exterior, es decir, no hay intercambios de energía ni de materia entre el sistema y el medio ambiente.

b. Sistema cerrado: Puede intercambiar energía pero no materia con el exterior.

c. Sistema abierto: Puede intercambiar energía y materia con el exterior. Por ejemplo, metamorfismo acompañado de metasomatismo.

## 2. FRONTERA

Es el mecanismo que separa un sistema del resto del universo. En la mayoría de los casos lo constituyen las paredes del recipiente contenedor (pueden ser rígidas o flexibles), o bien, su superficie exterior (límite de un cristal, membrana superficial, gota de un fluido). Puede darse el caso en que la frontera de un sistema sea una superficie abstracta o alguna condición matemática o conceptual. Por ejemplo, el sistema formado por las rocas que están en facies de esquistos verdes de una región.

### 3. FASE

Está definida como una cantidad de materia perteneciente a un sistema y homogénea con respecto a todas sus propiedades, las cuales deben estar plenamente definidas y diferenciadas. Tal como en el caso de la definición de sistema, los límites de las fases pueden cambiar conforme a la escala seleccionada. Así, en el estudio de un campo geotérmico (sistema), pueden distinguirse dos fases: una sólida (roca encajonante) y una fluida (líquidos y vapores). Ahora, si se trata de un estudio más específico, como la determinación de las alteraciones químicas de la roca encajonante en función de la profundidad, las fases del nuevo sistema serán, por un lado, los fluidos hidrotermales que circulan a una profundidad dada, y por otro, los minerales de un estrato determinado. De ser necesario, la escala puede seguir reduciéndose.

### 4. COMPONENTE

Es la expresión química mínima que define completamente la composición de una fase. Cada fase de un sistema puede estar formada por uno o más componentes. Para una fase en particular sus componentes pueden definirse en diferentes formas según sean las características del estudio que se está realizando o del conocimiento que se tenga de ciertas propiedades termodinámicas que las hacen más útiles en un tipo de fase que en otra. Por ejemplo, los componentes de la solución sólida olivino (Mg,Fe)-SiO<sub>2</sub> pueden expresarse:

a) Como los miembros extremos silicatados de una solución sólida constituida por fayalita (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) y forsterita (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)

b) Como óxidos: MgO, FeO y SiO<sub>2</sub>

c) Como cationes: Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> y Si<sup>4+</sup>

En este ejemplo, es más útil expresar a la fase olivino en función de sus componentes silicatados (a) que en forma iónica (c) puesto que las propiedades termodinámicas de los primeros son mejor conocidas que las de los iones los cuales no pueden estudiarse en forma aislada.

## 5. ESTADOS Y FUNCIONES DE ESTADO

El estado de una sustancia es la forma en que puede existir ésta o varias presiones y temperaturas. El estado puede identificarse o describirse por ciertas propiedades macroscópicas observables o cuantificables como temperatura, presión, volumen, energía interna, entalpía, energía libre y entropía.

Una función de estado es una propiedad del sistema que tiene cierto valor definido para cada estado y es independiente de la manera en que se alcanza ese estado. Las funciones de estado tienen dos propiedades muy importantes. Primero, al asignar valores a unas cuantas funciones de estado (usualmente, dos o tres) se fijan automáticamente los valores de todas las demás. Segundo, cuando se cambia el estado de una sistema, los cambios en las funciones de estado dependen solamente de los estados inicial y final del sistema y no de cómo se logran éstos.

Las propiedades termodinámicas son extensivas cuando su valor para un sistema dado es igual a la suma de los valores correspondientes en cada parte de dicho sistema. Como ejemplos de variables extensivas tenemos al volumen, la masa, la energía libre, la entropía, la entalpía y otras. Todas estas propiedades varían directamente con la masa. Por otra parte, las propiedades son intensivas cuando son independientes de la masa del sistema o fase, y además, no son aditivas. Para una fase homogénea tiene el mismo valor en todos los puntos o estos pueden variar si la sustancia no está en equilibrio. Como ejemplos de variables intensivas tenemos a la temperatura, la presión, el potencial electroquímico, la densidad, etc.



## 6.- ESTADO DE EQUILIBRIO

Es aquel en el cual las propiedades macroscópicas del sistema, tales como la temperatura, densidad y composición química están bien definidas y no cambian con el tiempo. El estado de equilibrio puede referirse a alguna de las propiedades del sistema, existiendo así, el equilibrio mecánico, equilibrio térmico y equilibrio químico. Si se satisfacen las tres formas de equilibrio anteriores se dice que el sistema está en equilibrio termodinámico. Por ejemplo, en una roca, el estado de equilibrio (mineralógico) está gobernado, entre otros, por la composición química, la presión y la temperatura de los sistemas geológicos, que se reflejarán luego en la textura, la composición mineralógica y la naturaleza del material rocoso.

### III.3. LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA

#### 1. ENERGIA

Todos los cambios en la naturaleza involucran la intervención de la energía. En su sentido más amplio, la energía es una medida de la capacidad para efectuar un trabajo. Esta definición clásica, conlleva otra, la de trabajo, que será vista más adelante.

La energía se caracteriza por las siguientes propiedades:

- La energía es conservada en todas las transformaciones.
- La energía en un cambio de estado específico depende sólo de los estados inicial y final del sistema, y no de la trayectoria que une a estos estados.
- La energía es una propiedad de estado extensiva del sistema.
- La energía tiene diferentes formas mutuamente intercambiables

como: energía cinética, potencial, térmica, química, nuclear magnética, elástica, superficial, etc.

- La energía se puede transferir solamente como calor y trabajo.

## 2. TRABAJO Y CALOR

En termodinámica el trabajo se define como cualquier cantidad que fluye a través de la frontera de un sistema durante un cambio de estado y que se puede usar por completo para elevar un cuerpo en el medio exterior.

El calor se define como una cantidad que fluye a través de la frontera de un sistema durante un cambio de estado, en virtud de una diferencia de temperatura entre el sistema y su medio exterior, y que fluye de un punto de mayor a uno de menor temperatura.

Los aspectos más importantes que tienen las definiciones anteriores son:

- El calor y el trabajo no son substanciales sino métodos por los cuales los sistemas intercambian energía, es decir, son energías en tránsito.
- El calor y el trabajo sólo aparecen en la frontera de un sistema.
- El calor y el trabajo sólo aparecen durante un cambio de estado.
- El calor y el trabajo se manifiestan por su efecto en el medio exterior.
- El trabajo se considera positivo si ha fluido hacia el medio exterior.

- El calor se considera positivo si ha fluido desde el medio exterior.
- El calor y el trabajo no son funciones de estado. Su valor depende de la trayectoria seguida entre los estados.

Algunos fenómenos en que se puede observar transferencia de calor y trabajo son:

- Transferencia de calor a partir de una cámara magmática que se enfría.
- Flujo de fluidos ocasionado por la expansión térmica diferencial: movimientos convectivos en la astenósfera.
- Desplazamientos, plegamientos, fallas y fracturas en procesos tectónicos.
- Actividad hidrotermal por la existencia de una anomalía térmica en proximidad con los fluidos acuosos de un acuífero.

### 3. LA ENERGIA Y LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA

Después de estos preliminares estamos en condiciones de estudiar la primera ley de la termodinámica valiéndonos de los conceptos de energía, calor y trabajo. Durante una transformación cíclica (aquella en que un sistema parte de un estado inicial 1 y llega a un estado final idéntico, (fig. 3.1) el trabajo ( $W$ ) producido es la suma de las pequeñas cantidades de trabajo  $dW$  producidas en cada etapa del ciclo. Análogicamente, el calor ( $Q$ ) transferido desde el medio ambiente en una transformación cíclica es la suma de las pequeñas cantidades de calor  $dQ$  transferidas en cada etapa del ciclo.  $dW$  y  $dQ$  son diferenciales inexactas diferentes de cero, puesto que dependen de la trayectoria. Como en cualquier ciclo el sistema regresa finalmente al estado inicial, la diferencial total en valor de cualquier propiedad de estado debe ser cero. La propiedad que cumple esta condición es la energía

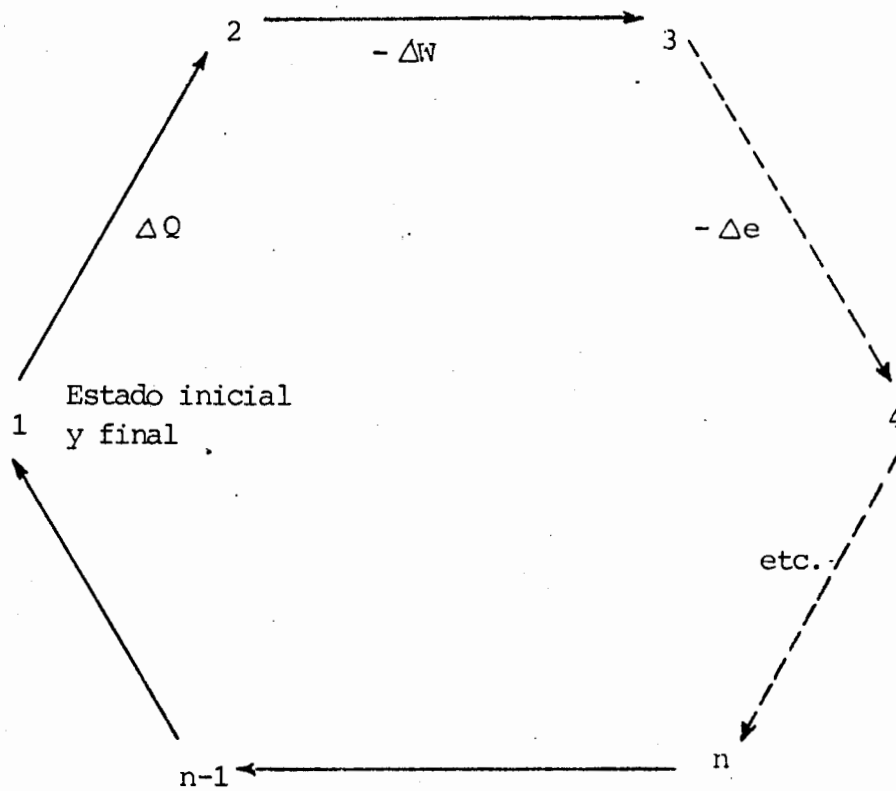


FIGURA 3.1. Representación diagramática de un ciclo termodinámico cerrado en el cual el sistema intercambia energía en varias formas hasta llegar nuevamente al estado inicial.

(E); por tanto, en el ejemplo de la fig. 3.1 se tiene que:

$$\sum_i \Delta E_i = 0 \quad (3-1)$$

y para cualquier ciclo debe cumplirse que

$$\oint dW = \oint dQ$$

donde el símbolo  $\oint$  representa integrales cíclicas.

Siguiendo la convención de signos adoptada por Beattie,

$$\oint (dQ - dW) = 0 \quad (3-2)$$

Si la ecuación (3-2) es cierta, entonces el teorema matemático exige que el integrando sea diferencial de alguna propiedad de estado del sistema.

Esta propiedad se denomina la energía E del sistema, conocida también como energía interna U, cuya diferencial dU está definida por

$$dU = dQ - dW \quad (3-3)$$

Por lo visto hasta ahora, se ha introducido una función de estado U, invocando el principio de conservación de la energía, que no es otra cosa que la primera ley de la termodinámica. Es conveniente aclarar que la primera ley no es la ley de la conservación de la energía (que es un principio universal) sino que se recurre a este principio para explicar el proceso de una transformación cíclica en que la suma algebraica de todos los cambios de energía ocurridos en el proceso debe ser igual a cero. Más exactamente, si se agrega cierta cantidad de calor Q a un sistema, esta cantidad dará origen a un incremento de la energía interna del sistema y también efectuará cierto trabajo externo como consecuencia de dicha absorción calorífica. Esto se expresa como:

$$\Delta U = Q - W$$

(3-4)

lo cual implica que se pueden calcular los cambios en la energía interna a partir de los valores Q y W medidos en el ambiente.

El término W se puede descomponer en sus diferentes contribuciones dependiendo de qué clases de procesos intervengan, como trabajo mecánico, eléctrico, magnético, etc. En los casos fisicoquímicos el término W está producido por una presión que se ejerce sobre un área. Para ilustrar esto, consideremos un cilindro, fig. 3.2, de sección transversal A ajustado con un pistón p. Como la presión es una fuerza por unidad de área, la fuerza total que actúa sobre el pistón es  $f = pA$ .

Si éste se desplaza una distancia dl, el trabajo dW realizado es

$$dW = fdl = pAdl$$

pero Adl es un elemento de volumen, dV, por tanto

$$dW = pdV$$

integrando para los límites  $V_i$  y  $V_f$

$$W = \int_i^f pdV \quad (3-5)$$

Si el único trabajo hecho por el sistema es de esta naturaleza, sustituyendo la ecuación (3-5) en la (3-4) tenemos a la primera ley como

$$\Delta U = \Delta Q - \int_i^f pdV \quad (3-6)$$

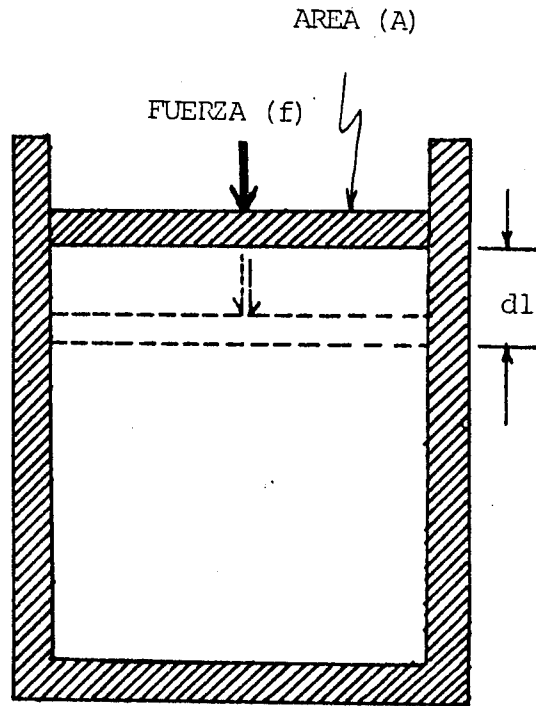


FIGURA 3.2. Significado mecánico del trabajo. Un pistón de área  $A$  es empujado por una fuerza  $(f)$ , desplazándolo una distancia  $dl$ .

#### 4. CALOR DE REACCION

La ecuación (3-6) tiene un caso particular muy común en la naturaleza y reproducible en los laboratorios: cuando el proceso se realiza a volumen constante. En estas condiciones  $\int_{v_1}^{v_2} p dv = 0$ , y el cambio de energía interna es numéricamente igual al calor absorbido por el sistema. En el caso de una reacción química para medir  $\Delta U$  sólo necesitamos efectuar la reacción a volumen constante y medir el calor desprendido o absorbido. Si se desprende calor,  $Q_v$  es un número negativo, y la energía interna de los productos es menor que la de los reaccionantes. Estas reacciones, se dice que son exotérmicas. En el caso opuesto,  $Q_v$  es positivo, y los productos tienen una energía interna mayor que la de los reaccionantes. Esta reacción en que el sistema absorbe calor, son endotérmicas. Por lo anteriormente expuesto puede decirse que el calor de reacción durante un cambio termomecánico a volumen constante es igual al cambio en la energía interna del sistema, y su valor depende sólo de los estados inicial y final.

#### 5. ENTALPIA.

Comúnmente, los procesos fisicoquímicos se efectúan no a volumen constante, sino a presión constante. En consecuencia, el calor absorbido bajo estas condiciones no es igual a  $\Delta U$ . A partir de la ecuación (3-6) puede deducirse que  $\Delta Q = \Delta U + \int_i^f p dv$

Si el proceso ocurre a presión constante

$$\Delta Q_p = \Delta U + p \int_i^f dv,$$

de donde

$$\Delta Q_p = \Delta U + p \Delta V$$

$$\Delta Q_p = (U_f - U_i) + p (V_f - V_i).$$

Reordenando términos en relación a los estados inicial y final



$$\Delta Q_p = (U_f + pV_f) - (U_i + pV_i)$$

Como puede verse,  $Q_p$  depende únicamente de los estados inicial y final (i), (f), razón por la cual debe existir una función de estado H (llamada entalpía) de la forma:

$$H = U + pV \quad (3-7)$$

cuya variación para un cambio finito a presión constante sea

$$\Delta H = U_f - U_i + pV_f - pV_i \quad (3-7')$$

por tanto,

$$\Delta Q_p = (U_f + pV_f) - (U_i + pV_i)$$

$$\Delta Q_p = H_f - H_i$$

$$\Delta Q_p = \Delta H \quad (3-8)$$

La ecuación (3-8) nos dice que el cambio de calor ocurrido durante un cambio termomecánico a presión constante es igual al cambio de entalpía del sistema, y su valor depende sólo de los estados inicial y final.

Desde el punto de vista experimental, los cambios calóricos de un proceso dependen de las condiciones que controlemos del sistema. Si el proceso se realiza a volumen constante, el  $\Delta Q$  inherente será igual al cambio en energía interna, mientras que si el proceso se lleva a cabo a presión constante el  $\Delta Q$  será igual al cambio de entalpía. Para un proceso exotérmico  $\Delta H$  es negativo, y para un proceso endotérmico  $\Delta H$  es positivo.

Numerosos investigadores se han dado a la tarea de determinar los cambios caloríficos  $Q_v$  y  $Q_p$  que acompañan a las reacciones. Los resultados de estos experimentos se conocen como tablas de calores de reacción los cuales son específicos para cada reacción.

Para el geólogo, una vez conocidos los datos experimentales, el problema consiste en determinar las condiciones naturales del sistema bajo estudio, por ejemplo, una asociación mineralógica, y decidir si los cambios se produjeron a presión constante (misma carga litostática a profundidad) o a volumen constante. Algunas observaciones de campo y particularmente los estudios en sección delgada permiten constatar la constancia del volumen durante la reacción. Pero en general, se supone que la mayoría de las reacciones han tenido lugar a presión constante. De ahí, que las tablas de entalpías sean las más utilizadas.

Otras entalpías involucradas en reacciones y cambios físicos son:

- Entalpía de polimerización
- Entalpía de neutralización
- Entalpía de solución
- Entalpía de cristalización
- Entalpía de precipitación
- Entalpía de fusión
- Entalpía de vaporización
- Entalpía de transformación polimórfica

## 6. DETERMINACION DE LAS ENTALPIAS DE REACCION

La determinación de los cambios de entalpía asociados a un cambio de estado puede encontrarse ya directamente como calor intercambiado por el sistema (método experimental), o ya indirectamente a partir de la utilización de entalpías estándar.

### - Método experimental:

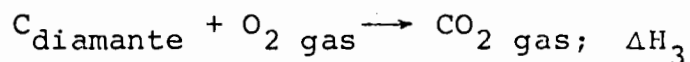
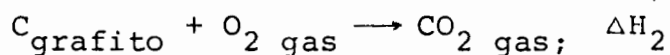
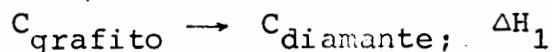
Mediante métodos experimentales es posible determinar directamente el calor de formación de un compuesto, realizando la reacción de formación en un calorímetro y midiendo los efectos calóricos que se producen. En algunos casos surgen dificultades experimentales para la determinación directa de las entalpías de

de formación. Tal es el caso del cambio de estado del elemento carbono, de grafito a diamante debido a la presión y temperatura tan altas que son necesarias para que se realice la reacción.

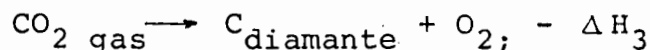
Este problema tiene solución si aplicamos dos conceptos fundamentales: el principio de conservación de la energía y el hecho de  $\Delta H$  es una función de estado. Por tanto, el  $\Delta H$  asociado a la conversión de grafito en diamante no depende del camino de la reacción y al final de ésta,

$$\Delta H = \Sigma \Delta H (\text{productos}) - \Sigma \Delta H (\text{reactivos})$$

Si se buscan reacciones que relacionan en forma independiente el grafito y diamante con otro compuesto intermedio, por ejemplo el  $\text{CO}_2$  que es producto de la combustión de ambos, se podrá salvar la situación mediante un balance de calores que intervienen en cada reacción. Las reacciones que se pueden plantear son las siguientes:



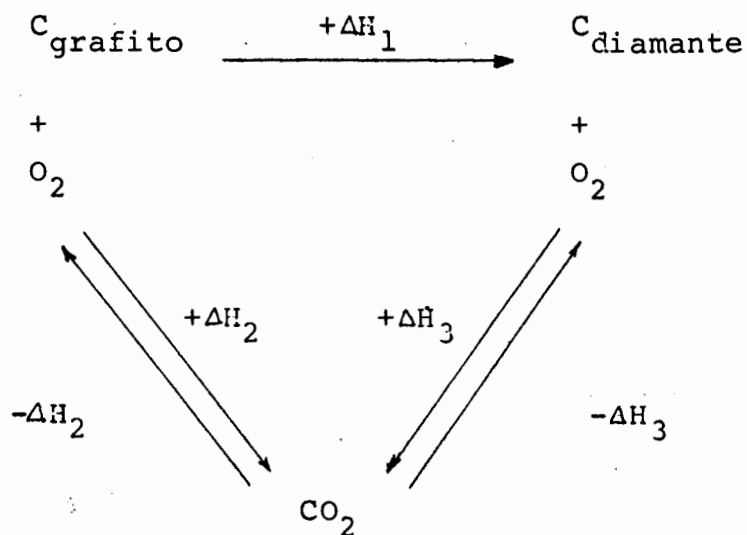
la última reacción también puede escribirse



Nótese que la dirección de la flecha de la reacción debe ser consistente con el signo de la cantidad de calor involucrada en la reacción. En sentido estricto es incorrecto escribir doble flecha ( $\rightleftharpoons$ ) en las reacciones químicas si no se indican los calores asociados.

Todas las reacciones anteriores quedan incluidas dentro de un -

proceso cuyo esquema es el siguiente:



Por tratarse de un ciclo cerrado, en virtud de las primera ley,

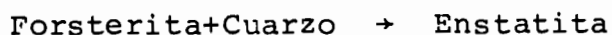
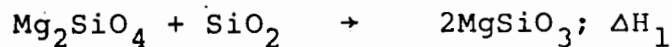
$$\Delta H_1 + \Delta H_3 - \Delta H_2 = 0$$

por tanto,

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3 ,$$

lo cual significa que el  $\Delta H_1$  asociado a la reacción grafito  $\rightarrow$  diamante puede calcularse a partir de los  $\Delta H_2$  y  $\Delta H_3$  de las combustiones de estas dos sustancias que son más fáciles de determinar experimentalmente.

Un segundo ejemplo sobre la utilización del método experimental en la determinación de entalpías es la reacción mediante la cual se produce un ortopiroxeno a partir de cuarzo y forsterita cuya reacción es:

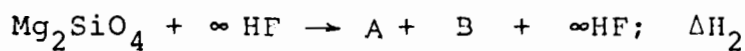


Esta reacción es difícil de realizarse experimentalmente tal como está indicada puesto que se requieren condiciones altas de

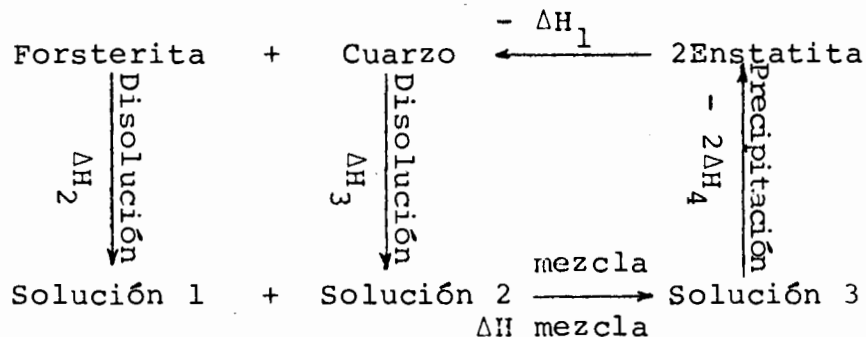
temperatura y que la velocidad de reacción es muy lenta.

Ante las dificultades mencionadas el problema de calcular la entalpía de la reacción se puede resolver mediante el auxilio de otras reacciones que involucran los mismos compuestos y que sí pueden efectuarse fácilmente en el laboratorio.

Una de las reacciones útiles para este caso es la capacidad de disolución de las especies forsterita, cuarzo y enstatita en ácido fluorhídrico, en que cada mineral tiene una entalpía de disolución medible. Por ejemplo, para la forsterita:



Si designamos por  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$  y  $\Delta H_4$  las entalpías de disolución de la forsterita, el cuarzo y la enstatita, respectivamente, puede proponerse un ciclo imaginario de las características siguientes:



Lo importante del ciclo propuesto es que incluye la entalpía  $\Delta H_1$  cuya determinación resolvería el problema planteado. Los calores de reacción involucrados en el ciclo son:

- Disolución de Forsterita en HF  $\rightarrow$  Solución 1;  $\Delta H_2$
- Disolución del Cuarzo en HF  $\rightarrow$  Solución 2;  $\Delta H_3$
- Mezcla de las soluciones 1 y 2  $\rightarrow$  Solución 3;  $\Delta H$  mezcla
- Formación de enstatita a partir de la mezcla;  $-2\Delta H_4$
- Descomposición de la enstatita en cuarzo y forsterita:  $-\Delta H_1$

Puesto que se trata de un ciclo cerrado, en virtud del principio

de conservación de la energía, debe cumplirse que

$$\Sigma \Delta H: = 0$$

Es decir,

$$\Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_m - 2\Delta H_4 - \Delta H_1 = 0$$

Si las soluciones son diluidas, el término entalpía de la mezcla ( $\Delta H_m$ ) es insignificante, por tanto

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 - 2\Delta H_4$$

Los valores  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$  y  $\Delta H_4$  fueron determinados experimentalmente por Sahama y Torgeson (1949) para una solución acuosa de HF al 20.1% y 73.7°C; estos son:

$$\Delta H_2 = - 95.4 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_3 = - 33.0 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_4 = - 62.9 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

Con estos datos,  $\Delta H_1$  toma un valor de -2.6 Kcal (por 2 moles de enstatita o bien, - 1.3 kcal.mol<sup>-1</sup> de MgSiO<sub>3</sub> formado. Puesto que la entalpía es una función de estado, (aquellas que no dependen de la trayectoria), el valor determinado experimentalmente siguiendo el procedimiento expuesto, será el mismo que el obtenido por cualquier otra vía; por consiguiente, el  $\Delta H$  de la reacción Fo + Qz → 2En será el aquí obtenido: -1.3 kcal por cada mol de enstatita.

#### Método estándar.

Este método determina el cambio de un sistema con base en datos de entalpías estándares de los componentes que intervienen.

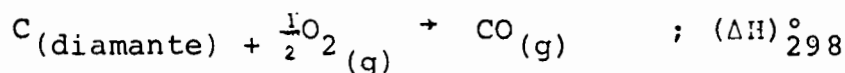
La entalpía estándar ( $\Delta H^\circ$ ) es el cambio de entalpía del siste-

ma cuando los reaccionantes en sus estados estándares son convertidos en productos en sus estados estándar. El estado estándar de una sustancia en su forma más estable a la presión de 1 atm y a la temperatura de 298.15°K (25°C).

Dado que no existen entalpías absolutas, por convención se ha dado el valor de cero a las entalpías de formación de los elementos en su estado estándar. Las entalpías de los compuestos se han determinado a partir de los calores de reacción de sus elementos, encontrándose todas las sustancias en su estado puro. En la tabla 3.1. aparecen las entalpías de formación de sustancias importantes en procesos geológicos. Para otros datos consultese: Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15°K, 1 bar ( $10^5$  pascals) pressure and higher temperatures (Robie, R.A. et al, 1979). El método de utilización de datos estándar consiste en combinar algebraicamente las reacciones cuyas entalpías conocemos de manera que se obtenga la reacción deseada. En todas las sustancias deberá especificarse su estado físico así como el número de moles que intervienen. Recuérdese que H es una propiedad extensiva.

Para comprender mejor este método se verán a continuación varios ejemplos. Para resolverlos se utilizarán los datos  $\Delta H^\circ_f$  de la tabla 3.1.

1) Calcular los calores de reacción a 298°K y 1 atm en las siguientes reacciones:



Las entalpías estándar de formación de las sustancias involucradas son:

Tabla 3.1 Valores de  $\Delta H^{\circ}f$ ,  $\Delta S^{\circ}$  y  $\Delta G^{\circ}f$  a 298°K de algunas sustancias importantes en procesos geoquímicos.

Formula	Descripción	Estado	$\Delta H^{\circ}f$ (Kcal)	$S^{\circ}$ (cal/°K)	$\Delta G^{\circ}f$ (Kcal)
Al	Metal	c	0	6.769	0
Al <sup>3+</sup>		aq	-125.4	- 74.9	-115.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Corundo	c	-399.9	12.186	-376.77
BaSO <sub>4</sub>	Barita	c	-350.2	31.6	-323.4
BaCO <sub>3</sub>	Witherita	c,II	-291.3	26.8	-272.2
HBr		g	- 8.66	47.43	- 12.72
Ca	Metal	c,II	0	9.95	0
Ca <sup>2+</sup>		aq	-129.77	- 13.2	-132.18
CaO	Cúbico	c	-151.9	9.5	-144.4
CaF <sub>2</sub>	Fluorita	c	-290.3	16.46	-277.7
CaCl <sub>2</sub>		c	-190.0	27.2	-179.3
CaCO <sub>3</sub>	Calcita	c	-288.45	22.2	-269.78
CaCO <sub>3</sub>	Aragonita	c	-288.49	21.2	-269.53
CaSiO <sub>3</sub>	Wollastonita	c	-378.6	19.6	-358.2
C	Diamante	c	0.4532	0.5829	0.6850
C	Grafito	c	0	1.3609	0
CO		g	- 26.4157	47.301	- 32.8079
CO <sub>2</sub>		g	- 94.0518	51.061	- 94.2598
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		aq	-161.63	- 12.7	-126.22
Cl <sub>2</sub>		g	0	53.286	0
HCl		g	- 22.063	44.617	- 22.769
HCl		aq	- 40.023	13.16	- 31.350



Tabla 3.1. Continuación

Formula	Descripción	Estado	$\Delta H^\circ f$ (Kcal)	$S^\circ$ (cal/°K)	$\Delta G^\circ f$ (Kcal)
HF		g	- 64.2	41.47	- 64.7
HF		aq	- 78.66	26.0	- 70.41
H <sup>+</sup>		aq	0	0	0
H <sub>2</sub>		g	0	31.211	0
Fe	Metal	c	0	6.49	0
Fe <sup>2+</sup>		aq	- 21.0	- 27.1	- 20.30
Fe <sup>3+</sup>		aq	- 11.4	- 70.1	- 2.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita	c	-196.5	21.5	-177.1
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetita	c	-267.0	35.0	-242.4
FeSiO <sub>3</sub>		c	-276.0	20.9	-257.0
Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>		c	-343.7	35.4	-319.8
Pbs	Galena	c	- 22.54	21.8	- 22.15
Mg	Metal	c	0	7.77	0
Mg <sup>2+</sup>		aq	-110.41	- 28.2	-108.99
MgO		c	-143.84	6.4	-136.13
O <sub>2</sub>		g	0	49.003	0
H <sub>2</sub> O		g	- 57.79	45.106	- 54.63
H <sub>2</sub> O		l	- 68.3174	16.716	- 56.69
K <sub>2</sub> O		c	- 86.4	20.8	- 46.2
Si	Metal	c	0	4.47	0
SiO <sub>2</sub>	Cuarzo	c	-205.4	10.0	-192.4

Nota: g=gas; aq= acuoso; c=cristal; l=liquido.

Grafito.....	0.00	Kcal.mol <sup>-1</sup>
Oxígeno....	0.00	"
Diamante...	0.453	"
CO <sub>2</sub> (g) ....	-94.052	"
CO (g) ....	-26.416	"

En este ejemplo podemos ver que la entalpía de cada reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de los reaccionantes y de los productos.

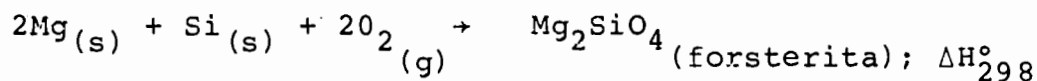
$$\Delta H_{\text{(reacción)}} = \Sigma \Delta H_f(\text{productos}) - \Sigma \Delta H_f(\text{reaccionantes})$$

$$(\Delta H)_{298}^{\circ} = (-26.416) - (0.453 + 0) = - 26.86 \text{ Kcal}$$

$$(\Delta H')_{298}^{\circ} = 2(-26.416) - (0 - 94.052) = + 41.23 \text{ Kcal}$$

$$(\Delta H'')_{298}^{\circ} = 0 - (0.453) = - 0.453 \text{ Kcal}$$

2) Calcular los calores de reacción de las forsterita a partir de la siguientes reacción:



Las entalpías de reacción de las sustancias involucradas son:

$$\Delta H \text{ (forsterita)} = -508.1 \text{ Kcal/mol.}$$

$$\Delta H \text{ (Si}_{(s)}) = 0.0 \quad "$$

$$\Delta H \text{ (O}_{2(g)}) = 0.0 \quad "$$

$$\Delta H \text{ (Mg}_{(s)}) = 0.0 \quad "$$

Las entalpías de Si<sub>(s)</sub>, O<sub>2(g)</sub> y Mg<sub>(s)</sub> son cero debido a que es-

tas sustancias están en su estado estándar. La entalpía de la reacción es

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \Delta H_{\text{(forsterita)}} - 2\Delta H_{\text{Mg}} - \Delta H_{\text{Si}} - 2\Delta H_{\text{O}_2}$$

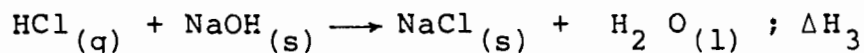
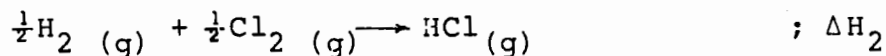
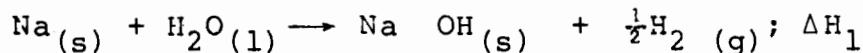
$$\Delta H_{\text{reacción}} = - 508.1 - 0 - 0 - 0$$

$$\Delta H_{\text{reacción}} = - 508.1 \text{ Kcal: es decir, es una reacción exoté} \underline{\text{r}} \text{ ca.}$$

3) Calcule el  $\Delta H$  de la formación de halita a partir de sodio y cloro.

Solución:

Cuando transformamos un número específico de reaccionantes en un conjunto específico de productos, mediante más de una secuencia de reacciones, la variación total de entalpía debe ser la misma para cada secuencia. Si establecemos las siguientes secuencias:



A partir de las tablas de entalpías de formación, se obtienen los siguientes datos:

$$\Delta H (\text{Na}_s) = 0.0 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$\Delta H (\text{H}_2\text{O})_1 = -68.31 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$\Delta H (\text{NaOH}_s) = -101.99 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$\Delta H (\text{H}_2_g) = 0.00 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$\Delta H (\text{Cl}_2)_g = 0.00 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H (\text{HCl})_g = -22.063 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

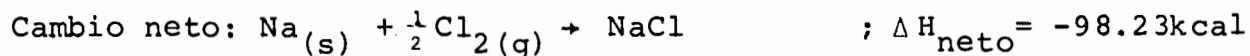
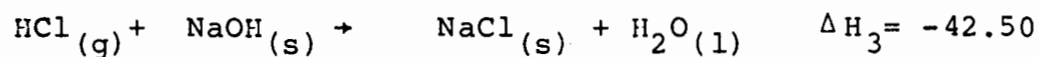
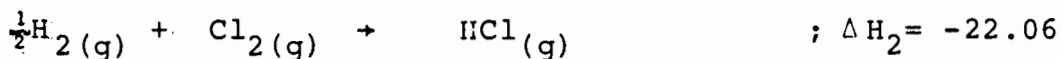
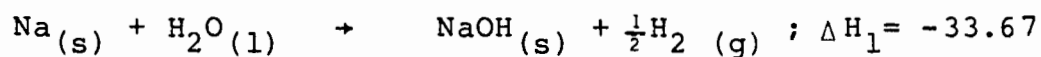
$$\Delta H (\text{NaCl})_s = -98.23 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\text{Por tanto, } \Delta H_1 = (2(-101.99) + 0) - (0 + 2(-68.31)) = -33.67 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_2 = (-22.063) - (0 + 0) = -22.06 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_3 = (-98.23 - 68.31) - (-22.06 - 101.99) = -42.50 \text{ Kcal/mol}$$

El  $\Delta H$  de la reacción que buscamos puede obtenerse de la suma algebraica de las reacciones propuestas:



## 7. DEPENDENCIA DE $\Delta H$ RESPECTO DE LA TEMPERATURA

Antes de considerar el efecto de la temperatura sobre la entalpía es conveniente introducir el concepto de capacidad calorífica al cual está muy relacionado el fenómeno. La capacidad calorífica de una sustancia es la cantidad de calor que se requiere para elevar en un grado celsius la temperatura de un mol de material. Dado que el calor no es función de estado, la cantidad que se requiere para producir un cambio dado de estado depende del camino seguido. Por tanto, existen dos tipos de capacidad calorífica, que según la definición, en términos matemáticos son:

$$\text{- A presión constante: } C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \frac{dH}{dT} \quad (3-9)$$

$$- \text{ A volumen constante: } C_v = \frac{dQ_v}{dT} = \frac{dU}{dT} \quad (3-10)$$

Ahora, dado que el  $\Delta H^\circ$  de cualquier reacción es

$$\Delta H^\circ = H^\circ(\text{productos}) - H^\circ(\text{reaccionantes}),$$

para encontrar la dependencia de esta cantidad con la temperatura, derivamos con respecto a ella:

$$\frac{d\Delta H^\circ}{dT} = \frac{dH^\circ}{dT}(\text{productos}) - \frac{dH^\circ}{dT}(\text{reaccionantes}) \quad (3-11)$$

Pero, por definición  $\frac{dH}{dT} = C_p$  (ecuación 3-9); sustituyendo en

(3-11) tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta H^\circ}{dT} &= C_p^\circ(\text{productos}) - C_p^\circ(\text{reaccionantes}) \\ \frac{d\Delta H^\circ}{dT} &= C_p^\circ \end{aligned} \quad (3-12)$$

Expresando la ecuación (3-12) en forma diferencial, tenemos

$$d\Delta H^\circ = \Delta C_p^\circ dT.$$

Integrando entre una temperatura inicial,  $T_0$  (generalmente la temperatura estándar,  $298^\circ$ ) y una temperatura  $T$  cualquiera se obtiene:

$$\begin{aligned} T_0 \int^T d\Delta H^\circ &= \int_{T_0}^T \Delta C_p^\circ dT \\ \Delta H^\circ_T - \Delta H^\circ_{T_0} &= \int_{T_0}^T \Delta C_p^\circ dT, \end{aligned}$$

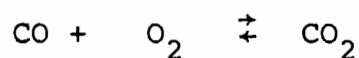
por tanto, la entalpía a una temperatura cualquiera  $T$ , conocidas la  $\Delta H^\circ$  y la  $C_p$  de las sustancias, es

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C^{\circ}_p \, dT. \quad (3-13)$$

Cuando el intervalo de temperatura considerado en la integración de la ecuación (3-13) es pequeño, las  $C^{\circ}_p$  de las sustancias involucradas pueden considerarse constante y la ecuación (3-13) se convierte en

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{T_0} + \Delta C^{\circ}_p \int_{T_0}^T dT \quad (3-13')$$

Ejercicio: Encuéntrese el  $\Delta H^{\circ}$  a 398°K de la reacción



si conocemos los siguientes datos:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -67\,640 \text{ cal/mol}$$

$$C^{\circ}_p (\text{CO}) = 6.97 \text{ cal/}^{\circ}\text{K-mol}$$

$$C^{\circ}_p (\text{O}_2) = 7.05 \text{ cal/}^{\circ}\text{K-mol}$$

$$C^{\circ}_p (\text{CO}_2) = 8.98 \text{ cal/}^{\circ}\text{K-mol}$$

Dado que

$$\Delta C^{\circ}_p = \Delta C^{\circ}_p (\text{productos}) - \Delta C^{\circ}_p (\text{reaccionantes})$$

$$\Delta C^{\circ}_p = 8.96 - 6.97 - 7.05/2 = -1.53 \text{ cal/}^{\circ}\text{K-mol}$$

Aplicando la ecuación (3-13') entre los límites 298° y 398°K se tiene:

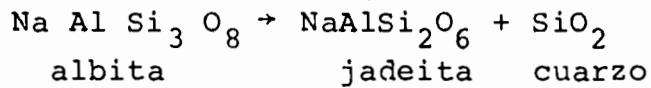
$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_{398} &= \Delta H^{\circ}_{298} + \Delta C^{\circ}_p \int_{298}^{398} dT \\ &= -67640 - 1.53 (398 - 298) \\ &= -67790 \text{ cal} \end{aligned}$$

Para intervalos mayores de temperatura, se ha observado que el  $C_p$  es función de la temperatura y sigue una ecuación del tipo

$$C_p = a + bT + c/T^2$$

donde a, b, c, ... son constantes para un material determinado.

Ejercicio: Calcular el  $\Delta H^\circ$  a 800°K para la reacción:



dados los siguientes datos:

$$\text{Albita: } \Delta H_{298}^\circ = - 937,146 \text{ cal/mol}$$

$$C_p^\circ = 61.7 + 13.9 \times 10^{-3}T - 15.01 \times 10^5/T^2 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$$

$$\text{Jadeita: } \Delta H_{298}^\circ = - 719,871 \text{ cal/mol}$$

$$C_p^\circ = 48.16 + 11.42 \times 10^{-3}T - 11.87 \times 10^5/T^2 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$$

$$\text{Cuarzo: } \Delta H_{298}^\circ = - 217,650 \text{ cal/mol}$$

$$C_p^\circ = 11.22 + 8.2 \times 10^{-3}T - 2.7 \times 10^5/T^2$$

El  $\Delta H_{298}^\circ$  y el  $\Delta C_p^\circ$  se calculan fácilmente; así:

$$\Delta H_{298}^\circ = - 719,871 - 217,650 + 937,146 = - 375 \text{ cal}$$

$$\Delta C_p^\circ = 48.16 + 11.42 \times 10^{-3}T - 11.87 \times 10^5/T^2$$

$$+ 11.22 + 8.2 \times 10^{-3}T - 2.70 \times 10^5/T^2$$

$$\underline{- 61.70 - 13.9 \times 10^{-3}T + 15.01 \times 10^5/T^2}$$

$$\Delta C_p^\circ = -2.32 + 5.72 \times 10^{-3}T + 0.44 + 10^5/T^2 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$$

Aplicando la ecuación (3-13)

$$\begin{aligned}\Delta H_{800}^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{800} \Delta C_p^{\circ} dT \\ &= -375 + \int_{298}^{800} (-2.32 + 5.72 \times 10^{-3}T + 0.44 \times 10^{-5}T^2) dT \\ &= -375 + \left( -2.32 T + \frac{5.72 \times 10^{-3}}{2} T^2 - \frac{0.44 \times 10^{-5}}{3} T^3 \right) \Big|_{298}^{800}\end{aligned}$$

finalmente:

$$\Delta H_{800}^{\circ} = -906.15 \text{ cal/mol}$$

#### III.4. SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA

La primera ley de la termodinámica nos definió una variable termodinámica extensiva, denominada energía interna, la cual, en virtud del principio de conservación de la energía es equivalente en todas sus formas. Sin embargo, la ley no señala restricción alguna acerca de la fuente de esta energía ni sobre la dirección de su flujo.

La segunda ley de la termodinámica, en síntesis, es la introducción de otra variable de estado extensiva llamada entropía (S) la cual es una medida de la dirección que siguen los procesos en la naturaleza hacia el estado de equilibrio. En otras palabras, la función termodinámica entropía explica porqué ciertos procesos son espontáneos (naturales y porqué otros no (no naturales)).

El concepto de entropía tiene una interpretación directa en la termodinámica macroscópica, esto es, no se requiere de argumento de carácter molecular ("la medida del desorden") para explicar su significado. Algunos procesos cotidianos pueden ilustrarnos la esencia de la segunda ley:

- Si existe una diferencia de temperaturas entre dos cuerpos,



irremediabilmente aparece un flujo de calor (energía) del cuerpo más caliente al más frío y no al revés.

- Si existe una diferencia de presiones, fatalmente hay un flujo de volumen que va de la zona de mayor presión a la de menor presión.

- Si hay una diferencia de potencial eléctrico de una región a otra, ocurre un flujo de corriente eléctrica de la región de alto potencial a la de bajo potencial.

- El agua siempre escurre pendiente abajo.

Estos procesos, y muchos otros más, se conocen como espontáneos y su ocurrencia sugiere una dirección privilegiada. Dicho en otras palabras, la forma en que ocurren los procesos naturales es única.

## 1. ENTROPIA

Consideremos un sistema cualquiera efectuando un proceso reversible que sigue una trayectoria  $i \rightarrow f$ , donde  $i$  es un estado de equilibrio inicial y  $f$  el final. Si a lo largo de cada porción de la trayectoria medimos la contribución de calor intercambiado entre el sistema y sus alrededores, y dividimos esta contribución por la temperatura de la fuente externa con la cual el sistema intercambia calor, el resultado de la diferencia de entropías entre los dos estados será:

$$S(i) - S(f) = \int_i^f \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad (3-14)$$

Según el enunciado anterior,  $dQ_{\text{rev}}$  (calor intercambiado en un proceso reversible) es una diferencial inexacta (depende de la trayectoria), pero como  $\frac{1}{T}$  es el factor integrante, se transforma en una diferencial exacta. Por tanto  $dQ_{\text{rev}}/T$  es una diferencial exacta y su valor depende únicamente de los estados inicial y final del sistema, razón por la cual la entropía es una

función de estado.

Para un sistema aislado o cerrado, un proceso que tiene lugar entre las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ , la ecuación (3-14) se convierte en

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} \quad (\text{Proceso reversible}) \quad (3-15)$$

Dado que en un proceso natural un sistema que pasa de un estado  $T_1$  a  $T_2$  de manera espontánea,  $T_1$  siempre es mayor a  $T_2$ , por lo cual, con base en la segunda ley,  $dQ_{rev}$  es mayor a cero, y por tanto,

$$\Delta S > 0$$

En conclusión, durante un cambio natural, la entropía de un sistema aislado, o el cambio de entropía resultante de intercambios internos de calor en un sistema cerrado pueden únicamente incrementarse. La demostración de este "principio del incremento de la entropía" puede verse en García-Colín, 1972, o en cualquier libro de Termodinámica clásica. El incremento de la entropía durante los procesos naturales puede, inclusive, extenderse a los sistemas abiertos.

Por otra parte, los procesos son irreversibles cuando

$$\int_i^f \frac{dQ}{T} < \Delta S$$

## 2. CAMBIOS ISOTERMICOS: ENERGIA LIBRE

Si consideramos una transformación isotérmica que ocurre entre dos estados inicial y final, dado que  $T$  es constante, la ecuación (3-14) se convierte en

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_i^f dQ = \frac{\Delta Q}{T}$$

por tanto, despejando e igualando a cero,

$$\Delta Q - T\Delta S = 0 \quad (3-15)$$

$$\Delta Q = T\Delta S \quad (3-15')$$

Como vimos en la primera ley, el  $\Delta Q$  adquiere propiedades especiales en el caso de cambios termodinámicos a presión o volumen constante.

$$\text{A volumen constante, } \Delta Q_V = \Delta U$$

$$\text{A presión constante, } \Delta Q_P = \Delta H$$

Substituyendo estos términos en la ecuación (3-15) se obtiene que

$$\left. \begin{array}{l} \text{A } T, V, \text{ constantes, } \Delta U = T\Delta S = 0 \\ \text{A } T, P, \text{ constantes, } \Delta H = T\Delta S = 0 \end{array} \right\} \text{condiciones de equilibrio}$$

Para condiciones distintas del equilibrio, las expresiones anteriores son diferentes de cero y pueden definirse dos nuevas funciones termodinámicas (auxiliares):

$$F = U - T\Delta S \quad : \text{Energía libre de Helmholtz} \quad (3-16)$$

$$G = H - T\Delta S \quad : \text{Energía libre de Gibbs} \quad (3-17)$$

o bien,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ : Energía libre de Gibbs para un cambio finito (3-17')

La energía libre de Gibbs es la más utilizada en geoquímica, ya que la mayoría de los procesos geológicos toman lugar a presión aproximadamente constante. Tal como en las entalpías, el valor numérico de las energías libres expresa siempre cantidades relativas. Es decir, siempre estaremos manejando diferencias de entalpía y de energía libre entre los productos y los reaccionan-

tes de un proceso químico, representadas con  $\Delta H$  y  $\Delta G$  respectivamente. Además, es bueno agregar que dado que  $U$ ,  $S$  y  $H$  son propiedades extensivas, las nuevas funciones  $F$  y  $G$  también lo serán. El significado físico de la magnitud  $G$  es la capacidad que tienen las sustancias para reaccionar y el límite hasta el cual la reacción llegará, lo cual juega un papel importante en la comprensión y predicción de una variedad de procesos geológicos.

La expresión diferencial de la ecuación (3-17) es

$$dG = dH - Tds - SdT$$

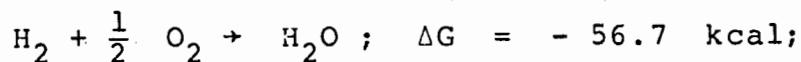
Como  $H = U + PV$  y  $dH = dU + PdV + VdP$ , entonces

$$dG = dU + PdV + VdP - Tds - SdT$$

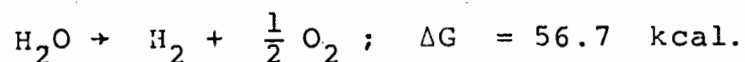
Como la definición de la función  $H$  requiere que el proceso se efectúe a presión constante, y como el que estamos estudiando es isotérmico,  $dP = 0$  y  $dT = 0$ . La diferencial total de  $G$  queda

$$dG = dU + PdV - Tds \quad (3-17')$$

El valor numérico de la energía libre se expresa en calorías o kilocalorías, y al igual que la entalpía, el signo será negativo si durante el proceso se pierde energía y positivo cuando el estado energético final sea mayor que el inicial. Por ejemplo, el cambio de energía libre de la reacción entre el oxígeno y el hidrógeno a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm es



La energía libre para la reacción inversa es



De estas reacciones puede deducirse que la formación de agua a

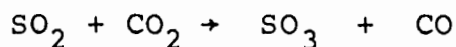
partir de sus componentes gaseosos es un proceso espontáneo (aunque extremadamente lento) y que el proceso contrario (disociación) no es espontáneo y que requiere para su realización de energía adicional.

### Energía libre de formación

La energía libre de formación de un compuesto es el cambio de energía libre involucrado en la formación de un mol de sus elementos. El cambio de energía libre de una reacción es la diferencia de energía libre entre los productos y los reaccionantes.

$$\Delta G = \Delta G_{\text{(productos)}} - \Delta G_{\text{(reaccionantes)}}$$

Por ejemplo, en la reacción



las energías de formación de las sustancias son:

$$\text{SO}_2 = - 71.7 \text{ kcal}$$

$$\text{CO}_2 = - 94.3 \text{ kcal}$$

$$\text{SO}_3 = - 88.7 \text{ kcal}$$

$$\text{CO} = - 32.8 \text{ kcal}$$

El cambio de energía libre para la reacción es

$$\Delta G = - 88.7 - 32.8 - (-71.7 - 94.3)$$

$$\Delta G = + 44.5 \text{ kcal}$$

Por convención, la energía libre de los compuestos en su estado estándar se denomina energía libre de formación estándar y se simboliza como  $\Delta G^\circ_f$ . Sus valores numéricos aparecen en tablas

como se ilustra con la tabla 3.2.

La utilidad inmediata de los cambios de energía libre, al igual que los cambios de entalpía, es determinar con precisión si una reacción está en equilibrio o si ésta se producirá. Las reglas convenidas son muy sencillas:

Si  $\Delta G < 0$ , la reacción será espontánea (aunque su velocidad sea tan lenta que no pueda apreciarse).

Si  $\Delta G > 0$ , la reacción no ocurrirá a menos que se le proporcione energía de una fuente exterior, o bien, la reacción ocurrirá pero en sentido contrario.

Si  $\Delta G = 0$ , la reacción está en equilibrio, es decir, se verifica en ambas direcciones con la misma velocidad.

### 3. DEPENDENCIA DE LA ENTROPIA DE LAS VARIABLES DE UN SISTEMA

Como la entropía es una función de estado del sistema, su valor para una sustancia puede expresarse en función de dos de las tres variables T, P y V. Si seleccionamos a T como una de las variables independientes, la entropía podrá expresarse como una función de T y V o de T y P.

#### - La entropía en función de T y V:

La ecuación (3-15') en su forma diferencial se expresa

$$dQ = Tds;$$

substituyendo esta ecuación en la definición de energía interna  $dU = dQ - PdV$ , se obtiene

$$dU = Tds - PdV$$

(3-18)

Ahora, si consideramos que  $S = S(T, V)$ , su diferencial total es

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV ; \quad (3-19)$$

substituyendo este valor de  $dS$  en la ecuación (3-18),

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + P \right] dV \quad (3-20)$$

Como la función  $U$  también es función de  $T$  y  $V$ ,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (3-21)$$

Comparando las variables de las ecuaciones (3-20) y (3-21) se obtiene que

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (3-22)$$

y además:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \quad (3-23)$$

Substituyendo la ecuación (3-10) en la (3-22), a volumen constante,

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V,$$

por tanto  $\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}}$  (3-24)

La ecuación (3-10) en su forma diferencial es

$$dF = dU - TdS - SdT;$$

substituyendo  $dU$  de la ecuación (3-18) se obtiene

$$dF = - SdT - PdV \quad (3-25)$$

Por otra parte si consideramos que  $F = F(T, V)$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV ; \quad (3-26)$$

Comparando las ecuaciones (3-25) y (3-26) se obtiene que

$$\boxed{\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = - S} \quad (3-27)$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = - P} \quad (3-28)$$

Si obtenemos las segundas derivadas de las ecuaciones (3-22) y (3-23) a T y V constantes se obtienen, respectivamente:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}\right) \quad (3-22')$$

y

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}\right) + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (3-23')$$

Como no importa el orden de diferenciación, podemos igualar las ecuaciones (3-22') y (3-23') para obtener

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \quad (3-29)$$

Con las ecuaciones (3-24) y (3-29), la ecuación (3-19) se transforma finalmente en

$$\boxed{dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV} \quad (3-30)$$

Por otra parte, substituyendo la ecuación (3-29) en la (3-23) se obtiene

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P} \quad (3-31)$$

- La entropía en función de T y P:



Siguiendo un método similar al del inciso precedente, se pueden obtener las siguientes expresiones análogas en función de P y T

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T} \quad (3-24')$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (3-27')$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (3-28')$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3-29')$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \quad (3-30')$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \quad (3-31')$$

#### 4. ENTROPIA DE LAS REACCIONES QUIMICAS

A presión constante, el incremento del contenido calorífico (dH) de una fase producirá un incremento de su entropía. En esta condición, la ecuación que define los cambios de entropía

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

se convierte en 
$$dS = \frac{dH}{T} \quad (3-32)$$

Por otra parte ya vimos que la entropía podía expresarse como función de la capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) y la temperatura, mediante la ecuación:

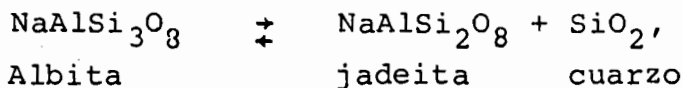
$$dH = C_p dT,$$

con la cual la ecuación (3-32) queda

$$dS = \frac{C_p dT}{T} \quad (3-33)$$

Esta ecuación es muy importante puesto que nos permite calcular la entropía a cualquier temperatura, si conocemos la capacidad calorífica de las sustancias que intervienen en una reacción.

Ejercicio 1) Calcular el cambio de entropía y el cambio de energía libre a 800°K de la reacción



utilizando los datos de Cp del ejercicio de la página 65 y los siguientes valores de entropía estandar:

Albita:    50.20 u.e \*  
 Jadeita:  31.90 u.e  
 Cuarzo:    9.88 u.e

\*u.e: Unidades entrópicas = cal.mol<sup>-1</sup>.°K<sup>-1</sup>

Solución: integrando la ecuación (3-33) entre los límites de temperatura 298 y 800°K, y utilizando el ΔCp calculado en el ejercicio anterior (p. 65) se obtiene:

$$\int_{T_0}^T ds = \int_{T_0}^T \frac{C_p dT}{T}$$

Puesto que Cp depende de la temperatura y sigue la forma

$$C_p = a + bT + \frac{c}{T^2},$$

la integral queda:

$$\Delta S_{800} - \Delta S_{298} = \int_{298}^{800} \left( \frac{a}{T} + b + \frac{c}{T^3} \right) dT$$

$$\Delta S_{800} = \Delta S_{298} + \left[ a \ln T + bT - \frac{c}{2T^2} \right]_{298}^{800}$$

$$\Delta S_{800} = \Delta S_{298} + \left[ 2.32 \ln T + 5.72 \times 10^{-3} T - \frac{0.44 \times 10^5}{2T^2} \right]_{298}^{800}$$

El término  $\Delta S_{298}$  se calcula fácilmente:

$$\begin{aligned}\Delta S_{298} &= \Delta S_{\text{productos}} - \Delta S_{\text{reaccionantes}} \\ &= -50.2 + 31.9 + 9.88 = -8.42 \text{ u.e}\end{aligned}$$

Por tanto:

$$\Delta S_{800} = -8.42 - 10.96 + 11.77$$

$$\Delta S_{800} = -7.61 \text{ u.e}$$

El cambio de energía libre  $\Delta G$ , puede calcularse a partir de la ecuación (3-17"):

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ \Delta G_{800} &= \Delta H_{800} - 800 \Delta S_{800}\end{aligned}$$

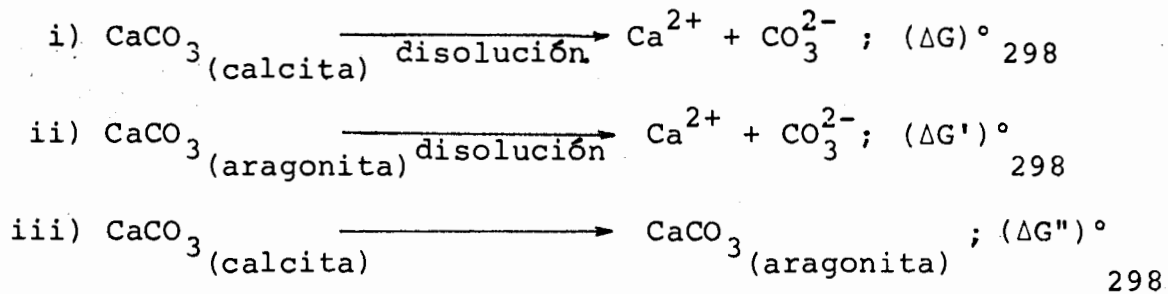
Substituyendo los valores calculados de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  a  $800^\circ\text{K}$  tenemos:

$$\begin{aligned}\Delta G_{800} &= -906.15 - 800(-7.61) \\ &= 5181.8 \text{ cal}\end{aligned}$$

Ejercicio 2) Calcular la energía libre de formación a una temperatura de  $298^\circ\text{K}$  de la transformación polimórfica de calcita en aragonita, conocidos los siguientes datos:

	$\Delta H^\circ_{298}$ (kcal/mol)	$\Delta S^\circ_{298}$ (u.e)
$\text{Ca}^{2+}$	-129.77	-13.2
$\text{CO}_3^{2-}$	-161.63	-12.7
Calcita	-288.45	+22.2
Aragonita	-288.49	+21.2

Las reacciones que involucran a estas sustancias son



La energía libre se calcula mediante la ecuación

$$(\Delta G)^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$$

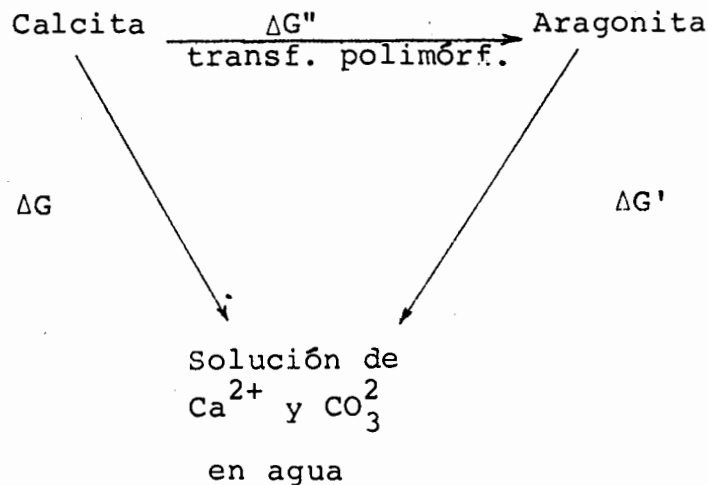
Para la primera reacción,

$$\begin{aligned}
 (\Delta G)^\circ_{298} &= -129,770 - 161,630 - (-288,450) - 298(-13.2 - 12.7 - 22.2) \\
 &= +11,384 \text{ cal/mol}
 \end{aligned}$$

De igual forma,

$$(\Delta G')^\circ_{298} + 11,126 \text{ cal/mol}$$

Para calcular el  $(\Delta G'')^\circ_{298}$  podemos auxiliarnos de un ciclo que involucre la solubilidad de la calcita y la aragonita (reacciones i y ii).



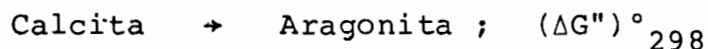
Con base en el principio de conservación de la energía, puede deducirse del ciclo propuesto que

$$(\Delta G'')_{298} = (\Delta G)_{298}^{\circ} - (\Delta G')_{298}^{\circ}$$

Substituyendo los valores calculados,

$$(\Delta G'')_{298} = 11,384 - 11,126 = + 258 \text{ cal/mol}$$

Este ejercicio también puede resolverse en forma directa utilizando los valores de entalpía y entropía estándar en la reacción



$$\begin{aligned} (\Delta G'')_{298}^{\circ} &= (\Delta H'')_{298}^{\circ} - T (\Delta S'')_{298}^{\circ} \\ &= 288,490 - (-288,450) - 298 (21.2 - 22.1) \\ &= + 258 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

Puede concluirse que la reacción calcita  $\rightarrow$  aragonita ocurre con un incremento en la energía libre de 258 cal/mol; por tanto, la calcita es más estable que la aragonita bajo estas condiciones. Es decir, la reacción tiende efectuarse en sentido contrario: aragonita  $\rightarrow$  calcita, ocurriendo una pérdida de energía libre de 258 cal/mol.

### III.5. LA TERCERA LEY DE LA TERMODINAMICA: ENTROPIA ABSOLUTA

En la solución de los ejercicios del inciso anterior se han utilizado valores de entropía estandar  $(\Delta S)_{\circ}$  que, como se ha dicho, representan cambios relativos de entropía.

Como valor de referencia para medir los cambios de entropía de las sustancias se ha tomado el de las fases cristalinas puras,



DEPMI

el cual tiene un valor de cero en el cero absoluto de temperatura. Este principio (Richard, Nerst y Planck) se conoce como la tercera ley de la termodinámica. El cálculo de  $S^\circ$  por métodos estadísticos a partir de datos de medidas de entropía es teóricamente posible. No obstante, los resultados para algunas soluciones y líquidos orgánicos no es el cero al cero  $^\circ\text{K}$  con lo cual la "ley" tiene algunas excepciones.

La importancia de la tercera ley reside en que permite el cálculo de los valores absolutos de entropía de las sustancias puras a partir de datos térmicos únicamente. Para este fin es muy útil la ecuación (3-33)

$$ds = \frac{C_p dT}{T}$$

Cuya integral es

$$S_{0^\circ\text{K}}^T = \int_{0^\circ\text{K}}^T \frac{C_p dT}{T} = \int_{0^\circ\text{K}}^T C_p d(\ln T) \quad (3-34)$$

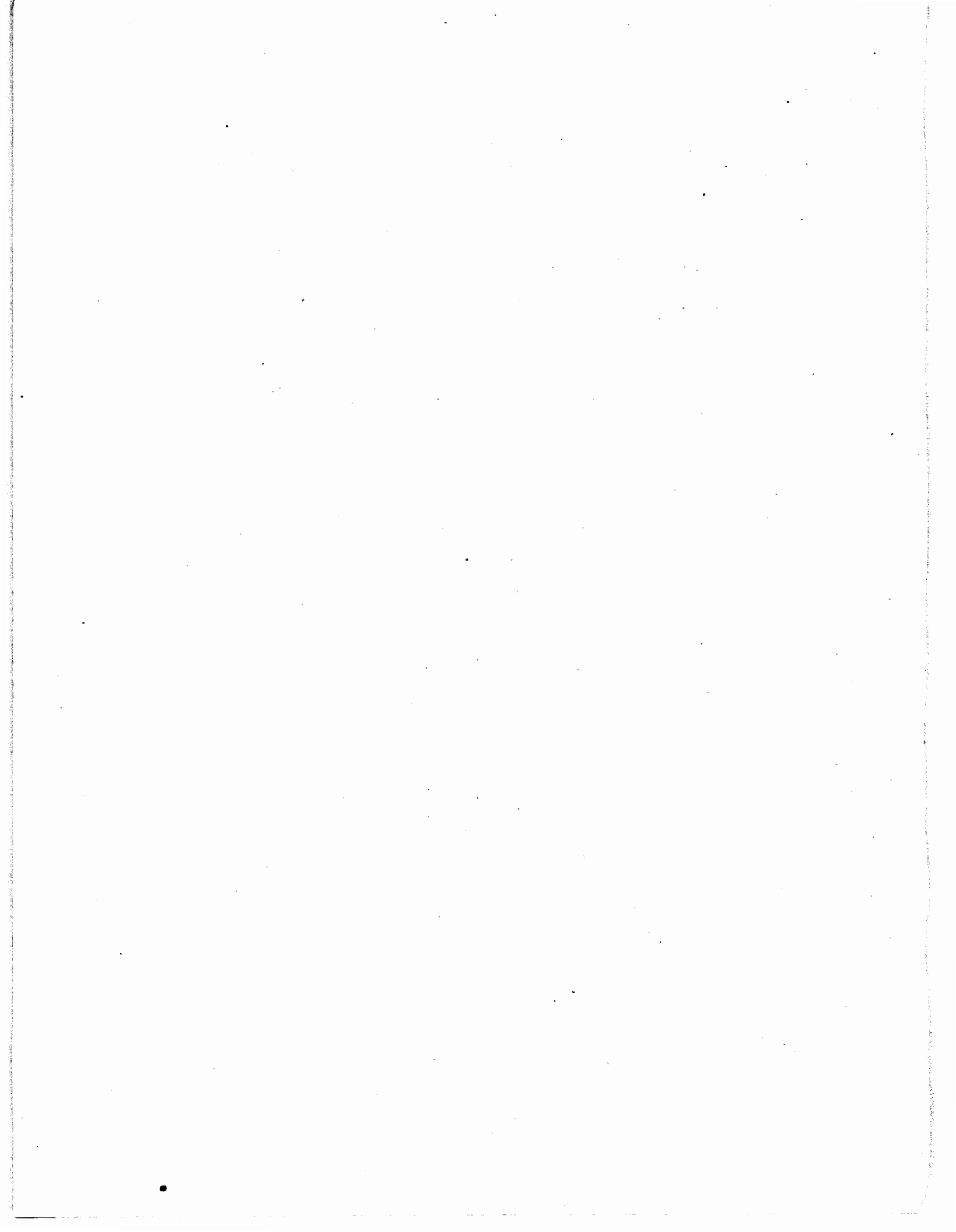
Como la tercera ley establece que para cualquier sustancia cristalina pura a  $0^\circ\text{K}$ ,  $S = 0$ , todo lo que es necesario para integrar esta ecuación es conocer las capacidades caloríficas del sólido desde  $T = 0^\circ\text{K}$  hasta cualquier valor deseado de  $T$ .

En el caso de que ocurran cambios de estado entre los límites de integración es necesario considerar la influencia de estos valores "calores latentes" de cambio de estado, como lo son las entalpías de fusión, vaporización o de cualquier otra transformación polimórfica. Por ejemplo, para una sustancia que sufre las siguientes transformaciones entre  $0^\circ$  y  $298\text{ K}$ ;

Temp.	Estados y transformaciones	Cp	H
0°K	Estado cristalino $\alpha$	Cp <sub>1</sub>	-
T <sub>t</sub>	Transformación polimórfica		$\Delta H_t$
	Estado cristalino $\beta$ , modificación a baja T	Cp <sub>2</sub>	
T <sub>c</sub>	Transformación de 2° orden		$\Delta H_c$
	Estado cristalino $\gamma'$ modificación a alta T	Cp <sub>3</sub>	
T <sub>f</sub>	Fusión		$\Delta H_f$
	Líquido	Cp <sub>4</sub>	
T <sub>v</sub>	Vaporización		$\Delta H_v$
298°K	Vapor	Cp <sub>5</sub>	

el cálculo de entropía estándar (298°K) será:

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{298}^{\circ} = & \int_0^{T_t} Cp_1 d(\ln T) + \frac{\Delta H_t}{T_t} + \int_{T_f}^{T_c} Cp_2 d(\ln T) + \frac{\Delta H_c}{T_c} \\
 & + \int_{T_c}^{T_f} Cp_3 d(\ln T) + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_v} Cp_4 d(\ln T) \\
 & + \frac{\Delta H_v}{T_v} + \int_{T_v}^{298} Cp_5 d(\ln T).
 \end{aligned}$$





#### IV. TERMODINAMICA DE LAS SOLUCIONES

Los conceptos termodinámicos expuestos en el capítulo anterior se aplican preferentemente a sistemas de composición constante, donde los procesos más frecuentes involucran cambios de estado, transformaciones polimórficas e intercambios coloríficos de sistemas cerrados. No obstante, existe una variedad de procesos en los que las transformaciones llevan consigo un cambio en la composición de las fases por lo que es importante conocer las leyes que gobiernan a tales procesos.

##### IV.1. LAS SOLUCIONES: EXPRESION DE LA COMPOSICION

###### 1. Soluciones y mezclas.

De una manera general, una solución es una fase homogénea ya sea líquida (agua de mar, solución hidrotermal), sólida (plagio clasas) o gaseosa (atmósfera) formada por dos o más componentes que no reaccionan al ponerse en contacto entre sí.

Para una composición dada, las propiedades de una solución como índice de refracción, conductividad, viscosidad, etc., tienen un mismo valor (medido a condiciones P,T determinadas), el cual va riará si ocurre algún cambio en la composición de la fase.

Existe el caso en que al mezclarse las sustancias dan una solución heterogénea, más exactamente, una mezcla. En este caso, los constituyentes pueden separarse por medios mecánicos, lo que no es posible en las soluciones propiamente dichas. Además, en muchas ocasiones, uno de los constituyentes de la mezcla puede ser una solución como, por ejemplo, una solución sobresaturada de NaCl en agua donde la fase cristalina de la sal persiste.

Una solución está formada básicamente por dos componentes: el

soluto y el solvente. Se denomina soluto a aquella sustancia que se disuelve en el solvente. En general el solvente es el componente que cuando está puro se halla en el mismo estado físico que el de la solución. Así, en el caso de sólidos en líquidos, la sustancia que se disuelve (sólida) es el soluto, mientras que el solvente es el líquido. Cuando se trata de soluciones en que los constituyentes se encuentran en el mismo estado, aquella sustancia que esté en menor proporción será el soluto.

La máxima proporción en que una sustancia es disuelta por otra, constituye su solubilidad que es la misma para ciertas condiciones de temperatura y presión. Más exactamente, la solubilidad de un soluto es la concentración disuelta característica del estado de equilibrio entre el soluto y la solución.

Una solución saturada se denominará aquella que contenga la cantidad de soluto indicada por su solubilidad a una temperatura dada, si contiene más que esa cantidad se conoce como sobresaturada, y si contiene menos se llamará no saturada.

La solubilidad es afectada por varios factores: la naturaleza química del soluto y del solvente, la temperatura y la presión.

Una sustancia tenderá a disolverse en solventes que sean químicamente similares a ella, "lo semejante disuelve a lo semejante". Asimismo, si al efectuarse la solución se absorbe calor, la solubilidad del soluto se incrementará con la temperatura, si por el contrario se desprende calor, se observará un decremento en la solubilidad. El efecto de la presión es importante cuando se tienen soluciones de gases en líquidos, ya que al aumentar aquélla se incrementa la solubilidad.

## 2. Expresiones de la concentración de las soluciones.

Todos los cálculos termodinámicos concernientes a las soluciones requieren de expresiones que indiquen la concentración de

los constituyentes. Las unidades de concentración más útiles son:

-Concentración molar (Mi)

Es la cantidad de gramos mol de soluto disuelta en un litro de disolución. El gramo mol es el peso molecular (PM) de una sustancia expresado en gramos. Así, un mol de H<sub>2</sub>O será: 1.008(2)+16.001(1)= 18.016 g. El número total de moles presentes en una cantidad de sustancia será el peso en gramos de ésta entre su peso molecular. Por ejemplo, 32.032 g de agua contendrán exactamente 2 moles de H<sub>2</sub>O. (32.032/18.016 = 2.0).

Para preparar una solución 0.1 molar de NaCl en agua se requerirán:

NaCl : PM = 58.448

1 mol de NaCl = 58.448 g

0.1 mol de NaCl = 5.8448 g

Por lo tanto, deberán disolverse 5.84g de NaCl en el agua necesaria para formar un litro de solución.

-Fracción molar (Xi)

La fracción molar de un constituyente (i) de una solución está definida por la expresión

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (4-1)$$

donde  $n_i$  es el número de moles del componente (i) de la mezcla y  $\sum_i n_i$  es el número total de moles de todos los constituyentes presentes.

Por tratarse de fracción molar, la suma de las fracciones mola-

res de los diversos componentes debe ser unitaria. Así,

$$\sum_i X_i = \frac{\sum_i n_i}{\sum_i n_i} = 1;$$

por lo tanto, la fracción molar de un constituyente será un número entre 0 y 1. De esta manera, si  $n_i = 0$ , significa que este constituyente no está en la mezcla; si  $X_i = 1.0$ , la mezcla está formada completamente por dicho constituyente.

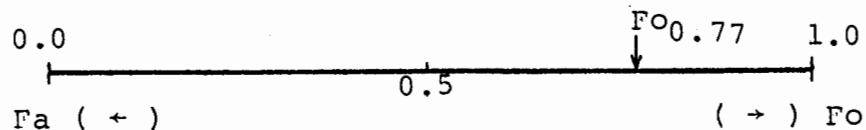
Para el caso de mezclas binarias como lo son las plagioclasas - formadas por albita (Ab) y anortita (An), o el olivino, formado por fayalita (Fa) y forsterita (Fo), sólo es necesario expresar uno de los constituyentes ya que el otro será el complemento para la unidad. Así,  $X_1 + X_2 = 1$ , por tanto  $X_2 = 1 - X_1$ . Por ejemplo, un olivino que contiene 70% de forsterita en peso tendrá 30% de fayalita. El cálculo de las fracciones molares es como sigue:

Forsterita: PM = 140.6

Fayalita: PM = 203.7

$$X_{\text{forsterita}} = \frac{70/140.6}{70/140.6 + 30/203.7} = 0.77$$

$$\begin{aligned} X_{\text{fayalita}} &= 1 - X_{\text{forsterita}} \\ &= 1 - 0.77 = 0.23 \end{aligned}$$



En el esquema anterior los extremos de la recta contendrán respectivamente 100% de fayalita ó 100% de forsterita. Es decir, - mientras la fayalita se incrementa hacia la izquierda, la forsterita lo hará hacia la derecha.

- Por ciento en peso (%P)

Es la cantidad en masa de un componente entre la masa total de la solución, multiplicada por cien. Por ejemplo, en el análisis de un bronce se obtuvieron los siguientes resultados: Cu 87%, - Sn 5%, Zn 4%, Pb 4%. Esto indica que en 100 Kg de este bronce, - 87 Kg son de Cu, 5 Kg de Sn, 4 Kg de Zn y 4 Kg de Pb.

- Partes por millón (ppm)

Es la cantidad de soluto en un millón de veces la misma de solución. Corresponde a los mg del componente por cada Kg de muestra. Se utiliza mucho para soluciones muy diluidas como mg/l.

Existen otras unidades de concentración cuya utilidad es sobre todo en química analítica. Estas son: normalidad (N), porcentaje en volumen (%V), molalidad (m), formalidad (f) y peso por unidad de volumen.

3. Solución ideal.

Para facilitar el estudio de las soluciones, se les clasifica -- como ideales y reales. Se considera en general una solución --- ideal como aquella que sigue ciertas leyes, en cambio una solución no ideal o real, sólo las cumple en un intervalo limitado de concentraciones.

Podemos definir una solución ideal como aquella en la cual la - actividad de cada componente es igual a su fracción molar en -- cualquier condición de temperatura, presión y concentración.

El cambio de energía libre en el proceso de mezcla de dos componentes está dado por

$$\Delta G_m = n_1 RT \ln(a_1) + n_2 RT \ln(a_2) \quad (42)$$

donde  $n_1, n_2$  = moles de los componentes 1 y 2.

R = Constante Universal de los gases

T = temperatura absoluta

$a_1, a_2$  = actividad de los componentes 1 y 2

Para una solución ideal se tendrá:

$$\Delta G_m = n_1 RT \ln(X_1) + n_2 RT \ln(X_2) \quad (4-3)$$

Otra condición para considerar una solución como ideal, es que se forme sin generación o absorción de calor, es decir, el cambio de entalpía de la mezcla es nulo.

$$\Delta H_m = 0$$

Para las soluciones ideales, la relación entre la concentración y su presión de vapor es muy sencilla.

Cuando se trate de dos líquidos que forman una solución ideal, serán miscibles en todas proporciones y se comportarán conforme a la ley de Raoult. Esta ley expresa que la presión de vapor sobre una solución, será proporcional a la fracción molar de cada uno de sus componentes multiplicadas por su presión de vapor al estado puro ( $P^\circ$ ).

La presión de vapor para el componente 1 será  $X_1 P_1^\circ$ , y para el componente 2,  $X_2 P_2^\circ$ . La presión de vapor total sobre la solución de dos componentes líquidos será:

$$P_v = X_1 P_1^\circ + X_2 P_2^\circ \quad \text{Ley de Raoult} \quad (4-4)$$

cuando se trate de soluciones de sólido en líquidos su presión de vapor será proporcional a la fracción molar del solvente:

$$P_v = P_s^\circ X_s$$

donde  $P_s^\circ$  es la presión de vapor del solvente puro.

Cuando un gas se disuelve en un líquido formando una solución - ideal obedece la ley de Henry. En general para cierta temperatura:

$$\frac{f_i(g)}{a_i} = K \quad (4-5)$$

donde,

$f_i$  = fugacidad del gas sobre la solución

$a_i$  = actividad del gas en la solución

$K$  = constante

Para una solución ideal:  $f_i = P_i$

$$a_i = X_i$$

Sustituyendo en (4-5)

$$\frac{P_i}{X_i} = K \quad (4-6)$$

o bien,  $X_i = K' P_i$  (4-6')

que es la expresión de la ley de Henry, la cual indica que a temperatura constante la presión parcial en la fase gaseosa del gas que se encuentra en solución es proporcional a su concentración en estado de equilibrio. De manera que un gas será más soluble en un líquido mientras mayor sea la presión del gas sobre el líquido.

Cuando se tienen varios gases dentro del mismo solvente se cumple para una solución ideal:  $X_i = K_i P_i$

Las implicaciones y aplicaciones de las leyes de Raoult y Henry se verán en el capítulo de elementos traza.

#### 4. Solución real.

Las leyes enunciadas para las soluciones ideales no se cumplen fielmente en la mayoría de los casos que se presentan en la naturaleza, por lo cual se habla de soluciones reales.

En una solución real, el proceso de mezcla de los componentes se acompaña por el desprendimiento o absorción de calor.

Particularmente cuando se disuelven dos líquidos que no se comportan idealmente, cumplen con la ley de Raoult sólo en concentraciones muy bajas o muy altas. Para la mayor parte del rango de concentraciones se tienen desviaciones del carácter ideal que indican interacciones entre el solvente y el soluto; estas desviaciones pueden ser positivas o negativas.

El desprendimiento de calor al formarse la solución indica que los componentes han encontrado una situación de menor energía -- que en su estado puro. Esto ocurre cuando su estructura molecular es tal, que se presentan fuerzas de mayor atracción entre las moléculas diferentes del soluto y el solvente que entre las del mismo componente, por ejemplo, debido a la formación de puentes de hidrógeno. En este caso se tendrán desviaciones negativas de la ley de Raoult.

La absorción de calor indica que las moléculas de los componentes en solución, tienen mayor energía que en estado puro, o sea, que las fuerzas de atracción entre las moléculas del soluto y el solvente son más débiles que entre las de la misma sustancia. Debido a la situación más energética de la solución, las moléculas tenderán a escapar en mayor medida que en su estado puro y se observará que las presiones de vapor de cada componente son mayores que las predichas por la ley de Raoult, o sea, se tendrán desviaciones positivas de la ley.



## 5. Fuerza iónica.

La fuerza iónica de una solución está dada por la expresión propuesta por Lewis y Randall:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i M_i Z_i^2$$

donde  $M_i$  = concentración molar de la especie iónica ( $i$ )

$Z_i$  = grado de ionización

$I$  = fuerza iónica

A fin de familiarizarnos con esta relación, calculemos la fuerza iónica de una solución acuosa que contiene 0.5 moles de KCl, 0.2 moles de NaCl, 0.3 moles de MgCl<sub>2</sub> y 0.1 moles de MgSO<sub>4</sub>

$$I = \frac{1}{2} \left( M_{K^+}(1)^2 + M_{Cl^-}(1)^2 + M_{Na^+}(1)^2 + M_{Cl^-}(1)^2 \right. \\ \left. + M_{Mg^{2+}}(2)^2 + M_{Cl^-}(1)^2 + M_{Mg^{2+}}(2)^2 + M_{SO_4^{2-}}(2)^2 \right)$$

$$I = \frac{1}{2} \left( 0.5 (1)^2 + 0.5 (1)^2 + 0.2 (1)^2 + 0.2 (1)^2 + 0.3 (2)^2 + \right. \\ \left. 0.6 (1)^2 + 0.1 (2)^2 + 0.1 (2)^2 \right)$$

$$I = 2$$

Recuérdese que la disociación de 0.5 moles de KCl produce 0.5 moles de K<sup>+</sup> y 0.5 moles de Cl<sup>-</sup>; por el contrario, la disociación de 0.3 moles de MgCl<sub>2</sub> produce 0.3 moles de Mg<sup>2+</sup> y 2x0.2 moles de Cl<sup>-</sup>.

## 6. Potencial químico: propiedades molares

A medida que avanza una reacción química, es obvio que cambia la composición del sistema ya que están apareciendo nuevos productos a partir de los componentes originales, cambiando por tanto las propiedades termodinámicas del sistema.

Una de las propiedades termodinámicas más importantes, puesto que señala el estado de equilibrio de un sistema, es la energía libre, en la cual, para su definición se ha asumido implícitamente que se trata de una sustancia pura o de una mezcla de composición fija.

¿Pero qué ocurre si varía el número de moles de las sustancias presentes? En este caso, la energía libre será función no solo de T y P, sino del número de moles  $n_1, n_2 \dots$  de las sustancias involucradas. La diferencial total de G será entonces

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i, n_j} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i, n_j} \cdot dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_j} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_j} \cdot dn_2 + \dots \quad (4-7)$$

En el capítulo III se comprobaron algunas relaciones matemáticas entre las funciones termodinámicas, dos de las cuales fueron:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (3-27')$$

y

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (3-28')$$

Puesto que estas relaciones se dedujeron para sistemas de composición constante, es decir,  $n_1, n_2 \dots$  no varían durante la reacción, pueden sustituirse libremente en la ecuación (4-7). (Re-cuérdese que durante la diferenciación parcial todas las variables permanecen constantes excepto por la cual se está diferenciando). Por tanto,

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (4-8)$$

El término  $\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T, P, n_j}$  representa la variación de la energía libre del sistema (o fase) debida a la variación del número

de moles del componente  $i$ , ( $n_i$ ), permaneciendo constante todos los demás ( $n_j$ ). También son constantes  $T$  y  $P$ . Este término ha sido definido por Gibbs como potencial químico ( $\mu$ ) el cual se expresa para cualquier componente  $i$  como

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (4-9)$$

Así, por ejemplo, el potencial químico del ion  $\text{Na}^+$  se expresa

$$\mu_{\text{Na}^+} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_{\text{Na}^+}} \right)_{T, P, n_j}$$

si se tuviera una mezcla de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , el potencial químico de uno de ellos se representaría

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{T, P, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{etc.}}$$

Regresando a la ecuación (4-8) se puede sustituir el término  $\mu_i$  de la (4-9), obteniéndose

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4-10)$$

donde la sumatoria incluye a todos los componentes del sistema

El significado de  $\mu_i$  se entenderá más fácilmente si nos imaginamos un sistema en donde  $T, P$  y los demás componentes  $n_j$  permanecen constantes y agregamos cantidades infinitesimales del componente  $i$ ,  $dn_i$  moles. Cualquier cambio en la energía libre provendrá de la sustancia adicionada, el cual tendrá un valor de  $\mu_i$  para un mol de ésta. En tales condiciones, después de haber agregado  $dn_i$  moles, la ecuación del sistema (4-10) se reduce a

$$dG = \mu_i dn_i ;$$

por tanto 
$$\frac{dG}{dn_i} = \mu_i \quad (4-11)$$

si se tratase de un solo componente, la ecuación anterior se reduce a

$$\frac{G}{n} = \mu . \quad (4-12)$$

Las dos últimas expresiones simplifican aún más el concepto de potencial químico, enunciándolo como el cambio de energía libre por mol de un componente. Además, surgen inmediatamente algunas propiedades particulares como:

- 1)  $\mu_i$  es una propiedad intensiva del sistema, dado que está referido a un mol de la sustancia.
- 2)  $\mu_i$  no puede determinarse en forma absoluta. Únicamente pueden detectarse sus cambios de la misma manera que en el caso de G.
- 3)  $\mu_i$  se denomina como potencial químico puesto que la materia fluye espontáneamente de una región con alto valor de  $\mu$  a una de menor valor de éste. Téngase presente que  $\mu$  sigue siendo energía libre y presenta las características de ésta, en cuanto a equilibrio se refiere.
- 4) Cuando varias fases de un componente  $i$  están en equilibrio, el valor  $\mu$  de dicho componente será el mismo para cada fase a una P y T dadas.

#### 7. Potencial químico de especies en solución

Recordando las ecuaciones que se vieron en el capítulo III, que expresan la energía libre en forma diferencial ( $dG$ ) y la de la energía ( $dU$ ), se puede escribir:

$$dG = dU + PdV + VdP - Tds - SdT \quad (4-13)$$

$$dU = Tds - PdV. \quad (4-14)$$

sustituyendo el valor de  $dU$ , la ecuación (4-13) se convierte en

$$dG = VdP - SdT \quad (4-15)$$

A temperatura constante, la energía libre de un material puro se expresa integrando la ecuación anterior desde su condición estándar ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 298^\circ\text{K}$ ) hasta otro valor de presión  $P$ . Así,

$$\int_{1 \text{ atm}}^P dG = \int_{1 \text{ atm}}^P VdP$$

$$G^P - G^{1 \text{ atm}} = \int_{1 \text{ atm}}^P VdP$$

La energía libre de una sustancia en su estado estándar se representa por  $G^\circ$ . Por tanto el término  $G^{1 \text{ atm}}$  es la energía libre estándar para una temperatura dada y la integral que se está resolviendo se convierte entonces en

$$G - G^\circ(T) = \int_{1 \text{ atm}}^P VdP$$

de donde

$$G = G^\circ(T) + \int_{1 \text{ atm}}^P VdP \quad (4-16)$$

Por otra parte, sabemos que la ecuación de estado de un gas ideal se expresa como

$$PV = nRT, \quad (4-17)$$

de aquí, el valor de  $V$  se puede despejar fácilmente:

$$V = \frac{nRT}{P} \quad (4-17')$$

sustituyendo el valor de V obtenido, en la ecuación (4-16),

$$G = G^{\circ}(T) + \int_{1 \text{ atm}}^P \frac{nRT}{P} dP$$

$$G = G^{\circ}(T) + nRT \ln \frac{P(\text{atm})}{1 \text{ atm}}$$

Dividiendo todo entre n, se obtiene

$$\frac{G}{n} = \frac{G^{\circ}(T)}{n} + RT \ln P,$$

y como la energía libre por mol es el potencial químico, la ecuación anterior se convierte en

$$\mu = \mu^{\circ}(T) + RT \ln P \quad (4-18)$$

que sólo es válida para gases ideales. Esta expresión muestra que a una temperatura dada, la presión es una medida del potencial químico del gas.

En el caso de una mezcla de gases ideales, el potencial químico de cualquiera de las sustancias de la mezcla puede expresarse en función de la presión parcial de dicho componente. Es decir, para el componente i, cuya presión parcial es  $P_i$ , se tiene que

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln P_i \quad (4-19)$$

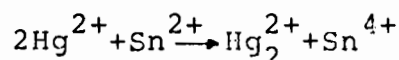
en donde  $\mu_i^{\circ}(T)$  tiene el mismo significado que para un gas ideal: es el potencial químico del gas puro bajo una atmósfera de presión a temperatura T.

#### IV.2. OXIDACION Y REDUCCION: ECUACION DE NERNST.

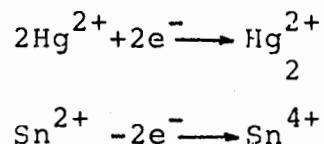
Un gran número de reacciones inorgánicas tienen lugar en solu--

ción acuosa y muchas de ellas pueden clasificarse bajo epígrafe de reacciones de oxidación-reducción o reacciones redox. El proceso de oxidación puede considerarse como la pérdida de electrones por un átomo, ion o molécula, y la reducción como el fenómeno inverso. Es, sin embargo, confuso para muchos estudiantes, que algunas sustancias se comporten como agentes reductores cuando reaccionan con ciertos compuestos, y como oxidantes cuando lo hacen con otros. Así, el ion nitrito,  $\text{NO}_2^-$  reacciona como un agente oxidante frente al ion yoduro en solución ácida, convirtiéndolo en yodo, y, en cambio, reduce al permanganato en medio ácido a  $\text{Mn}^{2+}$ . Este comportamiento puede únicamente entenderse teniendo en cuenta el aspecto cuantitativo de los cambios electrónicos que se producen en la oxidación y la reducción.

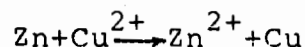
Los dos procesos de oxidación y reducción son inseparables y tienen lugar simultáneamente. Por ejemplo, en la reducción del ion mercurio (II) por el ion estaño (II), la reacción total es:



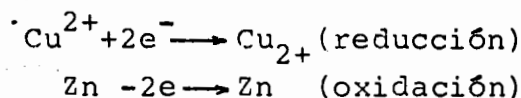
Esta reacción puede desglosarse en dos semirreacciones:



la primera de las cuales es una reacción de reducción, y la segunda, de oxidación. Similarmente, la depositación de cobre metálico de una disolución acuosa de sulfato de cobre (II) por el cinc puede escribirse:

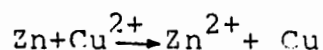


para cuyo proceso las dos semirreacciones son



Las reacciones del tipo que acabamos de describir pueden verificarse únicamente cuando se produce una disminución de la energía libre del sistema. Esto significa que la energía libre total de los productos debe ser menor que la de las sustancias reaccionantes. Las energías libres absolutas de los iones, átomos o moléculas no se conocen, pero, en cambio, se han podido determinar valores relativos de las mismas o energías libres tipo, que pueden utilizarse en lugar de aquéllas para predecir la dirección del cambio químico.

Estas energías libres tipo representan la energía libre relativa del sistema medida a 25°C y 1 atm de presión. Si, por ejemplo escogemos el sistema formado por iones cobre (II) y cinc metálico, la energía libre de los elementos es, por convención, cero y las de los iones  $Zn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  valen -35,000 y +15,900 cal/atom-g, respectivamente. De aquí que el cambio de energía libre ( $\Delta G^\circ$ ) para la reacción:



sea -51,000 cal/atom-g y, por tanto, proceda de izquierda a derecha espontáneamente. Si el cambio de energía libre hubiese sido positivo, la reacción tendría lugar de derecha a izquierda.

Aparte de utilizar el cambio de energía libre como tal, para estimar la tendencia a realizarse de una reacción concreta, es posible también abordar el problema desde un punto de vista electroquímico. La tendencia de un elemento a ceder electrones a una solución se mide por su potencial de electrodo o potencial de oxidación. Cuando un metal como el cinc se sumerge en una disolución acuosa de una de sus sales, se establece una diferencia de potencial entre el metal y la disolución que depende del metal, de la actividad de los iones metálicos en la solución acuosa y de la temperatura. Cuando la actividad de los iones es la unidad y la temperatura 25°C, la diferencia de potencial se denomina potencial normal del electrodo ( $E^\circ$ ). Los potenciales normales se miden por comparación con el electrodo normal de hi



drógeno (ENH) u otro electrodo patrón como el de calomelanos. La unidad utilizada es el voltio (V).

El signo atribuido al potencial de un electrodo difiere según la convención particular de signos que se utilice. La empleada en este libro será la recomendada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). Si elegimos el sistema  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}$  y consideramos las dos semirreacciones, podemos imaginar una célula donde los dos sistemas que experimentan la oxidación y la reducción permanezcan separados por un diafragma poroso (Fig. 4.1) que actúa como un puente salino al permitir el paso de los iones impidiendo al mismo tiempo que se mezclen las disoluciones. En la convención de la IUPAC, el signo y magnitud de la fuerza electromotriz (f.e.m.) de esta célula vienen definidos por el esquema de la misma y son la de recha con respecto a otro unido al electrodo de la izquierda cuyo potencial se toma como cero; las medidas se suponen realizadas en circuito abierto. La f.e.m. de la célula es positiva si el electrodo negativo está a la izquierda y al descargarse aquélla tiene lugar una oxidación en dicho electrodo y una reducción en el de la derecha. La correspondiente reacción redox deberá escribirse, en consecuencia, con los átomos del metal en el mismo lado de la ecuación redox que se encuentran en la célula. Por ello se ha escrito el metal zinc en el lado izquierdo de la ecuación y el cobre en el de la derecha.

La relación entre  $\Delta G^\circ$  y  $E^\circ$  es:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (4-20)$$

donde  $n$  es el número de electrones transferidos en el proceso de reducción y  $F$  es el Faraday. Si  $E^\circ$  es positivo, la reacción procede como se ha escrito anteriormente.

El potencial del electrodo se mide con referencia al electrodo normal de hidrógeno (ENH) que se realiza haciendo burbujear gas hidrógeno a 1 atm de presión sobre un metal inerte (por

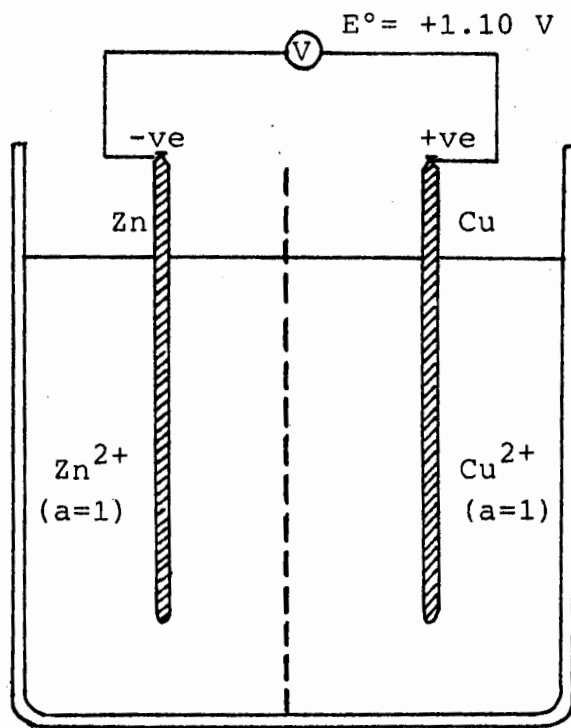
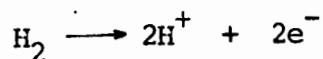
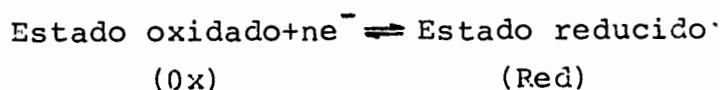


FIGURA 4.1. Celda de reacción Cu-Zn

ejemplo, platino) sumergido en una disolución de HCl de actividad unidad con respecto al H<sup>+</sup>. El potencial del electrodo a 25°C, bajo dichas condiciones, para el sistema



se define como 0 V. El potencial de una semirreacción iónica se mide por el de la célula en la que el ENH está en el lado izquierdo, y el electrodo en cuestión en el lado derecho. La semirreacción se formula siempre como una reducción:



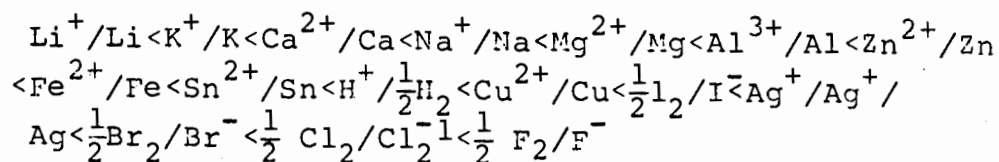
El potencial del electrodo de la semirreacción iónica viene dado por la ecuación de Nernst.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\gamma(\text{Ox})}{\gamma(\text{Red})} \quad (4-21)$$

donde R es la constante de los gases (8,314 J/grado mol), T es la temperatura absoluta (°K), n el número de electrones transferidos, F el Faraday (96,484 C) y los símbolos ( $\gamma_i$ ) indican la actividad de las especie iónicas. Cuando (Ox) y (Red) son ambos la unidad, el término logarítmico se hace cero y el potencial del electrodo es el potencial normal. La actividad de los elementos en condiciones normales se define como unidad.

Los potenciales de electrodo normales de los elementos ordenados del más negativo al más positivo constituye la serie electroquímica de los elementos. Esta serie puede utilizarse para interpretar y predecir la reactividad de los elementos. Un elemento que forme cationes desplazará de la solución acuosa a otro elemento que esté por encima del mismo en la serie.

El orden de esta serie, en forma abreviada, es:



Se puede decir que un metal reductor se caracteriza por:

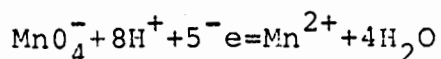
- Bajo potencial de ionización.
- Bajo calor de sublimación.
- Elevada energía de hidratación.

Hasta ahora, la discusión de las reacciones en el electrodo se ha limitado al sistema  $\text{M}^{n+}(\text{aq})/\text{M}(\text{s})$ . Es posible, sin embargo, que tanto la forma oxidada como la reducida sean iónicas y solubles, por ejemplo  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ . Estos sistemas tienen también un potencial de electrodo normal que puede determinarse construyendo un electrodo consistente en un alambre de platino sumergido en una solución de actividad unidad con respecto a las formas oxidada y reducida, y comparando su potencial con el de un electrodo normal de hidrógeno:



bajo estas condiciones la pareja  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  tiene un potencial de +0,771 V.

En una reacción tal como la reducción del permanganato a  $\text{Mn}^{2+}$ , además de producirse una transferencia de electrones en el proceso de reducción, tiene lugar una transferencia de átomos. La oxidación de un compuesto por  $\text{MnO}_4^-$  es, pues, dependiente del pH, siendo la reacción total:



Para determinar el potencial normal  $E^\circ$  de un sistema como el

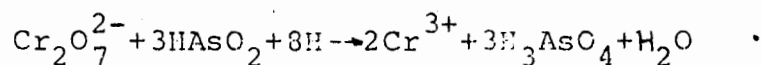
anterior, es necesario que la actividad del ion hidrógeno sea la unidad, puesto que

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{MnO}_4^-) (\text{H}^+)^8}{(\text{Mn}^{2+})}$$

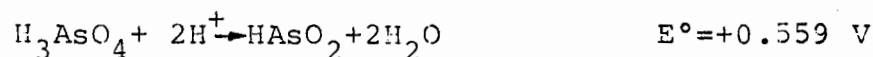
El valor de  $E^{\circ}$  es +1,51 V.

En la tabla 4.1 figuran los valores de otros potenciales normales de electrodo obtenidos en las mismas condiciones.

Los potenciales normales pueden utilizarse para prever si una reacción particular puede realizarse fácilmente. Sin embargo, sus valores no suministran ninguna información sobre la velocidad de la reacción, ni indican tampoco si el proceso puede tener lugar en ausencia de catalizadores adecuados. Por ejemplo, la reacción entre arsenito y dicromato puede escribirse:



o en forma de semirreacciones



El potencial total de una célula redox compuesta por estos dos sistemas sería (+1.33-0.559 V), y puesto que  $E^{\circ}$  es positivo, el dicromato debería oxidar al arsenito. No obstante, a menos que la reacción esté catalizada por la adición de trazas de  $\text{OsO}_4$ , transcurre con extraordinaria lentitud.

Análogamente, los halógenos  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  y  $\text{I}_2$  son capaces de oxidar al  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$ , pero el yodo únicamente lo hace al compuesto intermedio tetratiónato  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ .

TABLA 4.1  
Potenciales de oxidación normales

Pareja	E° voltios	Pareja	E° voltios
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,045	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,36
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,925	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- =$ $= \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,40
$\text{Rb}^+ + e^- = \text{Rb}$	-2,925	$4\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 6e^- =$ $= \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	+0,51
$\text{Cs}^+ + e^- = \text{Cs}$	-2,923	$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	+0,521
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,90	$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	+0,5355
$\text{Sr}^{2+} + 2e^- = \text{Sr}$	-2,89	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e^- = \text{CuCl}$	+0,538
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,87	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- =$ $= \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,559
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,714	$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,564
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,37	$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + e^- = \text{CuBr}$	+0,64
$\text{Lu}^{3+} + 3e^- = \text{Lu}$	-2,25	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,682
$\frac{1}{2}\text{H}_2 + e^- = \text{H}^-$	-2,25	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{Sc}^{3+} + 3e^- = \text{Sc}$	-2,08	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	+0,789
$\text{Be}^{2+} + 2e^- = \text{Be}$	-1,85	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+0,7991
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,66	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- = \text{CuI}$	+0,86
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- = \text{Ti}$	-1,63	$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{2+}$	+0,920
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,18	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- =$ $= \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{V}^{2+} + 2e^- = \text{V}$	-1,18	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 4e^- =$ $= \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,763	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2e^- = 2\text{Br}^-$	+1,0652
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,74	$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- =$ $= \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+1,15
$\text{Ga}^{3+} + 3e^- = \text{Ga}$	-0,53	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- = \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,195
$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- =$ $= \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,50	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,440	$\text{TI}^{3+} + 2e^- = \text{TI}^+$	+1,25
$\text{Cr}^{3+} + e^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,41	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- =$ $= 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Ti}^{3+} + e^- = \text{Ti}^{2+}$	-0,37	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	+1,3595
$\text{In}^{3+} + 3e^- = \text{In}$	-0,342	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	+1,50
$\text{TI}^+ + e^- = \text{TI}$	-0,3363	$\text{Mn}^{3+} + e^- = \text{Mn}^{2+}$	+1,51
$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,277	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- =$ $= \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- =$ $= \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- =$ $= \frac{1}{2}\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,52
$\text{V}^{3+} + e^- = \text{V}^{2+}$	-0,255	$\text{Ce}^{4+} + e^- = \text{Ce}^{3+}$	+1,61
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,250	$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	+1,68
$\text{CuI} + e^- = \text{Cu} + \text{I}^-$	-0,185	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- =$ $= \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,695
$\text{AgI} + e^- = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,151	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,136	$\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$	+1,82
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,126	$\text{Ag}^{2+} + e^- = \text{Ag}^+$	+1,98
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,00	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^- + e^- =$ $= \text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,07	$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	+2,87
$\text{CuBr} + e^- = \text{Cu} + \text{Br}^-$	+0,033		
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,08		
$\text{CuCl} + e^- = \text{Cu} + \text{Cl}^-$	+0,137		
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	+0,15		
$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	+0,153		
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- =$ $= \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17		
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0,337		

Datos de LATIMER, W. M.: *The oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, 2.ª ed. Prentice-Hall, Nueva York, 1952.

La ecuación  $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{(Ox)}{(Red)}$  (4-22)

indica que el potencial de una solución que contiene las formas oxidada y reducida de un ion varía con la concentración de las mismas. Suponiendo para las disoluciones diluidas que las concentraciones son aproximadamente iguales a las actividades y asignando los valores de las constantes R, T y F, la ecuación de Nernst toma la forma:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log_{10} \frac{(Ox)}{(Red)} \quad (4-22')$$

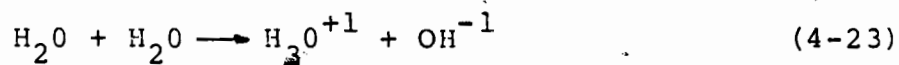
(Nota: Se ha pasado de ln a log para facilitar el cálculo).

Para el sistema  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , por ejemplo, a una razón  $(Fe^{3+})/(Fe^{2+})$  de  $10^2$ , corresponde un potencial:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{0,059}{1} \log_{10} 10^2 = \\ &= 0.771 + 0.118 \\ &= 0.889 \text{ V.} \end{aligned}$$

#### IV.3. IONIZACION DEL AGUA Y ESCALA pH.

El agua puede comportarse como ácido o como base, y de acuerdo con el concepto de Bronsted, su comportamiento depende de la sustancia con la que actúe. El agua muestra características tanto de ácido como de base cuando reacciona consigo misma --- para establecer el equilibrio dinámico:



para el cual la expresión de equilibrio (suponiendo que  $(H_2O)$  sea constante) es:

$$K_w = \frac{(H_3O^{+1}) (OH^{-1})}{(H_2O)^2} \quad (4-24)$$

en donde  $K_w$  es el producto iónico del agua.

La ionización del agua, que obtenemos de la ecuación (4-23), da siempre un número igual de iones de hidronio y de oxhidrilo. En realidad, se ha demostrado que para el agua pura,  $(H_3O^{+1}) = (OH^{-1}) = 10^{-7}$  M. Una solución acuosa en la que  $(H_3O^{+1}) = (OH^{-1}) = 10^{-7}$ , se dice que es neutra, mientras que cuando  $(H_3O^{+1}) > (OH^{-1})$  la solución es ácida y, cuando  $(H_3O^{+1}) < (OH^{-1})$ , es básica. Sea cual sea la concentración de  $H_3O^{+1}$  ó  $OH^{-1}$ , el producto iónico del agua es siempre constante en solución acuosa, a determinada temperatura.

Se han establecido escalas, a fin de poder citar de manera más sencilla ciertas cantidades exponenciales. El símbolo  $pX$  se define como:

$$pX = - \log X \quad (4-25)$$

en donde  $X$  representa cierta cantidad que se utiliza en química. Por consiguiente,  $pH$ ,  $pOH$ ,  $pK_a$  y  $pK_w$  son los logaritmos negativos de la concentración del ion de hidronio, la concentración del ion del oxhidrilo, la constante de disociación ácida y el producto iónico del agua, respectivamente. Así, puede decirse que la constante de disociación del agua  $pK_w$  es:

$$pK_w = pH + pOH = 14$$

en donde  $pH = -\log (H_3O^{+1})$ ,  $pOH = -\log (OH^{-1})$  y  $pK_w = -\log K_w$ . Por tanto, una solución acuosa neutra es la que tenga  $pH=7$ , será ácida la que tenga  $pH < 7$ , y básica la de  $pH > 7$ , a  $25^\circ C$ .

#### IV.4. CONSTRUCCION DE DIAGRAMAS Eh-pH

El cambio de energía libre de una reacción está relacionado con la constante de equilibrio mediante la ecuación:



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (4-26)$$

$$\text{donde } K = \frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c}, \quad (4-27)$$

R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta. En condiciones estándares, dando valores a R y T, se tiene,

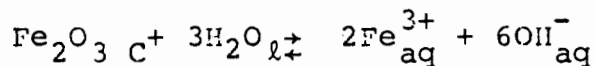
$$\Delta G = \Delta G^\circ + 1.364 \log K$$

Para sistemas en equilibrio  $\Delta G = 0$ , por tanto;

$$\Delta G^\circ = -1.364 \log K \quad (4-28)$$

Puesto que la ecuación (4-28) está en función de una constante de equilibrio que a su vez es función de las actividades de los componentes de una reacción, esta ecuación es muy útil para estudiar sistemas que involucran especie disueltas, en cuyo caso, la actividad es prácticamente la concentración del componente en cuestión.

Veamos ahora un ejemplo de cómo pueden crearse diagramas de equilibrio en función de algunas propiedades termodinámicas bien conocidas, para el caso concreto de la reacción hematita en agua.



La constante de equilibrio para la reacción es:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{OH}^-]^6}{[\text{Fe}_2\text{O}_3] [\text{H}_2\text{O}]^3}$$

Puesto que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$  están en su estado estándar, tienen ac

tividades unitarias; por tanto,

$$K = [\text{Fe}^{3+}]^2 \cdot [\text{OH}^-]^6$$

El cálculo del cambio de energía libre de la reacción es

$$\Delta G^\circ = 2\Delta G^\circ_{\text{Fe}^{3+}} + 6\Delta G^\circ_{\text{OH}^-} - \Delta G^\circ_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 3 \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Delta G^\circ = 116.5 \text{ Kcal}$$

Para esta reacción la ecuación (4-28) queda

$$116.5 = -1.364 \log K,$$

de donde

$$-\frac{116.5}{1.364} = \log [\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{OH}^-]^6$$

simplificando,

$$\log [\text{Fe}^{3+}] = -42.7 - 3 \log [\text{OH}^-] \quad (4-29)$$

La interpretación inmediata de la ecuación (4-29) es que la estabilidad del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en agua puede ser graficada como una ecuación lineal utilizando  $\log \text{Fe}^{3+}$  y  $\log \text{OH}^-$  como coordenadas.

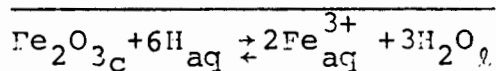
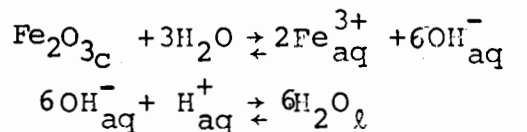
### 1. Papel del pH (Potencial de hidrógeno)

Otra expresión del pH es aquella que lo refiere a la actividad (o concentración) del ion hidrógeno:

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

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

Si a la reacción discutida en la sección anterior le agregamos la disociación del agua,



$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{H}_2\text{O}]^3}{[\text{Fe}_2\text{O}_3] [\text{H}^+]^6} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{H}^+]^6}$$

Reagrupando,

$$\log K = 2 \log (\text{Fe}^{3+}) - 6 \log (\text{H}^+)$$

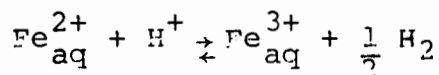
Sustituyendo  $\text{pH} = -\log (\text{H}^+)$

$$\log K = 2 \log (\text{Fe}^{3+}) + 6 \text{pH}$$

El número de reacciones que puede ser escrito en función del pH incluye óxidos, hidróxidos, sales básicas, carbonatos, silicatos, sulfuros y fosfatos

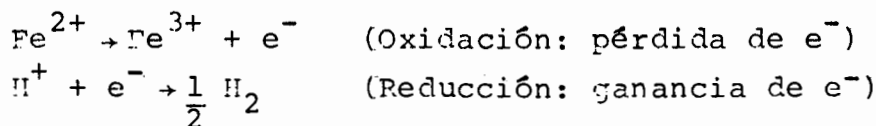
## 2. Papel del Eh (Potencial de óxido-reducción)

Recordando el concepto de semirreacción y aplicándolo al sistema bajo estudio, puede escribirse para la reacción:



(Ferroso) → (Férrico)

cuyas semirreacciones son:



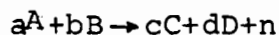
Ahora, puesto que el  $E_h$  es el potencial de una semicelda medida contra el potencial estándar de una semicelda de H (el cual es cero), y el  $E^\circ$  es la fuerza electromotiva (o potencial) de la celda cuando todas las sustituciones tienen actividad unitaria, la ecuación de Nernst (4-22) se escribe como:

$$E_h = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln K \quad (4-30)$$

Dándoles los valores respectivos a las constantes R, T y F,

$$E_h = E^\circ + \frac{0.05916}{n} \log K \quad (4-31)$$

donde n es el número de electrones involucrados en una semi-reacción. En general, cuando:



$$E_h = E^\circ + \frac{0.05916}{n} \log \frac{C^c D^d}{A^a B^b} \quad (4-32)$$

Las ecuaciones (4-31) y (4-32) son las ecuaciones fundamentales para la construcción de diagrama  $E_h$ -pH que se verá en el inciso siguiente.

La fuerza electromotiva ( $E^\circ$ ) se calcula fácilmente a partir de tablas de energía libre. La relación entre estos dos parámetros surge de la analogía entre las ecuaciones

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

$$E_h = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln K$$

por tanto puede decirse que

$$E^\circ = \frac{\Delta G}{nF} \quad (4-33)$$

### 3. Construcción de diagramas Eh-pH

Estos diagramas tienen por objeto precisar en función de dos parámetros las condiciones de equilibrio de reacciones de oxidoreducción y de los procesos de precipitación y solubilización en solución acuosa. Es decir, se pueden definir los dominios de estabilidad de compuestos sólidos en presencia de la solución y de las actividades de diferentes especies solubles en equilibrio con estos compuestos sólidos.

La construcción de diagramas Eh-pH se basa en el conocimiento de las energías libres de formación de los constituyentes, de los potenciales de electrodo estándar y de las actividades respectivas. Todos estos datos se obtienen fácilmente de tablas de propiedades termodinámicas entre las cuales se pueden citar:

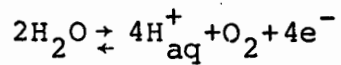
Garrells, R.M. y Christ, Ch. (1965) Solutions, minerals and equilibria, Ed. Harper & Row, N.Y.; Robie, R.A.; Hemingway, B.S. y Fisher, J.R. (1979) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15°K and 1 Bar ( $10^5$  Pascals) pressure and at higher temperatures: U.S. Geological Survey Bulletin 1452, 456 p.

Todos los cálculos se realizan a condiciones estándar (298.15°K, 1 atm); las actividades de los sólidos y líquidos puros en estado estándar son unitarias y las actividades de las fases gaseosas son iguales a la presión.

a) Dominio de estabilidad del agua (P=1 atm; T= 298.15°K)

El agua es el solvente por excelencia de la mayoría de los sistemas geoquímicos sean estos magmáticos, hidrotermales, marinos, lacustres, etc., por esta razón es conveniente iniciar la construcción de diagramas de estabilidad con el sistema agua.

La reacción de disociación del agua está representada por la ecuación



cuya constante de equilibrio es

$$K = \frac{[\text{H}^+]^4 \cdot \text{PO}_2}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Puesto que la actividad de un líquido puro es unitaria y la presión ejercida por el  $\text{O}_2$  es 1 atm (condiciones estándar), la constante de equilibrio queda expresada como  $K = [\text{H}^+]^4$ .

Utilizando la ecuación de Nernst para soluciones en equilibrio (ecuación 4-31) puede decirse que

$$E_h = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log K ;$$

sustituyendo K y como  $n=4$  electrones, se obtiene

$$E_h = E^\circ + \frac{0.059}{4} \log [\text{H}^+]^4$$

sustituyendo la definición de  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$

$$E_h = E^\circ - \frac{4 (0.059)}{4} \text{pH}$$

$$E_h = E^\circ - 0.059 \text{ pH}$$

La ecuación anterior corresponde a una recta Eh-pH, con pendiente -0.059 y que intercepta las ordenadas en  $E^\circ$ . Para obtener el valor numérico de  $E^\circ$  se puede utilizar la ecuación (4-33)

$$E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{nF}$$

Primero debe obtenerse el  $\Delta G^\circ$  de la reacción:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_r &= \Delta G^\circ_{\text{O}_2} + 4\Delta G^\circ_{\text{H}} - 2\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} \\ \Delta G^\circ_r &= 0 + 4(0) - 2(-56.69) \\ \Delta G^\circ_r &= + 113.4 \text{ Kcal} \end{aligned}$$

sustituyendo en (4-33)

$$E^{\circ} = \frac{113.4}{4(23.06)} = 1.23 \text{ volts.}$$

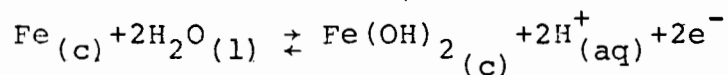
La ecuación final es

$$Eh = 1.23 - 0.059 \text{ pH}$$

Esta ecuación representa el límite superior de estabilidad del agua, es decir, arriba de esta línea el agua se oxida. El límite inferior (donde el agua se reduce) puede obtenerse en forma análoga. La ecuación de la recta para este caso es  $Eh = 0.059 \text{ pH}$ . El área comprendida entre las dos rectas es la zona de estabilidad del agua (fig.4.2 )

b) Diagramas de estabilidad de óxidos de hierro.

Las fases estables en que se puede presentar el hierro son: hierro nativo, magnetita y hematita. La estabilidad de estas fases va a depender de las condiciones de óxido-reducción y de alcalinidad del sistema. Para conocer el comportamiento del hierro en diversas condiciones de Eh-pH es necesario estudiar cada una de las posibles interacciones entre éste y sustancias como el agua o el oxígeno. Veamos en primer lugar los dominios de estabilidad de las especies sólidas en presencia de agua.



La ecuación de Nernst para esta reacción es

$$Eh = E^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2] [\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}] [\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Como las actividades de los sólidos y los líquidos son unitarias

$$Eh = E^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log [\text{H}^+]^2$$

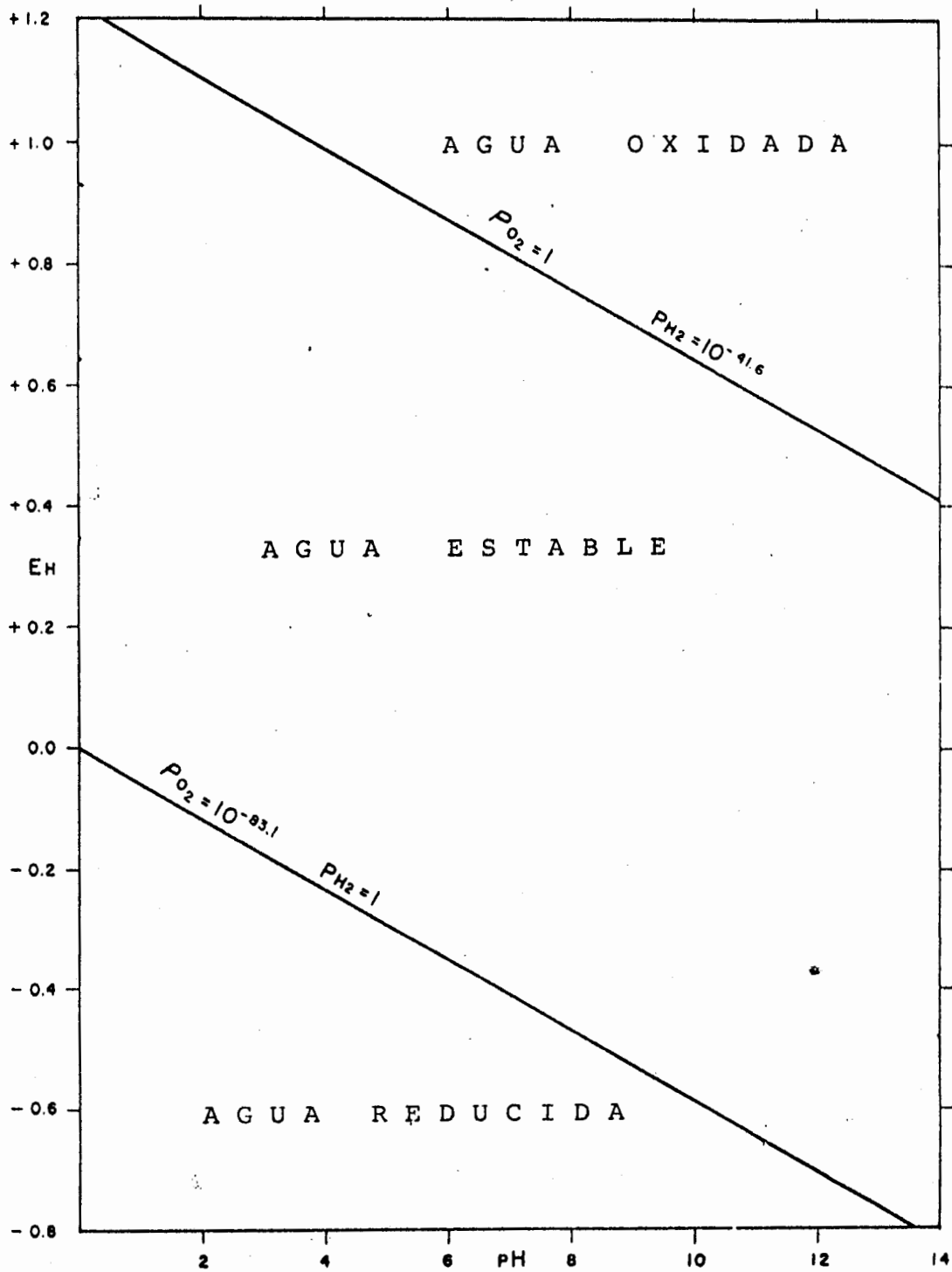


FIGURA 4.2. Límites de estabilidad del agua como función del Eh-pH. La línea  $P_{O_2} = 1$  corresponde al ejemplo desarrollado en el texto. (Tomado de Garrells y Christ, 1965, p. 176).



como  $pH = -\log (H)$

$$Eh = E^\circ - 0.059 \text{ pH}$$

$E^\circ$  se calcula fácilmente a partir de

$$E^\circ = \frac{\Delta G_r^\circ}{nF}$$

donde el cambio de energía libre de la reacción ( $\Delta G_r^\circ$ ) se obtiene de tablas termodinámicas

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_{Fe(OH)_2}^\circ + 2 \Delta G_{H^+}^\circ - \Delta G_{Fe}^\circ - 2 \Delta G_{H_2O}^\circ$$

$$\Delta G_r^\circ = -115.57 + 2(0) - 0 - 2(-56.69)$$

$$\Delta G_r^\circ = -2.19 \text{ Kcal}$$

$$\text{por tanto } E^\circ = \frac{-2.19}{2(23.06)} = -0.047 \text{ Volts}$$

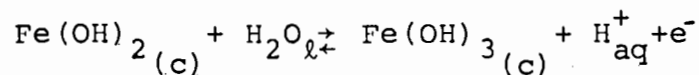
finalmente

$$Eh = -0.047 - 0.059 \text{ pH}$$

Esta ecuación marca el límite de estabilidad del Fe nativo en presencia de agua en la que se convierte en  $Fe(OH)_2$ . La línea tiene la misma pendiente que la del límite de estabilidad del agua. (fig. 4-3)

La interpretación inmediata de la recta obtenida es que el Fe metálico se oxida en agua (la cual se reduce) siendo esta la razón de porqué no se encuentra el hierro en estado nativo en la naturaleza.

Si la oxidación del sistema continuara, es decir:



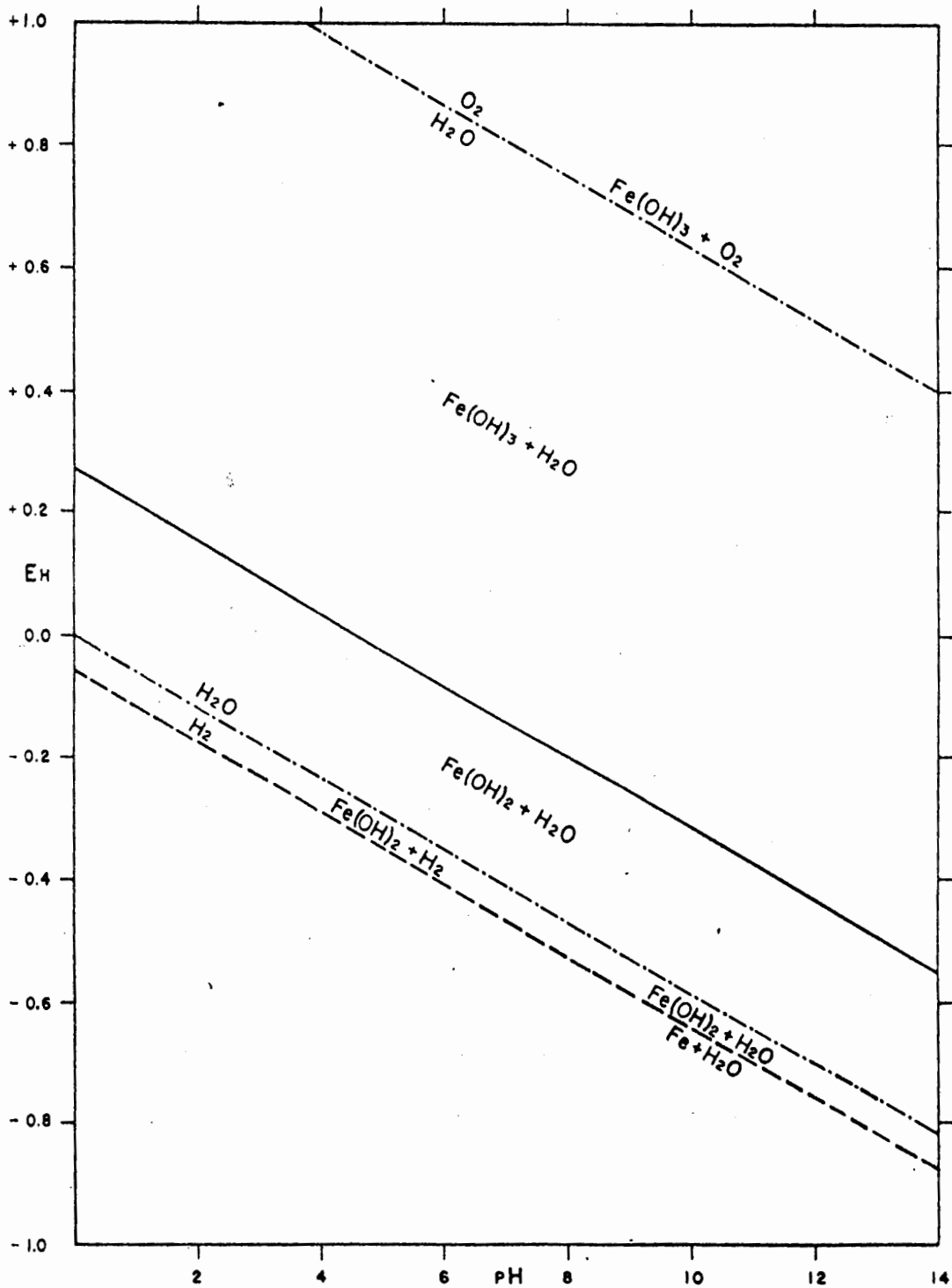


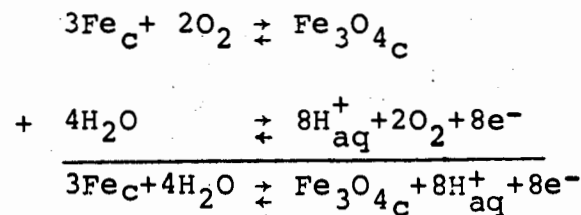
FIGURA 4.3. Campos de estabilidad de los hidróxidos de hierro a 25°C y 1 atm de presión total. Se muestran también los límites de estabilidad del agua. (Tomado de Garrells y Christ, 1965, p. 183)

La ecuación obtenida en forma análoga es:

$$E_h = 0.271 - 0.059 \text{ pH}$$

La tabulación de esta ecuación para distintos valores de pH permite obtener la línea que marca el límite de estabilidad de las especies  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  en un medio acuoso (fig.4.3 ).

Consideremos ahora el caso de la oxidación del hierro a magnetita en un medio acuoso. El proceso se puede expresar mediante las ecuaciones



La energía libre de formación de la reacción neta es

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^\circ + 8\Delta G_{\text{H}^+}^\circ - 3\Delta G_{\text{Fe}}^\circ - 4\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$$

$$\Delta G_r^\circ = -242.4 + 8(0) - 3(0) - 4(-56.69)$$

$$\Delta G_r^\circ = -15.6 \text{ Kcal}$$

A partir de la relación  $E^\circ = \frac{\Delta G_r^\circ}{nF}$

$$E^\circ = \frac{-15.6}{8(23.06)} = -0.084 \text{ volts}$$

La ecuación de Nernst es

$$E_h = -0.084 + \frac{0.059}{8} \log \frac{[\text{Fe}_3\text{O}_4] [\text{H}^+]^8}{[\text{Fe}]^3 [\text{H}_2\text{O}]^4}$$

Recordando que las actividades de  $\text{Fe}_3\text{O}_4_c$ ,  $\text{Fe}_c$  y  $\text{H}_2\text{O}_l$  son unita

rias,

$$Eh = -0.084 + \frac{0.059}{8} \log [H^+]^8$$

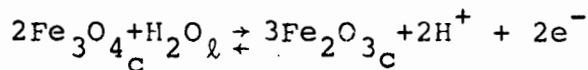
sustituyendo  $-pH = \log H^+$  se obtiene finalmente

$$Eh = -0.084 - 0.059 pH$$

Esta ecuación es una línea paralela a las anteriores, y marca el límite de estabilidad entre el hierro y la magnetita (fig. 4.4).

Siguiendo un razonamiento análogo se obtiene la ecuación del límite de estabilidad entre la magnetita y la hematita.

La reacción propuesta es:



cuya gráfica se incluye en la figura 4.4.

c) Diagramas de estabilidad de iones en equilibrio con sus óxidos (caso del hierro)

El conocimiento de las actividades de especies iónicas en equilibrio con sus óxidos (caso del hierro) favorece la comprensión de porqué una especie es soluble bajo ciertas condiciones de alcalinidad y de potencial de oxidación mientras que en otras no lo es. Este hecho tiene implicaciones inmediatas en la explicación de procesos como intemperismo, enriquecimiento supergénico, alteraciones minerales y precipitación de salmueras hidrotermales, entre otras.

Veamos en primer lugar las relaciones de estabilidad entre la magnetita y la hematita con respecto a la actividad del ion férrico.

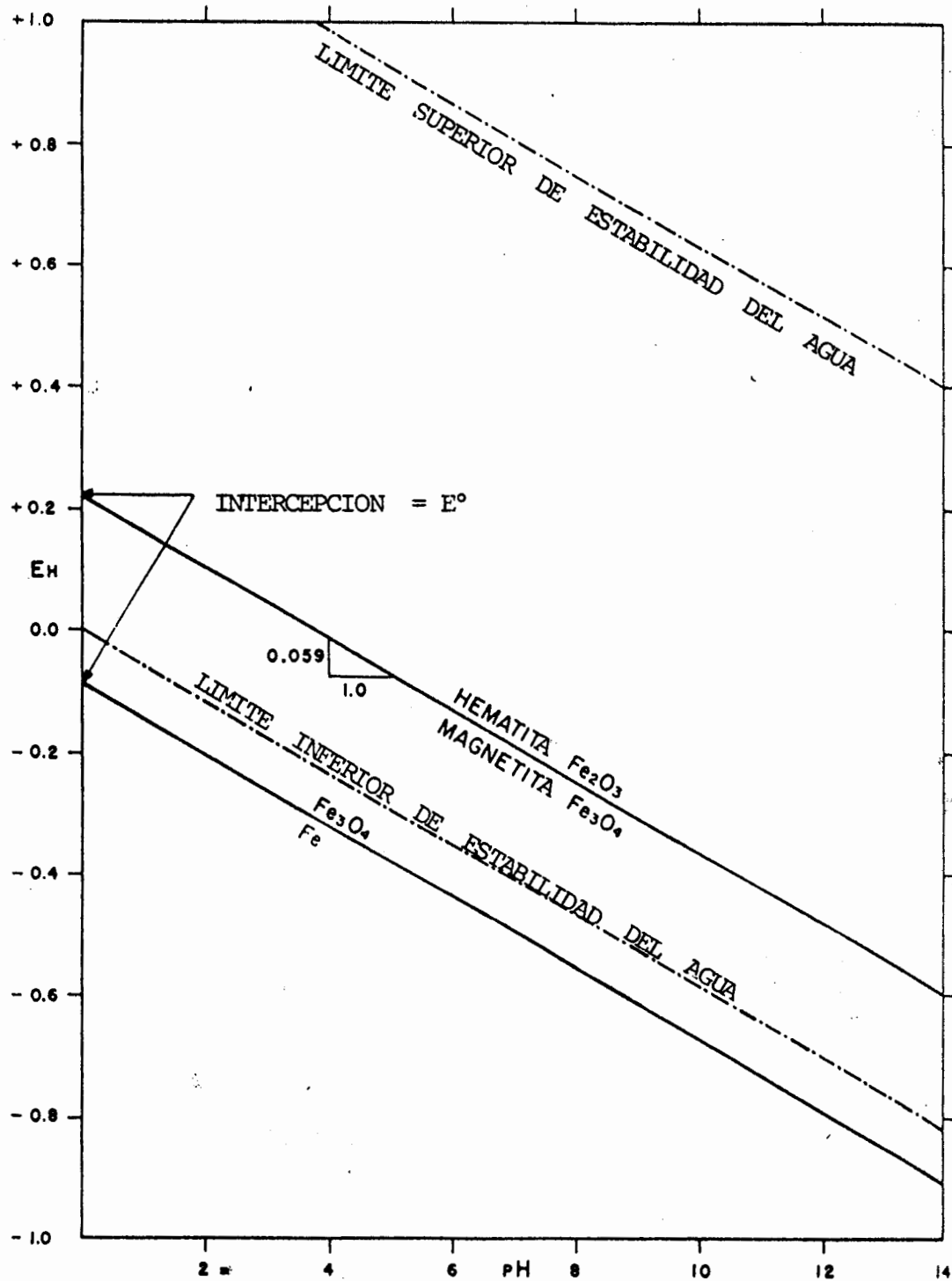
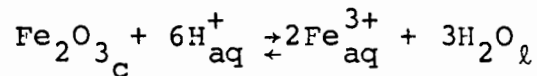


FIGURA 4.4. Campos de estabilidad de los óxidos de hierro como función de Eh y pH, a 25°C y 1 atm de presión total. (Tomado de Garrells y Christ, 1965, p. 181)

Para la hematita la reacción que explica el proceso es



La energía libre estándar de formación es

$$\Delta G_r^\circ = 2\Delta G_{\text{Fe}^{3+}}^\circ + 3\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - \Delta G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\circ - 6\Delta G_{\text{H}^+}^\circ$$

$$\Delta G_r^\circ = 2(-2.53) + 3(-56.69) - (-177.1) - 6(0)$$

$$\Delta G_r^\circ = + 2.0 \text{ Kcal.}$$

De la ecuación (4-28) para un sistema en equilibrio

$$\Delta G_r^\circ = -1.364 \log K.$$

de donde

$$\log K = \frac{\Delta G_r^\circ}{-1.364} = \frac{2.0}{-1.364} = -1.45$$

Expresando K para la reacción propuesta se obtiene

$$\log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{H}_2\text{O}]^3}{[\text{Fe}_2\text{O}_3] [\text{H}^+]^6} = -1.45$$

Eliminando  $\text{Fe}_2\text{O}_3_c$  y  $\text{H}_2\text{O}$  de la constante debido a su actividad unitaria,

$$\log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{H}^+]^6} = 1.45$$

Reacomodando y sustituyendo - pH por  $\log (\text{H}^+)$

$$2\log (\text{Fe}^{3+}) = -1.45 - 6\text{pH}$$

o bien,

$$\log (\text{Fe}^{3+}) = -1.45 - 6\text{pH} \quad (4-34)$$

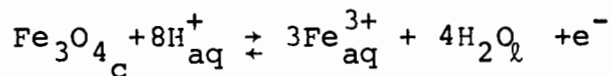
De la ecuación obtenida se pueden hacer varias observaciones: el logaritmo de la actividad (léase concentración) del ion férrico en equilibrio con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es una función lineal del pH, es decir, no depende del Eh puesto que la solubilidad del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en estas condiciones no es una reacción de óxido-reducción; la representación en un diagrama Eh-pH para cada actividad del  $\text{Fe}^{3+}$  será una recta paralela al eje Eh; para un pH estipulado, el valor de  $[\text{Fe}^{3+}]$  queda determinado y viceversa.

Resolviendo la ecuación (4-34) para diversas concentraciones de  $\text{Fe}^{3+}$  se obtiene:

log $\text{Fe}^{3+}$	pH
-1	0.09
-2	0.43
-3	0.76
-4	1.09
-5	1.43
-6	1.76
-7	2.09
-8	2.43

Recuérdese que decir  $\log [\text{Fe}^{3+}] = -8$  es equivalente a una concentración de  $10^{-8}$ . En la figura 4.5 se han graficado las rectas correspondientes a los valores calculados.

Siguiendo el mismo razonamiento, el equilibrio entre el ion férrico y la hematita está dado por la ecuación



En este caso está involucrada una oxidación cuyo Eh correspondiente se calcula:

$$\text{Eh} = E^\circ + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^3}{[\text{H}^+]^8}$$

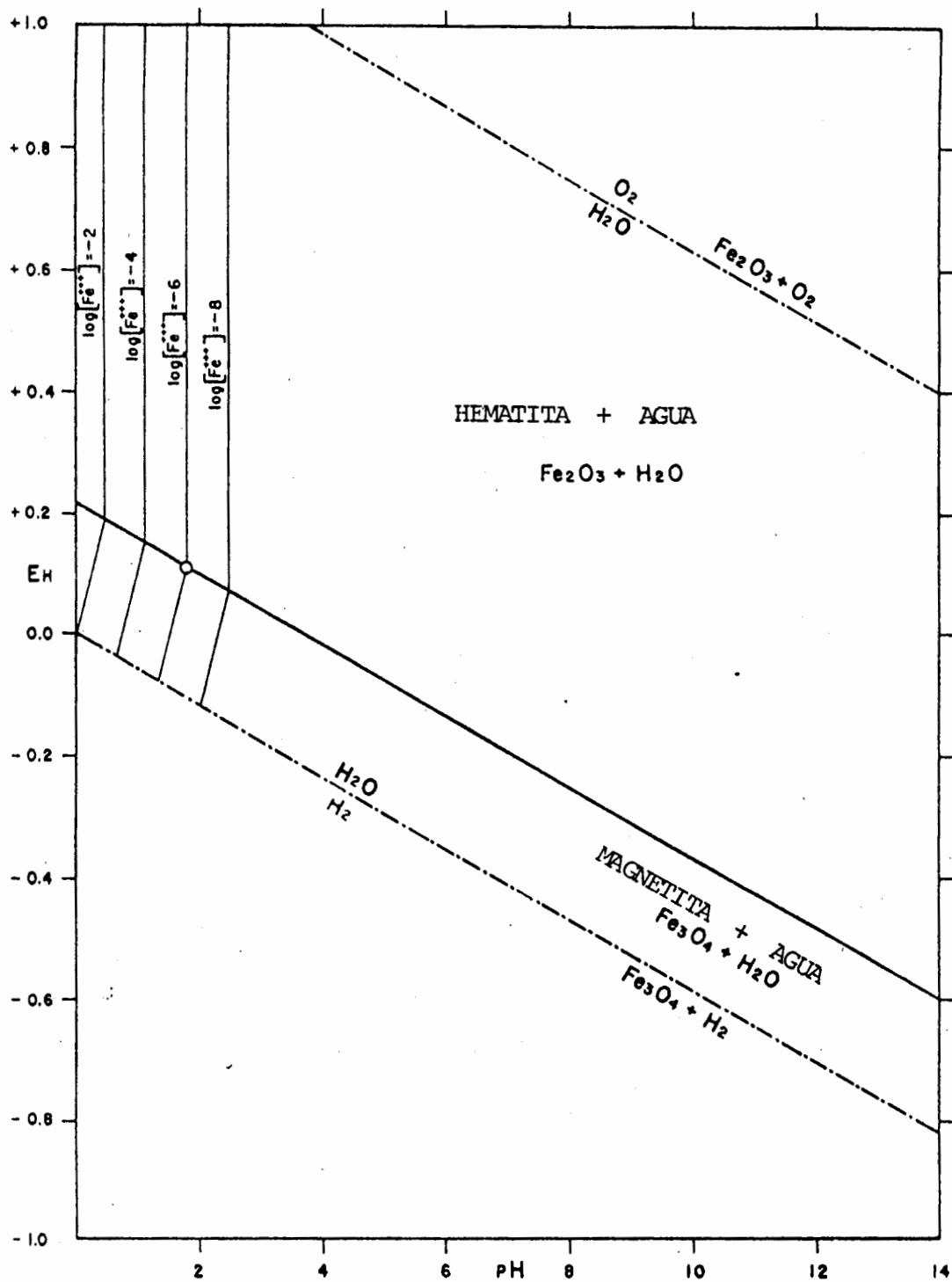


FIGURA 4.5. Diagrama de estabilidad del ion férrico en equilibrio con hematita a 25°C y 1 atm de presión total. (Tomado de Garrell y Christ, 1965, p. 187).



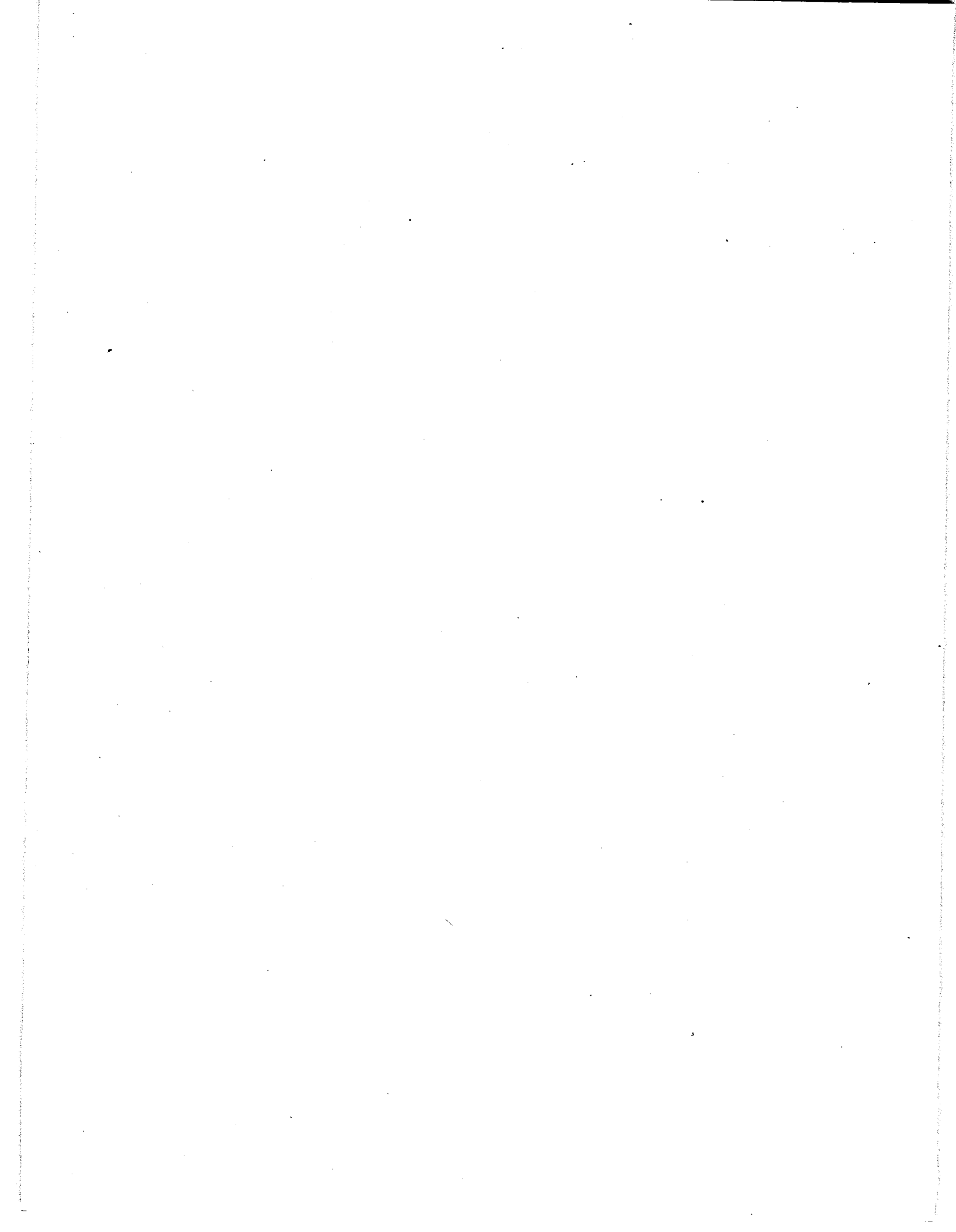
Realizando los cálculos como se ha venido haciendo, se obtiene:

$$Eh=0.337+0.177\log Fe^{3+} +0.472 pH \quad (4-35)$$

A diferencia de la hematita, en este caso el equilibrio entre el ion férrico y la magnetita depende directamente del Eh y pH. Si asignamos valores de concentraciones del ion férrico similares a los del caso anterior, junto con los valores correspondientes del pH se obtendrán los campos de estabilidad de la hematita y magnetita en equilibrio con el ion férrico. Por ejemplo, para  $Fe^{3+} = -6$ ; el pH obtenido anteriormente es 1.76. Sustituyendo estos valores en la ecuación (4-35) se obtiene

$$Eh=0.337+0.177 \cdot -6 +0.472 (1.76)= + 0.106$$

Siguiendo este cálculo para otros valores de  $Fe^{3+}$  y pH se logra el diagrama de estabilidad mostrado en la figura 4.5.



## V. COMPORTAMIENTO DE LOS ELEMENTOS TRAZA

### V.1 LOS ELEMENTOS TRAZA

En los sistemas naturales algunos componentes están presentes sólo en cantidades muy pequeñas (aproximadamente menos del 0.1%). A los elementos con este rango de concentración se les conoce como elementos traza. Debido a sus bajas concentraciones y actividades no forman fases en que ellos sean los constituyentes mayores sino que ocupan posiciones en las estructuras moleculares, acomodándose como componentes menores en las soluciones sólidas, en los fundidos o en cualquier fase fluida.

Para aclarar más el concepto de elemento traza veamos las definiciones de los elementos que ocupan otras categorías en cuanto a su concentración se refiere. Por elementos mayores y menores se designa normalmente a los elementos que constituyen o determinan las estructuras de los minerales de una roca. En general, los elementos cuya concentración es superior al 1% definen los tipos de fases sólidas; por ejemplo, la formación de circón o apatito está rígida por la presencia de algunos centésimos de por ciento de Zr o P respectivamente, considerándoseles en este caso, elementos mayores. Ahora, si la concentración es entre 1.0 y 0.1% pasarán a ser elementos menores, y si llega a ser menor al 0.1% se denominarán elementos traza. Debe notarse que un mismo elemento puede ser elemento mayor, menor o traza dependiendo del sistema que se esté estudiando; tal es el caso de Ti, Cl, F, C, e inclusive el Mg.

Otro criterio que puede seguirse en la designación de cuándo un elemento es traza o no es el de Langmuir y Hanson (1980). Ellos definen a los elementos traza como aquellos que están presentes en tan baja proporción que no afectan la estabilidad de las fases; como ejemplos: el rubidio y el estroncio. Al otro extremo se ubican los constituyentes estructurales esenciales puesto que ocupan plenamente un lugar cristalográfico dentro de una fase; el sílice y el aluminio sin ejemplos de es-

ta clase. Los elementos intermedios son los que producen la mayoría de las sustituciones en las soluciones sólidas y aunque no ocupan el mismo sitio en una fase son suficientemente abundantes para cambiar su estabilidad; por ejemplo, el  $Mg^{2+}$  y  $Fe^{2+}$  en los alivinos y el  $Ca^{2+}$  y  $Na^+$  en las plagioclasas.

Si los elementos traza están en concentraciones tan bajas, ¿cuál es el objeto de su estudio y en qué reside su importancia?

Las razones fundamentales para el estudio de estos elementos son las siguientes:

1) En sí mismos tienen su propio interés.

2) Su distribución es importante en relación con la cosmquímica y a la evolución de los cuerpos celestes, entre ellos la Tierra. Por ejemplo, la ley de Oddo y Harkins relaciona la abundancia absoluta de cada elemento con su número atómico, relación que es la base de las teorías sobre el origen de los elementos.

3) Su presencia puede tener consecuencias en el estudio de ciertos problemas de mineralogía y cristalografía. Se puede constatar que los elementos al estado de traza:

- Tienen una influencia sobre el crecimiento y tamaño de los cristales.

- Pueden determinar el color de los minerales y tener alguna influencia sobre las propiedades de luminiscencia.

- Pueden dar información sobre el medio ambiente y las condiciones de origen de los metales. Por ejemplo, la calcita que proviene de los carbonatos difiere de la calcita magmática por tener ésta altos valores de Sr, La y Ba.

4) Su distribución puede estar relacionada con la solución de problemas geológicos, entre ellos el origen de la cor

teza terrestre y los grandes ciclos geoquímicos. Algunos problemas específicos que se pueden enfocar por medio de elementos traza son:

- El proceso de diferenciación magmática
- La naturaleza isoquímica o no del metamorfismo
- La naturaleza de la matasomatosis
- El origen de los sedimentos biogénicos y los procesos de concentración de algunos metales pesados.
- La distinción entre sedimentos de origen marino y lacustre.
- El origen del petróleo
- Los procesos paleobioquímicos y muchos otros más

5) Tienen importancia en el estudio de los yacimientos minerales.

Este punto tiene una implicación económica. Muchos de los elementos traza son usados en exploración geológica para detectar mineralizaciones.

## V. 2 DISTRIBUCION DE LOS ELEMENTOS TRAZA EN LA CORTEZA TERRESTRE

La composición global de la Tierra no difiere mucho de la de los meteoritos vistos en su conjunto. Cualquiera que sea la teoría admitida sobre el origen y evolución de la Tierra, ésta tuvo que haber tenido una diferenciación primordial donde los productos fueron al principio tres líquidos correspondientes a las tres fases principales de un meteorito: líquidos mantálicos (de la composición del manto), sulfurados y silicatados. (Figura 5.1).

### *Tipos de Meteoritos Abundancia*

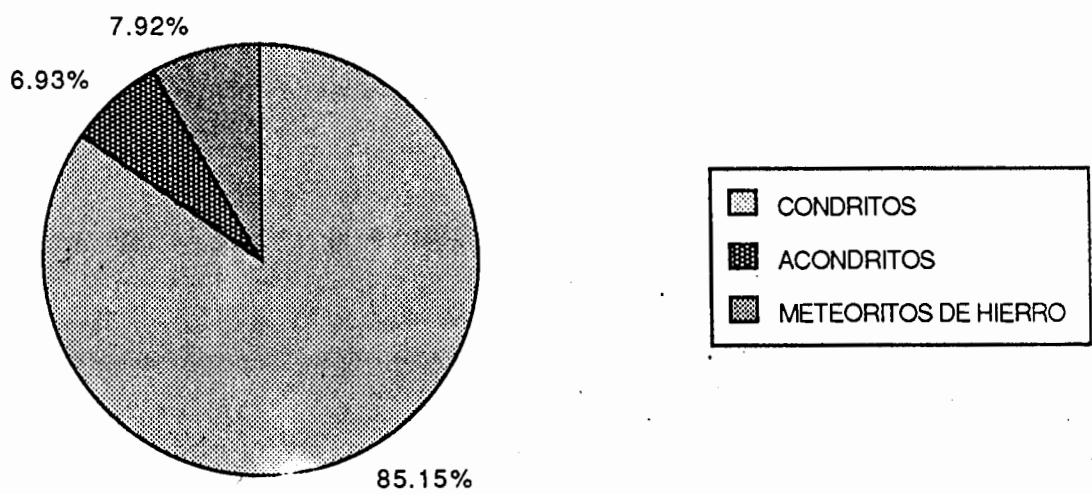


FIGURA 5.1. Principales tipos de meteoritos encontrados en la superficie terrestre.

Como ya se vio en el inciso II.2, la Tierra está conformada dentro de un esquema de ordenamiento y regularidad: el centro es una esfera envuelta en líquido compuesta de Fe y Ni, le siguen varias capas correspondientes al manto inferior, zona de transición y manto superior hasta llegar a la discontinuidad de Mohorovicik. Arriba de ésta se encuentran la litósfera, hidrósfera, biósfera y atmósfera.

Los elementos se distribuyen y se separan en función de sus propiedades electroquímicas y de sus afinidades con elementos como el oxígeno, el azufre y el estado nativo. Dentro de la corteza terrestre, la distribución de los elementos traza y menores puede observarse en la tabla 5.1, en la que se puede comparar el comportamiento de un mismo elemento en distintos medios geológicos como son: rocas ultramáficas, básicas, intermedias y ácidas, lutitas, calizas, suelos y aguas de los ríos. Esta tabla, recopilada por Taylor, contiene los promedios de abundancia de los elementos en diferentes contextos; las particularidades de distribución sobre medios geológicos precisos no están contempladas ya que sería un trabajo muy complicado a realizar. La concentración anómala de algunos de estos elementos en una porción limitada de la corteza terrestre podría constituir un yacimiento mineral.

### V.3 ELEMENTOS TRAZA EN ALGUNAS ROCAS IGNEAS

Los minerales más comunes formadores de rocas ígneas comprenden los feldespatos calco-sódicos (plagioclasas), feldespatos alcalinos, cuarzo, anfíboles, piroxenos, olivino y otros minerales silicatados. En la tabla 5.2 aparecen los diferentes porcentajes con que algunos elementos traza y menores están contenidos dentro de los principales minerales formadores de rocas ígneas. Obsérvese que la abundancia de estos elementos se encuentra sobre todo en las estructuras silicatadas. Es muy posible que en lo futuro, con un conocimiento más amplio, se

Tabla 5.1 Promedio de abundancia de algunos elementos menores y traza en varias rocas, suelos y aguas fluviales de la corteza terrestre. (Todos los valores están dados en ppm, excepto en las aguas de los ríos para los cuales están ppb) (Tomada de Levinson, 1980, p. 43-44).

Elemento	Corteza Terrestre	R. Ultra-máfica	Basalto	Grano-diorita	Granito	Lutita	Caliza	Suelo	Agua Río
Ag	0.07	0.06	0.1	0.07	0.04	0.05	1	0.1	0.3
As	1.8	1	2	2	1.5	15	25	1.50	2
Au	0.004	0.005	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	-	0.002
B	10	5	5	20	15	100	10	2-100	10
Ba	425	2	250	500	600	700	100	100-3000	10
Be	2.8	-	0.5	2	5	3	1	6	-
Bi	0.17	0.02	0.15	-	0.1	0.18	-	-	-
Br	2.5	1	3.6	-	2.9	4	6.2	-	20
Cd	0.2	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	1	-
Ce	60	8	35	40	46	50	10	-	0.06
Cl	130	85	60	-	165	180	150	-	7800
Co	25	150	50	10	1	20	4	1.40	0.2
Cr	100	2000	200	20	4	100	10	5.1000	1
Cs	3	-	1	2	5	5	-	6	0.02
Cu	55	10	100	30	10	50	15	2.100	7
Dy	3	0.59	3	3.2	0.5	5	0.4	1	0.05
Er	2.8	0.36	1.69	4.8	0.2	2	0.5	1	0.05
Eu	1.2	0.16	1.27	1.2	-	1	-	-	0.07
F	625	100	400	-	735	740	330	-	100
Ga	15	1	12	18	18	20	0.06	15	0.09
Gd	5.4	0.65	4.7	7.4	2	6	0.6	-	0.04
Ge	1.5	1	1.5	1	1.5	1.5	1.1	1	1
Hf	3	0.5	2	2	4	3	0.5	-	-
Hg	0.08	-	0.08	0.08	0.08	0.5	0.05	0.03	0.007
Ho	1.2	0.14	0.64	1.6	1.07	1	0.1	-	0.01
I	0.5	0.5	0.5	-	0.5	2.2	1.2	-	7
In	0.1	0.01	0.1	0.1	0.1	0.1	0.02	-	-
Ir	0.0004	-	-	-	-	-	-	-	-
La	30	3.3	10.5	36	25	20	6	-	0.2
Li	20	-	10	25	30	60	20	5-200	3
Lu	0.50	0.064	0.20	-	0.01	0.5	-	-	0.008
Mn	950	1300	2200	1200	500	850	1100	850	7
Mo	1.5	0.3	1	1	2	3	1	2	1
Nb	20	15	20	20	20	20	-	-	-
Ni	75	2000	150	20	0.5	70	12	5-500	0.3
Os	0.0004	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	12.5	0.1	5	15	20	20	8	2-200	3
Pd	0.004	0.02	0.02	-	0.002	-	-	-	-
Pr	8.2	1.02	3.9	8.5	4.6	6	1	-	0.03
Pt	0.002	0.02	0.02	-	0.008	-	-	-	-
Rb	90	-	30	120	150	140	5	20-500	1
Re	0.0005	-	0.0005	-	0.0005	-	-	-	-
Rh	0.0004	-	-	-	-	-	-	-	-
Ru	0.0004	-	-	-	-	-	-	-	-
Sb	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	1	-	5	1
Sc	16	10	38	10	5	15	5	-	0.004
Se	0.05	-	0.05	-	0.05	0.6	0.08	0.2	0.2
Sm	6	0.57	4.2	6.8	3	6	0.8	-	0.03
Sn	2	0.05	1	2	3	4	4	10	-
Sr	375	1	465	450	285	300	500	50-1000	50
Ta	2	1	0.5	2	3.5	2	1	1	1
Tb	0.9	0.088	0.63	1.3	0.05	1	-	-	0.008
Te	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	-	-	-
Th	10	0.003	2.2	10	17	12	2	13	0.1
Ti	5700	3000	9000	8000	2300	4600	400	5000	3
Tl	0.45	0.05	0.1	0.5	0.75	0.3	-	0.1	-
Tm	0.48	0.053	0.21	0.5	-	0.2	0.1	-	0.009
U	2.7	0.001	0.6	3	4.8	4	2	1	0.4
V	135	50	250	100	20	130	15	20-500	0.9
W	1.5	0.5	1	2	2	2	0.5	-	0.03
Y	30	-	25	30	40	25	15	-	0.7
Yb	3	0.043	1.11	3.6	0.06	3	0.1	-	0.05
Zn	70	50	100	60	40	100	25	10-300	20
Zr	165	50	150	140	180	160	20	300	-



Tabla 5.2 Elementos que se encuentran en pequeñas cantidades dentro de los minerales más comunes formadores de rocas. Se indica además, la estabilidad relativa de dichos minerales. (Tomada de Levinson, 1980, p. 46).

Mineral	X%	0.X%	0.0X%	0.00X% o menos	Estabilidad Relativa
Olivino	-	Ni, Mn	Ca, Al, Cr, Ti, P, Co	Zn, V, Cu, Sc	
Anfíbol	-	Ti, Fe, K, Mn, Cl, Rb	Zn, Cr, V, Sr, Ni	Ba, Cu, P, Co, Ga, Pb, Li, B	Fácilmente intemperizables
Piroxeno	-	Ti, Na, Mn K	Cr, V, Ni, Cl, Sr	P, Cu, Co, Zn, Li, Rb, Ba	
Biotita	Ti, F	Ca, Na, Ba, Mn, Rb	Cl, Zn, V, Cr, Ni	Cu, Sn, Sr, Co, P, Pb, Ga	
Plagioclasa	K	Sr	Ba, Rb, Ni, Mn	P, Ga, V, Zn Ni, Pb, Cu, Li	
Epidota	Tierras Raras (TR)	Mn, Ti	Th, Sn	V, Nb, Zn Be, U	
Esfena	-	TR, Nb, Sn, Sr	Mn, Ta, V, Cr	Ba	Moderadamente estables
Apatito	-	Sr, TR, Mn	U, Pb	As, Cr, V	
Granate	Mn, Cr	Ti, TR	Ga	-	
Feldespato K	Na	Ca, Ba, Sr	Rb, T	Pb, Ga, V, Zn Ni, Cu, Li	
Muscovita	-	Ti, Na, Fe, Ba, Rb, Li	Cr, Mn, V Cs, Ga	Zn, Sn, Cu, B, Nb	

pueda determinar la fuente probable de muchos yacimientos minerales puesto que los elementos, originalmente trazas, pueden lixiviarse de las rocas y reconcentrarse dentro de un ambiente geológico apropiado. Otro aspecto importante es que durante la diferenciación magmática los diferentes elementos traza tienden a asociarse a los mayores, quienes son los que determinan los diferentes tipos de rocas, por lo cual es lógico pensar que el control de distribución selectiva de los traza (desde el punto de vista de abundancia) esté en función de la composición de los magmas; además de las características ya señaladas: afinidad química, radio iónico y valencia.

En un estudio de elementos traza contenidos en los minerales de un gabro de hiperstena y olivino (tabla 5.3) se constata que la repartición de estos elementos debe seguir leyes específicas que dependen de las propiedades de los minerales y los elementos. Esta conclusión se deriva del valor diferente en cada minera; por ejemplo, el níquel se encuentra en mayor cantidad en el olivino (325 ppm), un poco menos en la hiperstena (140ppm) y prácticamente ausente en la plagioclasa (2 ppm). Con base en lo anterior se puede afirmar que la distribución de un elemento traza no es casual y que existen tendencias a acumularse dentro de ciertos minerales. Para nuestro caso se distribuyen de la siguiente manera:

Plagioclasas:	Ga, Sr, Ba
Hiperstena:	Cr, U, Sc, Zr, Mn, (Ni), (Co)
Olivino:	Mo, Ni, Co, (Mu)

NOTA: Los elementos entre paréntesis se concentran en mayor proporción en otros minerales.

Considérese ahora un roca básica-intermedia: norita de cuarzo y biotita cuyos valores se muestran en la tabla 5.4. Siguiendo los lineamientos del ejemplo anterior pueden observarse algunas tendencias de concentración de los elementos traza en ciertos minerales:

Tabla 5.3 Elementos traza (ppm) contenidos en minerales de un gabro de hiperstena y olivino (Tomada de Wager y Mitchell, 1951).

Elemento Traza	Plagioclasa 48%	Hiperstena 29%	Olivino 22%	$\Sigma$	Total de la roca
Ga	50	3	3	26	23
Cr	*	350	*	101	175
V	*	250	*	72	225
Mo	*	3	10	3	*
Li	3	2	3	2	2
Ni	*	140	325	112	135
Cu	35	35	20	31	86
Sc	*	30	*	9	20
Zr	*	20	*	6	35
Mn	20	2100	1700	993	700
Sr	1000	*	10	482	700
Ba	65	7	7	35	25

Notas:

1. (\*): Inferior al límite de sensibilidad del método analítico utilizado.
2. (-): Dato no conocido
3.  $\Sigma$  : Sumatoria ponderada por ejemplo, para el galio se calcula  $50 (0.48) + 3 (0.29) + 3 (0.22) = 26$
4. La columna de total de la roca representa el contenido del elemento en cuestión determinado en roca total.

Tabla 5.4 Elementos traza (ppm) contenidos en los minerales de una norita de cuarzo y biotita. (Tomada de Sen, Nockolds y Allen, 1959).

Elemento Traza	Plagioclasa y Cuarzo 62%	Hiperstena 9%	Augita 8%	Biotita 16%	Magnetita 0.5%	Jimenita 1.5%	$\Sigma$	Total Roca
Ga	20	8	4	15	95	40	17	30
Cr	*	140	500	110	3000	250	89	75
V	*	170	480	400	6000	900	161	150
Mo	*	3	*	*	30	*	Tr	*
Li	3	10	20	80	-	-	17	20
Ni	*	40	55	70	200	20	21	30
Co	*	65	60	50	70	*	20	20
Sc	*	60	120	15	*	*	20	25
Zr	50	*	65	35	*	*	43	75
Y	*	25	70	*	*	*	8	20
Sr	750	*	*	*	-	-	466	275
Ba	110	*	*	1600	-	-	325	300
Rb	*	*	*	1100	-	-	176	100

Nota: Veanse tabla 5.3

Plagioclasa y cuarzo: Sr, (Ba), (Ga), (Zr)  
 Hiperstena: (Ga), (Cr), (V), (Li), (Ni), (Co), (Sc), (Y)  
 Augita: Sc, Zr, Y, (Cr), (V), (Li), (Ni), (Co)  
 Biotita: Li, Ba, Rb, (Ga), (Cr), (V), (Ni), (Co), (Sc), (Zr)  
 Magnetita: Ga, Cr, V, Mo, Ni, Co  
 Ilmenita: (Ga), (Cr), (V), (Ni)

Un último ejemplo escogido entre las rocas ígneas es una tonalita-granodiorita cuyo análisis de elementos traza se muestra en la tabla 5.5. Se constan las siguientes distribuciones:

Plagioclasa y cuarzo: Sr, (Ga), (Zr), Ba)  
 Feldespato potásico: Ba, (Ga), Sr), (Rb)  
 Hornblenda: Sc, Zr, Y, La, (Ga), (Cr), (V), (Ni), (Co), (Ba)  
 Biotita: Li, Ba, Rb, (Ga), (Cr), (V), (Ni), (Co), (Sc), (Zr)  
 Magnetita: Ga, Cr, V, Mo, Ni, Co

#### V.4 ELEMENTOS TRAZA EN ALGUNAS ROCAS METAMORFICAS

En un programa de investigación sobre unos gneises de granate y biotita, Engel, obtuvo los resultados que se muestran en la tabla 5.6. Las tendencias que pueden observarse son como sigue:

Feldespato potásico: Pb, Sr, (Ga), (Ti)  
 Biotita: Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Mn, Nb, Ti, V, (Sc), (Sr), (Y), (Yb), (Zr)  
 Granate: Y, Yb, Zn, Zr, (Co), (Cr), (Cu), (Ni), (Ti), (V)

El segundo ejemplo de metamorfismo es un skarn cuyos resultados se muestran en la tabla 5.7. Se observa que cada mineral contiene un grupo de elementos más o menos distintos:

Escapotita: Be, Ga, Li, Cu, Pb, Ba, Rb, (B), (Ti), (Mn), (Sr)  
 Diópsida: B, Cr, Ti, Ni, Co, Cu, V, Zr, Mn, Sc, Y, (Be), (Ga), (Li),  
 (Sr), (Rb)  
 Calcita: Sr, (B), (Ti), (Mn), (Pb), (Ba)

Tabla 5.5 Elementos traza (ppm) contenidos en los minerales de una tonalita-granodiorita. (Tomada de Sen, Nockolds y Allen, 1959).

Elemento Traza	Plagioclasas y Cuarzo 76%	Feldespatos K 14%	Hornblenda 2%	Biotita	Magnetita	$\Sigma$	Roca Total
Ga	15	10	15	25	120	17	20
Cr	*	*	85	80	1250	19	15
V	tr	*	190	295	2500	50	75
Mo	*	*	*	*	25	tr	*
Li	3	2	5	175	-	15	15
Ni	*	*	15	22	25	2	5
Co	*	*	30	35	40	4	10
Sc	*	*	150	7	*	4	tr
Zr	20	*	100	40	*	20	150
Y	*	*	300	*	*	6	30
La	*	*	90	*	*	2	*
Sr	250	200	*	*	-	218	250
Ba	100	2500	10	2500	-	601	700
Rb	*	600	tr	1100	-	161	250

Nota: Véanse notas de la Tabla 5.3.

Tabla 5.6 Elementos traza (ppm) contenidos en los minerales de un gneis de granate y biotita. (Tomada de Engel y Engel, 1958, 1960).

Elemento Traza	Feldespato Potásico 11%	Biotita 22%	Granate 0.2%	Total Roca
B	tr	*	*	12
Ba	*	1000	3	700
Co	*	35	25	10
Cr	*	150	45	15
Cu	Tr	40	25	7
Ga	5	40	*	13
La	*	*	*	70
Mn	30	1500	*	320
Nb	*	20	*	*
Ni	*	40	35	7
Pb	41	*	*	7
Sc	*	60	550	15
Sr	1300	15	*	700
Ti	90	(4% TiO <sub>2</sub> )	120	3400
V	*	300	30	55
Y	*	20	1100	57
Yb	*	5	300	3
Zn	*	*	200	*
Zr	*	30	160	200

Nota: Véase notas de la Tabla 5.3

Tabla 5.7 Elementos traza (ppm) contenidos en los minerales de un skarn.

Elemento Traza	Escapolita	Diópsida	Calcita
B	39	89	48
Be	29	9	*
Ga	52	19	*
Cr	*	15	*
Ti	11	260	23
Li	185	110	-
Ni	*	12	*
Co	*	8	*
Cu	4	4	-
V	*	16	*
Zr	*	43	*
Mn	43	1500	1200
Sc	*	3	-
Y	*	23	-
Sr	950	36	1100
Pb	33	tr	18
Ba	64	tr	16
Rb	24	5	-

Nota: Véanse notas Tabla 5.3



En los casos estudiados se puede apreciar la cantidad y abundancia de elementos traza en minerales formadores de roca. Para explicar las acumulaciones de ciertos elementos en cada mineral hay que tomar en cuenta todas las hipótesis. Una de ellas es el efecto del radio iónico de los elementos en los procesos de sustitución y reemplazamiento. Por ejemplo, la plagioclasa acepta fácilmente al Sr y Ga pero rechaza al Ni y Cr puesto que los radios iónicos del  $\text{Ca}^{2+}$  (ion original de la plagioclasa) y del  $\text{Sr}^{2+}$  tienen valores cercanos ( $\text{Ca}^{2+} = 0.99 \text{ \AA}$  y  $\text{Sr}^{2+} = 1.12 \text{ \AA}$ ). Algo semejante ocurre entre  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Ga}^{3+}$  en donde sus radios iónicos son  $0.51$  y  $0.62 \text{ \AA}$  respectivamente.

#### V.5. LA LEY DE HENRY Y SU APLICACION

Recordemos el concepto de solución como aquella mezcla homogénea de dos o más sustancias en un sola fase. Puesto que son mezclas, las soluciones tienen propiedades que dependen de las propiedades y de las cantidades relativas de cada uno de los constitutivos presentes. Una de las soluciones que presentan un comportamiento especial es el caso de soluciones diluidas en las que pueden actuar como solutos gases o sólidos.

Para aquellas soluciones, particularmente cuando un componente es un sólido o un gas que está presente en cantidades relativamente pequeñas es conveniente designar a este componente como soluto y referir sus propiedades termodinámicas a un estado estándar.

La solubilidad de un gas en un líquido depende de la temperatura, la presión y de las propiedades específicas del soluto y el solvente. Esta dependencia puede observarse en el hecho de que gases diferentes se disuelvan en diversa medida en un mismo solvente o que un mismo gas tenga distintas solubilidades en distintos medios.

Se ha observado, en forma general, que en las curvas que representan el fenómeno de presión de vapor de un soluto en una so-

lución diluida la presión de vapor (presión parcial) es proporcional a la fracción molar del soluto. Para estas soluciones puede escribirse:

$$P_i = Kx_i \quad \text{ó} \quad P_i = K' m_i \quad (5-1)$$

donde  $x_i$  y  $m_i$  son la fracción molar o la concentración molal del soluto  $i$  respectivamente.  $K$  y  $K'$  son constantes de proporcionalidad. A las relaciones anteriores se les conoce como Ley de Henry. Esta ley estipula que "a temperatura constante, el peso de un gas disuelto en una cantidad definida de un solvente dado es directamente proporcional a la presión del soluto". Cuando se trata de una mezcla de dos o más gases, cada uno se disuelve independientemente de acuerdo con su presión parcial.

La Ley de Henry también puede expresarse en función de la fugacidad toda vez que ésta en algunos casos puede relacionarse como presión parcial. La ecuación (5-1) se convierte entonces en

$$f_i = Kx_i ; \text{ cuando } x_i \rightarrow 0 \quad (5-2)$$

El valor de la constante de proporcionalidad  $K$  y el rango de composición de  $x_i$  sobre el cual la ley se cumple dependen de la naturaleza del soluto y el solvente y de la temperatura y presión total consideradas.

Si bien se ha notado que muchos de los componentes traza interactúan fuertemente con los demás componentes de la solución, a bajas concentraciones su comportamiento se reduce a relaciones actividad-composición. Para una solución ideal (cuando no existe cambio de entalpía de mezclado) la actividad de cada uno de los componentes está dada por la Ley de Raoult:

$$a_i = x_i \quad (5-3)$$

donde  $a_i$  es la actividad del componente  $i$ , y  $x_i$  su fracción molar.

En el caso de una solución real debe introducirse la constante K mencionada anteriormente. La ecuación (5-3) queda entonces

$$a_i = K_i x_i \quad (5-4)$$

que es otra expresión de la ley de Henry relativa a la actividad.

Conforme a la Ley de Henry, el estado termodinámico de un soluto i puede escribirse:

$$(\bar{G}_i)_2 - (\bar{G}_i)_1 = RT \ln \frac{x_2}{x_1} \quad (5-5)$$

o también

$$(\bar{G}_i)_2 - (\bar{G}_i)_1 = RT \ln \frac{m_2}{m_1} \quad (5-6)$$

Para soluciones que obedecen satisfactoriamente la Ley de Henry es conveniente escoger como estado estándar una solución cuya concentración molal sea unitaria. Esto es

$$\bar{G}_i = G_i^\circ + RT \ln m \quad (5-7)$$

donde  $\bar{G}_i$  es la energía libre molal del soluto i disuelto en una solución uno molal.

Dado que en los gases disueltos la presión parcial del soluto ( $P_i$ ) es proporcional a su concentración molar ( $x_i$ ) o molal ( $m_i$ ) y ésta a su vez puede expresarse como la actividad de la sustancia en cuestión, el estado estándar del soluto puede escribirse como:

$$\bar{G}_i = G_i^\circ + RT \ln a_i \quad (5-8)$$

Para poder comparar las ecuaciones (5-7) y (5-8) que son la expresión de un mismo estado termodinámico se hace necesaria la introducción de un nuevo parámetro: el coeficiente de activi-

dad (en base molal), definido como:

$$\mu = \frac{a_i}{m_i} \quad (5-9)$$

con lo cual la ecuación estándar se convierte en

$$\bar{G}_i = G_i^\circ + RT \ln \gamma_i m_i \quad (5-10)$$

Gráficamente las expresiones de la Ley de Henry, Ley de Raoult y el estado estándar de un solvente se ilustran en la fig. 5.2.

La Ley de Henry se aplica al estudio de la solubilidad de los gases en líquidos o de sustancias en estado iónico. Por ejemplo, en los procesos de diferenciación magmática en donde existen fases sólida, líquida y vapor, la solutibilidad de los componentes iónicos juega un papel importante en la cristalización. Claro está, debe tenerse en cuenta que la Ley sufre desviaciones en el caso de reacciones químicas y de disociación parcial y que sólo es aplicable a concentraciones en solución de las mismas especies.

En la fig. 5.3 se muestra un ejemplo de aplicación de la Ley de Henry para una solución líquida de cadmio-plomo a una temperatura de 500°C y una presión de una atmósfera. Puede observarse que la actividad del Cd a bajas concentraciones es mucho mayor que la correspondiente fracción molar. Cuando ésta última se aproxima a la unidad, la actividad también lo hace.

El coeficiente de actividad (con base en la fracción molar) pue de calcularse a partir de la relación análoga (ecuación 5-9).

$$\lambda_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (5-11)$$

De la gráfica mencionada se pueden obtener fácilmente los valores de  $a_i$  y  $x_i$  para calcular este coeficiente. Así por ejemplo, para  $x_{Cd} = 0.50$ ,  $a_{Cd} = 0.72$ ; por tanto,

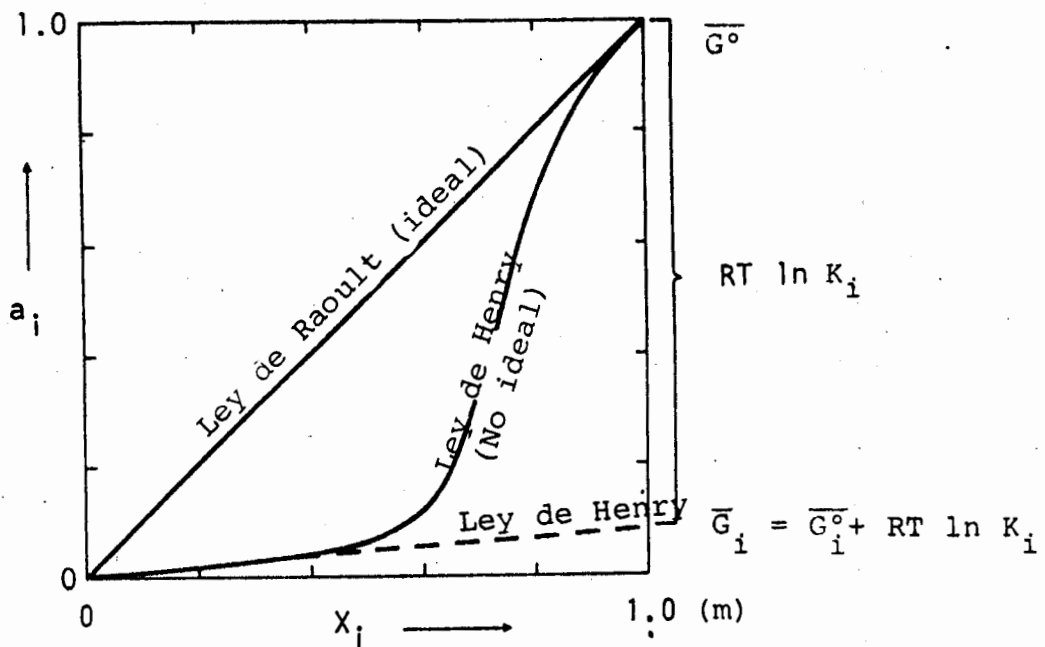


FIGURA 5.2. Relación actividad-composición para soluciones ideales y para componentes que obedecen la ley de Henry. (Tomado de Wood y Fraser, 1977, p 197).

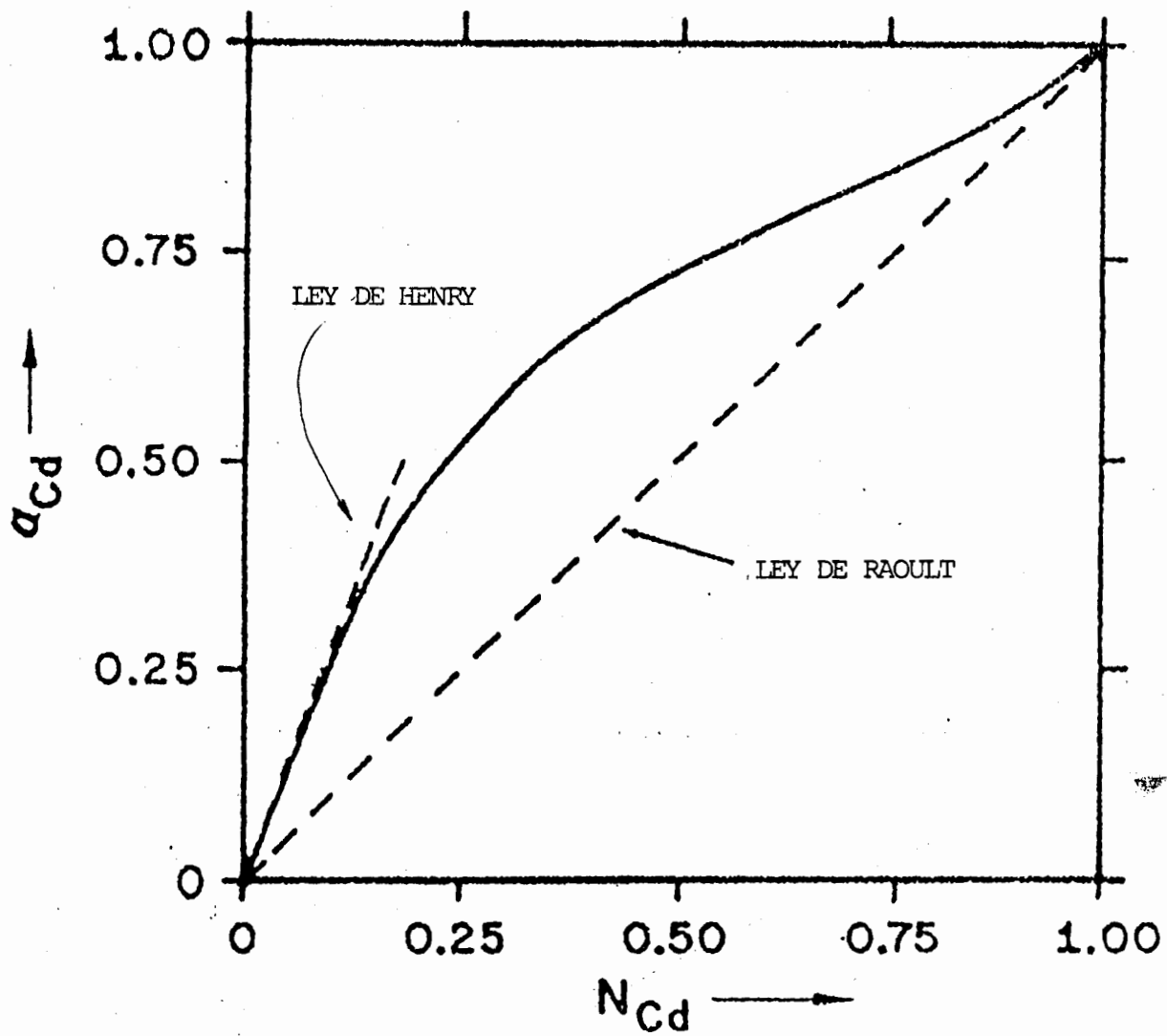


FIGURA 5.3. Aplicación de la Ley de Henry para una solución líquida de cadmio-plomo a una temperatura de 500°C y una presión de una atmósfera.

$$\lambda_{Cd} = \frac{0.72}{0.50} = 1.44$$

Si se obtiene un buen número de valores  $\lambda_{Cd}$ , podría generarse una gráfica  $\lambda_i - x_i$  como la ilustrada en la fig. 5.3. Ahora, a partir de la Ley de Henry se estableció que la actividad de un soluto puede expresarse como  $a_i = K_i x_i$ , y que cuando  $x_i \rightarrow 0$ , la constante  $K_i$  tiende al valor del  $\lambda_i$  respectivo. Es decir, que para una disolución infinitamente diluida el valor  $\lambda_i$  será el mismo de  $K_i$ . Por tanto, la línea punteada de la fig. 5.3 representa la pendiente de la línea  $K_{Cd}$ , la cual tiene un valor de 3.3. En la fig. 5.4 puede verse que  $\lambda_{Cd}$  tiene un valor de 3.3 cuando  $x_{Cd} = 0$ .

#### V.6 LEY DE DISTRIBUCION DE NERNST

Las relaciones sencillas  $a_i - x_i$  válidas en la Ley de Henry también pueden ser utilizadas para describir la distribución de los elementos en diferentes fases. Como sinónimos de la palabra distribución pueden incluirse partición y concentración.

El trabajo más antiguo sobre la partición o distribución de un componente entre dos distintas fases data de 1981, cuando Roozen boom publicó un diagrama rectangular que muestra la concentración de un elemento en cada una de las dos fases coexistentes. En el ejemplo del caso precedente, sobre la actividad y concentración del Cd en un fundido de plomo, se vislumbra también el concepto de distribución. Si además del Pb se tuviera otro componente adicional como el Zn, el cadmio contenido en una muestra formada por estos dos componentes mostraría una concentración distinta para cada uno. Esta distribución puede cuatificar se y manejarse como una relación de concentración del elemento en cada una de las fases, en este caso, en la galena (Pbs) y en la esfalerita (ZnS), conocida como coeficiente de distribución o coeficiente de partición.

Un cálculo sencillo del coeficiente de distribución es el siguiente: Considérese un sistema formado por Pbs y ZnS en el que

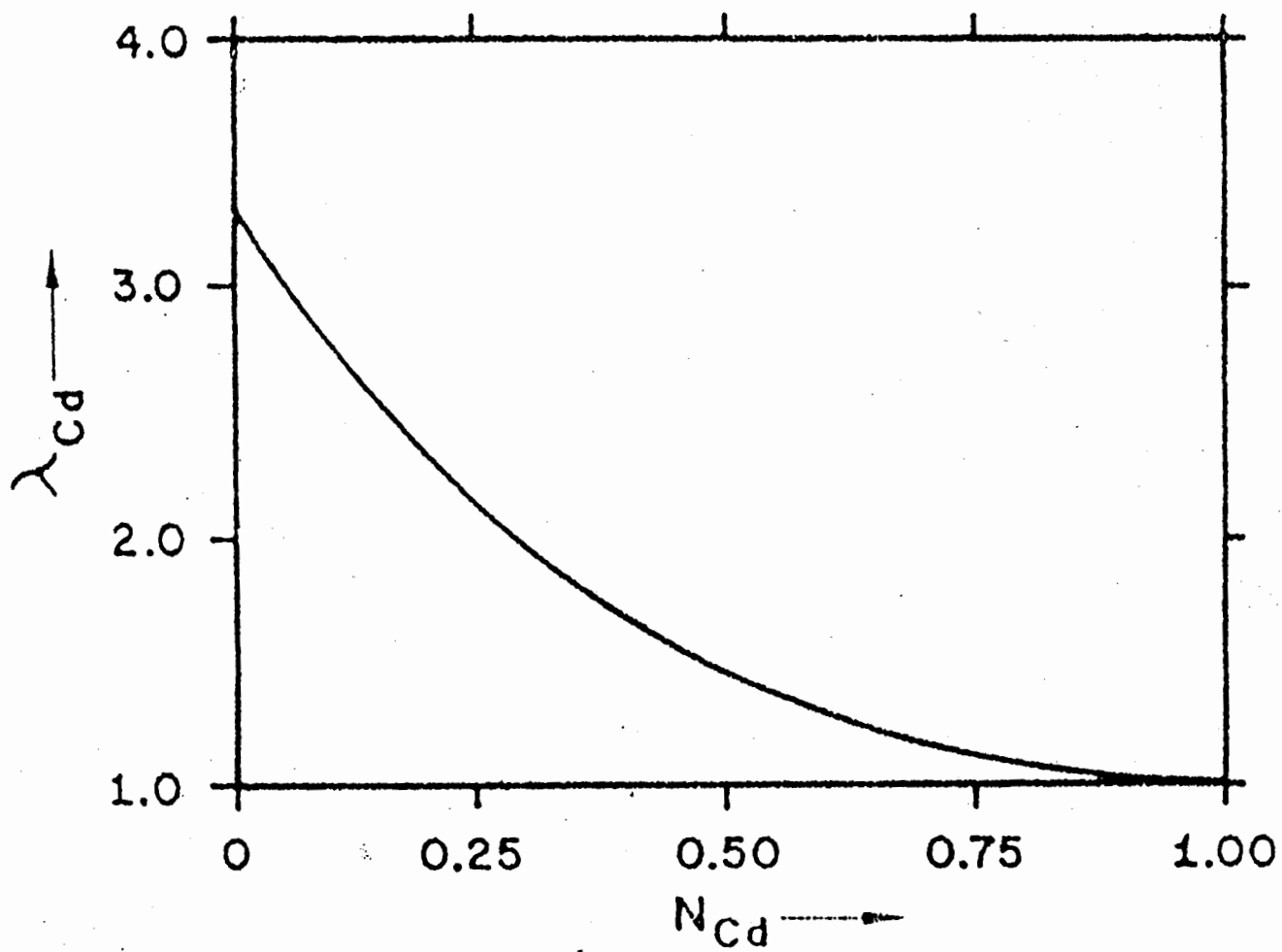


FIGURA 5.4. Gráfica coeficiente de actividad ( $\lambda$ ) versus fracción molar del cadmio ( $X_{Cd}$ ) para una solución líquida de Cd-Pb a una temperatura de 500°C y 1 atm de presión.



el Cd es un componente al estado de traza común para los otros dos. Puede establecerse que

$$(X_{\text{Cd}})_1 = \frac{X_{\text{Cd}}}{X_{\text{Cd}} + X_{\text{Pbs}}}; \quad (X_{\text{Cd}})_2 = \frac{X_{\text{Cd}}}{X_{\text{Cd}} + X_{\text{ZnS}}}$$

Como Cd es común para las dos fases, su estado estándar en el equilibrio debe ser idéntico para ambas fases. Así, la ecuación (5-8) puede escribirse como

$$\bar{G}_{\text{Cd}}^{\circ} = G_{\text{Cd}}^{\text{Pbs}} + RT \ln a_1 \quad \text{y} \quad \bar{G}_{\text{Cd}}^{\circ} = G_{\text{Cd}}^{\text{ZnS}} + RT \ln a_2$$

dado que  $G_{\text{Cd}}^{\circ}$  es constante para una temperatura y una presión dadas se pueden igualar estas ecuaciones que

$$\frac{a_1}{a_2} = K_{\text{Cd}} \quad (5-12)$$

$$\text{por tanto, } \ln = k_{\text{Cd}} = G_{\text{Cd}}^{\text{Pbs}} - G_{\text{Cd}}^{\text{ZnS}} \quad (5-13)$$

Dado que la actividad de una sustancia es la concentración termodinámica de ésta, la ecuación (5-12) pasa fácilmente a

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{(X_{\text{Cd}})_1}{(X_{\text{Cd}})_2} = K_{\text{Cd}}$$

En general, la relación

$$\frac{X_1}{X_2} = K_D \quad (5-14)$$

Se conoce como Ley de distribución de Nernst en la cual el coeficiente  $K_D$  es una constante para una presión y temperatura dadas. Esta ley controla la partición o distribución de un soluto entre dos solventes inmiscibles. Puede decirse entonces, que bajo condiciones específicas la relación de las fracciones molares de un soluto entre dos solventes debe ser constante, siem-

pre que la solución sea perfecta.

Walter Nernst (1891) hizo notar que la Ley de distribución es válida solo cuando en el soluto no ocurren cambios tales como disociación o asociación. Si un soluto se disocia en iones o moléculas más simples o si se asocia en moléculas más complejas no se aplicará la ley a las concentraciones totales de las dos fases sino únicamente a las concentraciones de la especie particular que es común a ambas. Además, puesto que el componente mayor de muchas de las soluciones acuosas es siempre el  $H_2O$ , los efectos causados por variaciones en la composición global sobre los coeficientes de distribución son mínimos. De esta manera, los sistemas petrológicos naturales nos proporcionan un ambiente mucho más condensado en que la probabilidad de cambios composicionales es alta y en los cuales se pueden comprobar tales efectos.

#### V.7 LEY DE LAS SOLUCIONES PARA LOS ELEMENTOS TRAZA: APLICACIONES

Considérese la cristalización de una solución que contiene varios iones de muchos minerales. Supóngase que se aplica la ley de acción de masas y que las actividades se reemplazan por valores de concentración.

Sea un mineral de composición H que cristaliza y un elemento traza E que es capaz de sustituirlo. Una nomenclatura que se puede adoptar es la siguiente:

$H_x$ : concentración de H en el mineral

$E_x$ : concentración de E en el mineral

$H_s$ : concentración de H en la solución

$E_s$ : concentración de E en la solución

La constante de equilibrio puede escribirse

$$K = \frac{(Ex) (Hs)}{(Es) (Hx)} \quad (5-15)$$

si se hace:  $\frac{(Ex)}{(Hx)} = R_x$  y  $\frac{(Es)}{(Hs)} = R_s$

la ecuación (5-15) se transforma en:

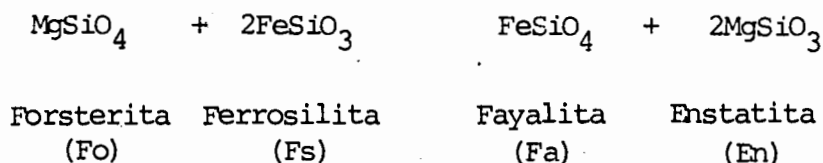
$$R_x = R_s \cdot K, \quad (5-16)$$

la cual es válida sólo para una P y T consideradas.

Esta relación es independiente de otros equilibrios en los cuales participan los mismos elementos. Por la forma de esta relación puede afirmarse que la proporción de reemplazamiento de un elemento mayor ( $R_x$ ) por un elemento traza dentro de un cristal a partir de una solución en equilibrio ( $R_s$ ) es función de factores cristaloquímicos, de la concentración de los fluidos, de la temperatura y la presión, todos ellos implícitos dentro de la constante K.

Un ejemplo bastante conocido en el que ocurren fenómenos de sustitución y formación de soluciones sólidas es el de la partición de Fe y Mg entre olivinos y piroxenos; es decir, la distribución de dos elementos entre dos fases.

El intercambio de hierro y magnesio entre una fase con estructura de olivino y otra de piroxeno se puede representar mediante la ecuación:



A una temperatura y una presión dadas, la condición de reversibilidad y por tanto de equilibrio, es que el cambio de energía-

libre sea nulo ( $\Delta G^\circ = 0$ ). La ecuación de equilibrio es:

$$(\Delta G)_P = \bar{G}_{Fa}^{01} + 2\bar{G}_{En}^{Px} - \bar{G}_{Fo}^{01} - 2\bar{G}_{Fs}^{Px} = 0 \quad (5-17)$$

La notación  $\bar{G}_{Fa}^{01}$  significa energía libre por mol del componente fayalita en la fase olivino. Es conveniente recordar que la energía libre por mol es equivalente al potencial químico  $\mu$ , razón por la cual pueden emplearse indistintamente. Así, la ecuación (5-17) puede escribirse:

$$(\Delta G)_P = \mu_{Fa}^{01} + 2\mu_{En}^{Px} - \mu_{Fo}^{01} - 2\mu_{Fs}^{Px} \quad (5-17^1)$$

El establecimiento de un equilibrio según la reacción propuesta, produce las proporciones molares siguientes:

$$\begin{aligned} X_1 & : & \text{Fo en olivino} \\ 1-X_1 & : & \text{Fa en olivino} \\ X_2 & : & \text{En en piroxeno} \\ 1-X_2 & : & \text{Fs en piroxeno} \end{aligned}$$

Según la ecuación (5-8), sustituyendo los valores de actividad por proporciones, se pueden formular las siguientes ecuaciones que expresan el estado estándar de estos componentes:

$$\begin{aligned} \mu_{Fo}^{01} & = \mu_{Fo}^\circ + RT \ln X_1 \\ \mu_{Fa}^{01} & = \mu_{Fa}^\circ + RT \ln (1-X_1) \\ \mu_{En}^{Px} & = \mu_{En}^\circ + RT \ln X_2 \\ \mu_{Fs}^{Px} & = \mu_{Fs}^\circ + RT \ln (1-X_2) \end{aligned}$$

Sustituyendo estas ecuaciones en la expresión (5-17<sup>1</sup>) se tiene

$$RT \ln \left[ \frac{(1-x_1) x_2^2}{(1-x_2)^2 x_1} \right] = \mu_{Fo}^\circ + 2\mu_{Fo}^\circ - \mu_{Fa}^\circ - 2\mu_{En}^\circ \quad (5-18)$$

Esta expresión no es otra cosa que el cambio de energía libre para una temperatura y presión dadas según se vio en la ecuación (5-17) de la cual se derivó. Ahora, si se considera que todas las fases son puras y pueden existir como fases separadas, no obstante ser una solución sólida, los cambios de energía libre por mol en el estado estándar ( $\mu_i^\circ$ ) serán nulos, con lo cual la ecuación (5-18) se convierte a:

$$-(\Delta G)_P^T = + RT \ln \frac{(1-x_1) x_2^2}{(1-x_2)^2 x_1}$$

o bien,

$$-\frac{(\Delta G)_P^T}{RT} = \ln \frac{(1-x_1) x_2^2}{(1-x_2)^2 x_1} \quad (5-19)$$

El término  $\frac{(1-x_1) x_2^2}{(1-x_2)^2 x_1}$  representa la constante de equilibrio

( $K_X$ ) de la reacción que se está tratando pero referida a fracciones molares. Por tanto, puede escribirse:

$$-\frac{(\Delta G)_P^T}{RT} = \ln K_X \quad (5-20)$$

En este momento es útil recordar una de las propiedades matemáticas del cambio de energía libre a presión constante según se vio en el capítulo III.

$$(\Delta G)_T^P = (\Delta H)_{T_0}^\circ - T(\Delta S)_{T_0}^\circ + (\Delta V)_{T_0}^\circ$$

sustituyendo el valor de  $(\Delta G)_T^P$  en (5-20) se obtiene:

$$\ln K_X = -\frac{(\Delta H)_T^\circ}{RT} + \frac{(\Delta S)_T^\circ}{R} - \frac{P(\Delta V)}{RT} ; \quad (5-21)$$

además, tratándose de un proceso a presión constante y con cambios de volumen muy pequeños, esta ecuación se simplifica a

$$\ln K_x = - \frac{(\Delta H)}{RT} + \frac{(\Delta S)}{R} \quad (5-22)$$

El cambio de entalpía ( $\Delta H$ ) de la reacción es calculable fácilmente a partir de tablas. En nuestro ejemplo tiene un valor de -2310 cal. (Sahama y Torgeson, 1949). El valor de la constante universal R es aproximadamente de 2 cal/°K y S también puede conocerse con suficiente certidumbre. La ecuación (5-22) se transforma finalmente en

$$\ln K_x \sim \frac{1155}{T} + \frac{\Delta S}{2} \quad (5-23)$$

Como puede verse, la ecuación (5-28) puede utilizarse como un geotermómetro que depende únicamente de las concentraciones molares de  $F_a$ ,  $F_o$ ,  $F_s$  y  $E_n$  reunidos en la constante  $K_x$ . También es importante hacer notar que para establecer un geotermómetro deben tenerse en cuenta aspectos estructurales y composicionales. En el presente ejemplo, el piroxeno fue considerado como  $(Mg,Fe) SiO_3$  en lugar de  $(Mg,Fe) SiO_7$ , que es la más usual para la hiperstena. La expresión obtenida muestra que para establecer un geotermómetro, la relación molar o el factor de distribución debe ser calculado a partir de un mismo número de sitios de substitución en cada mineral.

Otras consideraciones que se deben contemplar para la proposición de un geotermómetro son las siguientes:

a) La precipitación de una sal no es función solamente de productos de solubilidad de iones sino que depende también de fenómenos de sobresaturación y de los valores de  $K_x$  que dependen de las condiciones de presión.

b) La presencia de elementos traza tiene influencia en la proporción de elementos mayores a los cuales sustituyen y por ende en la constante  $K_x$ .

c) En lugar de utilizar las unidades comunes de concentración de soluciones es conveniente usar las actividades - concentración por coeficiente de actividad.

d) No siempre es posible emitir la hipótesis de que el ión de un compuesto no se altera en la solución, es común el efecto del fenómeno de hidrólisis con el cual las actividades esperadas no corresponden a la realidad.

En el capítulo XIII se verán los principios y características de otros geotermómetros de uso común en petrología, metalogénesis y geotermia.

#### V.8 ELEMENTOS GUIAS Y TRAZAS EN YACIMIENTOS MINERALES

Tomando en cuenta la movilidad de los elementos existen algunos que como el mercurio son indicadores o guías para suponer la existencia de cuerpos minerales no aflorantes.

Los elementos guías (índice ) más importantes se muestran en la tabla 5.8. En ciertos casos el elemento indicador se encuentra en la ganga o en la roca encajonante. Las razones más importantes para utilizar ciertos elementos como guías son: 1) porque son más móviles que los demás elementos con quienes coexistían originalmente; por ejemplo, el Mg y el As se utilizan como índices para el oro y 2) porque existen métodos analíticos para detectarlos ya sea en el campo o en muestras remitidas al laboratorio.

En exploraciones geoquímicas más detalladas y sobre todo en lo que se refiere a los yacimientos minerales los elementos traza y menores coexisten con minerales de interés económico. En la tabla 5.9 se muestra una recopilación de los elementos más importantes encontrados en algunos minerales de mena. Nótese que son fundamentalmente calcófilos. La importancia del análisis de estos elementos reside en razones como: 1) pueden ser indicadores de mineralización y 2) su abundancia anómala en la estructu

Tabla 5.8 Ejemplos de elementos índice utilizados en la prospección minera (Tomada de Levison, 1980, p. 54)

Elemento (s) índice	Tipo de depósito
As	Au, Ag; tipo veta
As	Au-Ag-Cu-Co-Zn; sulfuros complejos
B	W-Be-Zn-Mo-Cu-Pb; skarns
B	Sn-W-Be; vetas o greisens
Mg	Pb-Zn-Ag; sulfuros complejos
Mo	W-Sn; metamórficos de contacto
Mn	Ba-Ag; vetas y pórfidos cupríferos
Se, V, Mo	U; tipo arenisca (Roll)
Cu, Bi, As, Co, Mo, Ni	U; tipo veta
Mo, Te, Au	Pórfidos cupríferos
Pd, Cr, Cu, Ni, Co	Platino y rocas ultramáficas
Zn	Ag-Pb-Zn; sulfuros en general
Zn, Cu	Cu-Pb-Zn; sulfuros en general
Rn	U todo tipo de depósitos
SO <sub>4</sub>	Sulfuros de todo tipo

Nota: En la mayoría de los casos pueden muestrearse diversos tipos de materiales como: roca, suelo, sedimento, agua y vegetación. En ciertos casos, como en el radón, sólo son prácticos el gas de los suelos y aguas. En el caso de los sulfatos, únicamente se emplea agua.



Tabla 5.9 Resumen de algunos elementos traza y menores contenidos en galena, esfalerita, calcopirita, pirrotita y arsenopirita, dispuestos en orden decreciente de relativa frecuencia en cada mineral. Todos los valores están en ppm, excepto donde esté indicado. (Tomada de Levinson, 1980, p. 67 y 68)

Elemento	Contenido máximo	Rango más común	Número de muestras consideradas	Frecuencia relativa de ocurrencia %
<b>Galena (Pbs)</b>				
Cu	3000	10-200	51	96
Ag	3%	500-5000	233	94
Sb	3%	200-5000	224	84
Bi	5%	200-4000	327	62
Fe	5000	10-50	89	43
Mn	2000	10-50	90	41
Ni	100	10-50	40	38
Tl	1000	<10-50	148	36
Sn	1300	<10-50	338	24
As	1%	200-5000	229	22
<b>Esfalerita (ZnS)</b>				
Cd	4.4%	1000-5000	921	100
Se	900	<10	41	100
Mn	5.4%	1000-5000	652	87
Ag	1%	10-100	448	84
Cu	5%	1000-5000	297	80
Ga	3000	10-200	962	66
In	1%	10-50	938	52
Co	3000	10-100	413	49
Ge	4000	50-200	959	48
Sn	1%	100-200	585	40
Hg	1%	10-50	225	37
Ni	300	10-50	211	33
As	1%	200-500	235	25
Tl	5000	10-50	310	25
Sb	3%	10-50	197	24
Bi	1000	10-50	186	22
<b>Calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>)</b>				
Se	2100	10-50	43	100
Ag	2300	10-1000	8	100
Sn	770	10-200	10	90
In	1000	<10-100	33	60
Ni	2000	10-50	85	54
Co	2000	10-50	88	38
Mn	2%	10-50	36	17

Tabla 5.9 (CONTINUACION)

Elemento	Contenido máximo	Rango más común	Número de muestras consideradas	Frecuencia relativa de ocurrencia %
<b>Pirita (FeS<sub>2</sub>)</b>				
Se	300	10-50	115	97
Ni	2.5%	10-400	1055	89
Cu	6%	10-1%	785	87
Co	>2.5%	200-5000	1094	86
V	1000	10-50	17	83
Pb	5000	200-500	24	79
As	5%	500-1000	99	67
Ti	600	200-500	21	67
Mn	1%	10-50	927	54
Ag	200	<10	73	47
Sn	400	10-50	18	39
Zn	4.5%	1000-5000	722	36
Tl	100	40-100	17	35
Bi	100	10-50	17	35
Sb	700	100-200	35	23
<b>Pirrotita (Fe<sub>1-x</sub>S)</b>				
Cu	7000	100-200	26	100
Se	63	10-50	20	100
Ni	7.47%	50-500	244	96
Mn	3000	200-500	155	88
Ag	100	<10	20	70
Co	8500	200-500	252	65
<b>Arsenopirita (FeAsS)</b>				
Mn	3000	10-50	40	98
Co	3.36%	1000-5000	54	87
Ni	3000	200-500	54	85

NOTAS:

- 1) Basada en datos de escritos, compilados e interpretados por Fleischer (1955). Para detalles de significado, interpretación e incertidumbre en los datos, véase Fleischer (1955).
- 2) El "rango más común" (cuando el elemento está presente ha sido seleccionado arbitrariamente. En ciertos casos es de tipo restringido (ej: 10-50 ppm), mientras que en otros es muy amplio (ej: 200-5000 ppm).

ra cristalina del elemento principal puede aumentar el interés económico del yacimiento, aun encontrándose en pequeñas cantidades; tal es el caso de elementos como el Cd y Ge contenidos en la esfalerita, y la plata en la galena.

#### V.9 LEY DE RAYLEIGH

En los procesos de cristalización de rocas ígneas o en los de fusión parcial los elementos traza pueden ser fuertemente fraccionados. Este fraccionamiento puede ocasionar entonces concentraciones anómalas de elementos traza ya sea en la fase cristalina o dentro del fundido en donde se les conoce como "elementos incompatibles".

Dentro de los procesos de cristalización a partir de un fundido pueden darse tres casos extremos:

- 1.- Que se presenten continuos re-equilibrios entre los cristales y el fundido produciéndose cristales zonados (Fig. 5-5).
- 2.- Que el equilibrio sea únicamente de tipo superficial y que la difusión dentro del cristal sea mucho más lenta que en el fundido o que ocurra una continua separación de cristales. (Fig. 5-6).
- 3.- Que la difusión dentro del cristal sea más rápida que dentro del fundido (Fig. 5-7).

En la mayoría de los sistemas naturales el proceso 2 es el más común: la separación de una fase sólida de un medio fundido. Como es sabido, la formación de una sustancia nueva a partir de otra (sensiblemente homogénea: el fundido), se denomina fraccionamiento.

El proceso de fraccionamiento puede obedecer a diversas causas y su consecuencia directa es la variación química del sistema

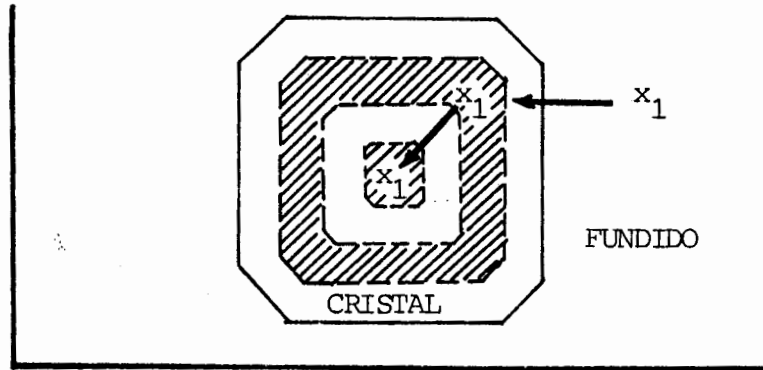


FIGURA 5.5. Producción de un cristal zonado por continuo re-equilibrio entre un componente ( $X_1$ ) del fundido y el cristal.

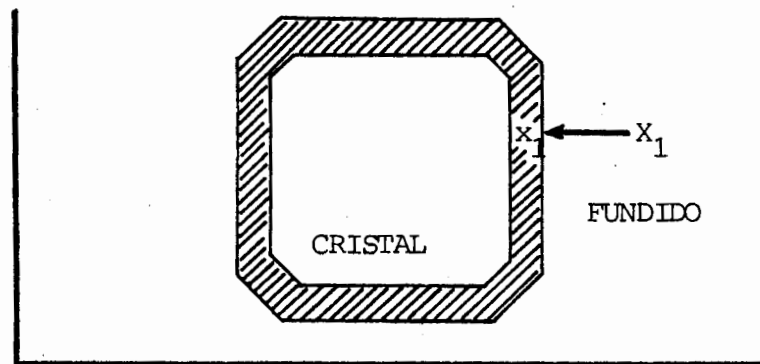


FIGURA 5.6. Re-equilibrio en el borde de un cristal por difusión muy lenta del componente  $X_1$  (del fundido) dentro del cristal.

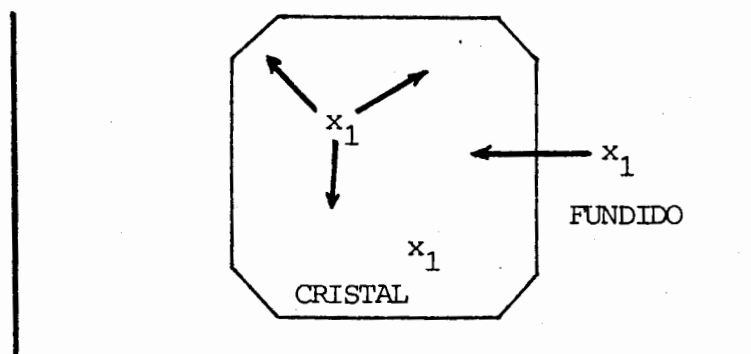


FIGURA 5.7. La difusión del componente  $X_1$  es mucho más rápida dentro del cristal que dentro del fundido'

por la separación de alguno(s) de sus componentes.

Una de las limitantes del proceso de fraccionamiento es que la difusión de algún elemento hacia el cristal no sea lo suficientemente rápida para que se mantenga el equilibrio y la continua separación de cristales. El fraccionamiento que ocurre en este caso se conoce como de tipo Rayleigh.

Consideremos un magma de composición finita que contiene un total de  $n$  moles de varios componentes incluyendo "y" moles de un componente traza (por ejemplo Ni). La fracción molar del componente traza dentro del sistema estará dada por

$$X_{\text{Traza}} = y/n \quad (5-24)$$

Cuando cristaliza un mineral que contiene al elemento traza. Cada capa de éste que se va formando tratará de conservar el equilibrio con el líquido que lo rodea ya sea por la lenta difusión del elemento hacia el cristal o que este último se separe del sistema después de un corto tiempo. En términos diferenciales, la nueva composición del sistema está dada por: (Fig. 5-8).

$$X_n = n-dn$$

$$X_y = y-dy \quad (5-25)$$

Las proporciones molares del elemento traza dentro del cristal y dentro del fundido estarán dadas por las relaciones

$$X_{\text{Tr}}^{\text{cristal}} = \frac{dy}{dn} ; X_{\text{Tr}}^{\text{Fundido}} = \frac{y-dy}{n-dn} \quad (5-26)$$

Dado que los elementos traza obedecen la ley de Henry, el cociente  $dy/dn$  puede expresarse como un coeficiente de distribución  $K_D$  relativo a la abundancia de un componente traza dentro de un fundido:

$$K_D = \frac{X_{\text{Tr}}^{\text{cristal}}}{X_{\text{Tr}}^{\text{Fundido}}} \quad (5-27)$$

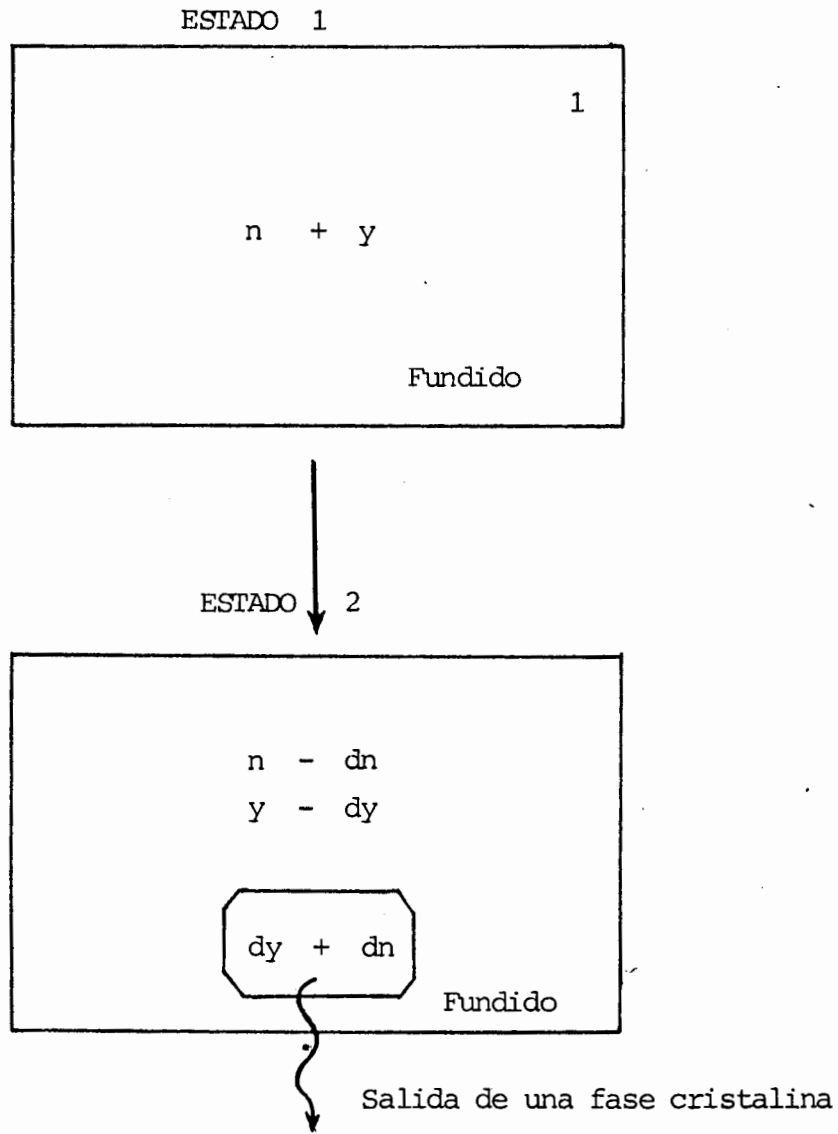


FIGURA 5.8. Cristalización de un mineral que contiene cierta cantidad ( $dy$ ) de un elemento traza, produciendo un cambio en la composición total del sistema, expresada como un cociente de distribución  $K_D$  entre el fundido y el cristal.

$$\text{por tanto } \frac{dy}{dn} = \frac{\text{cristal}}{X_{Tr}} = K_D \frac{\text{Fundido}}{X_{Tr}} \quad (5-27')$$

Por otra parte, en la ecuación (5-26), la fracción  $X_{Tr}$  <sup>Fundido</sup> se pue-

de considerar practicamente como  $y/n$  puesto que  $dy$  y  $dn$  son insignificantes en la fase fundida. Entonces,

$$\frac{\text{Fundido}}{X_{Tr}} = \frac{y}{n} \therefore y = n \cdot X_{Tr}^{\text{Fundido}} \quad (5-28)$$

Diferenciando ambos lados de la ecuación con respecto a  $n$ , se obtiene

$$\frac{dy}{dn} = n \frac{dX_{Tr}^{\text{Fundido}}}{dn} + X_{Tr}^{\text{Fundido}} \quad (5-29)$$

Igualando las expresiones de  $\frac{dy}{dn}$  para las ecuaciones (5-29) y (5-27') se tiene que

$$K_D \frac{\text{Fundido}}{X_{Tr}} = n \cdot \frac{dX_{Tr}^{\text{Fundido}}}{dn} + X_{Tr}^{\text{Fundido}} \quad (5-30)$$

Reagrupando, la ecuación (5-30) se convierte en

$$\frac{\text{Fundido}}{X_{Tr}} (K_D - 1) = \frac{n \cdot dX_{Tr}^{\text{Fundido}}}{dn}$$

o bien

$$\frac{dn}{n} (K_D - 1) = \frac{dX_{Tr}^{\text{Fundido}}}{X_{Tr}^{\text{Fundido}}}$$

Integrando con respecto a  $n$  y a  $X_{Tr}$  <sup>Fundido</sup>,

$$(K_D - 1) \ln n \Big|_{\text{Inicial}}^{\text{final}} = \ln X_{Tr}^{\text{Fundido}} \Big|_{\text{Inicial}}^{\text{Final}} \quad (5-31)$$

$$(K_D - 1) \ln \frac{n}{n_0} = \ln \frac{X_{Tr}^{Fund}}{X_{O, Tr}^{Fund}} \quad (5-32)$$

donde  $n_0$  y  $X_{O, Tr}^{Fund}$  son las cantidades iniciales de los componentes totales y trazas respectivamente.

La relación  $\frac{n}{n_0}$  representa el remanente del fundido original, una vez que se ha separado la fracción  $X_{Tr}^{Fund}$ . Al remanente del fundido original se le designa mediante la letra F, con lo cual la ecuación (5-32) queda

$$(K_D - 1) \ln F = \ln \frac{X_{Tr}^{Fund}}{X_{O, Tr}^{Fund}}$$

de donde,

$$X_{Tr}^{Fund} = X_{O, Tr}^{Fund} F^{(K_D - 1)} \quad (5-33)$$

La ecuación (5-33) es la ley de fraccionamiento Rayleigh. Según ella, conforme la cristalización avanza, la fracción molar de Tr en el fundido ( $X_{Tr}^{Fund}$ ) para cualquier tiempo se incrementará o disminuirá de acuerdo a su cantidad original ( $X_{O, Tr}^{Fund}$ ) y a la fracción remanente  $F^{(K_D - 1)}$

En la figura 5-9 se observa la variación teórica de la concentración de elementos traza durante la fusión y cristalización contra la fracción fundida remanente (F). Esta figura muestra que es imposible que se produzca un enriquecimiento mayor que el señalado por  $K_D=0$ , si es que actúa exclusivamente el proceso de fraccionamiento.

#### V.10 EJEMPLO DE APLICACION DE LA LEY DE RAYLEIGH

(Nota: antes de ver este inciso, es conveniente leer el capítulo lo referente al fraccionamiento isotópico).



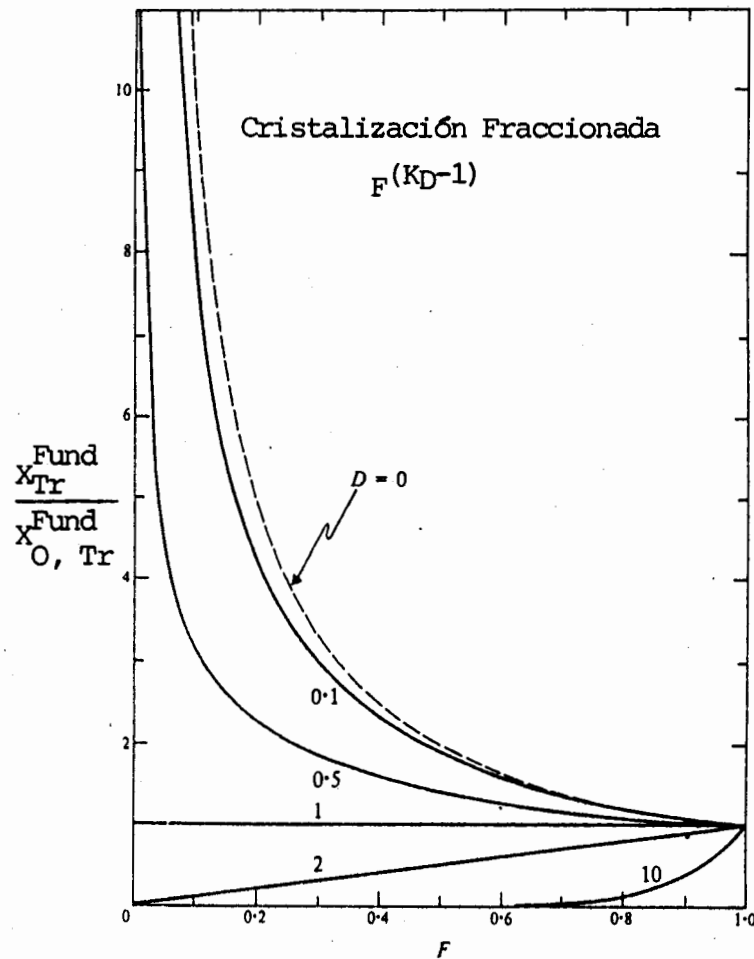


FIGURA 5.9. Variación teórica de la concentración de elementos traza durante la fusión y cristalización de un magma, versus la fracción fundida remanente ( $F$ ). (Tomado de Cox, 1979, p. 341).

Considérese una reacción de tipo isotópico en la cual los productos son aislados de los reactivos inmediatamente después de su formación. Estos productos mostrarán una tendencia característica a diferir en composición isotópica. Ejemplos de este tipo de procesos es la formación de gotas de lluvia y su progresiva eliminación de una nube o la formación de un cristal en una solución sin permitir la difusión entre el cristal y el líquido.

El efecto isotópico asociado puede calcularse por un proceso similar al fraccionamiento Rayleigh.

Designemos a "A" como la especie de mayor abundancia isotópica y "B" como el isótopo menos abundante.

Si se considera la velocidad de reacción a la que cada especie isotópica desaparece como proporcional a su concentración, esto es

$$-\frac{dA}{dt} = K_a (A) \quad (5-34)$$

$$-\frac{dB}{dt} = K_b (B) \quad (5-35)$$

Dado que las dos especies isotópicas reaccionan a velocidades ligeramente diferentes, las constantes  $K_a$  y  $K_b$  son diferentes. La relación entre estas constantes se puede designar por otra constante (factor de fraccionamiento definida como  $\alpha = K_b/K_a$ ).

Relacionando las ecuaciones (5-34) y (5-35) con el factor de fraccionamiento  $\alpha$ , se obtiene

$$\frac{-\frac{dB}{dt}}{-\frac{dA}{dt}} = \frac{K_b (B)}{K_a (A)} = \alpha \left(\frac{B}{A}\right) \quad (5-36)$$

Por tanto,

$$\frac{dB}{dA} = \alpha \frac{B}{A}$$

Reagrupando términos,

$$\frac{dB}{B} = \alpha \frac{dA}{A}$$

Integrando,

$$\int_{B_0}^B \frac{dB}{B} = \alpha \int_{A_0}^A \frac{dA}{A},$$

donde  $A_0$  y  $B_0$  son las cantidades iniciales de las dos especies isotópicas ligera y pesada respectivamente. Resolviendo la integral se obtiene

$$\ln \frac{B}{B_0} = \alpha \ln \frac{A}{A_0}$$

Aplicando la función exponencial,

$$\frac{B}{B_0} = \left( \frac{A}{A_0} \right)^\alpha \quad (5-37)$$

Dividiendo ambos términos entre  $A/A_0$  a fin de expresar la ecuación (5-37) en forma de deltas ( $\delta$ ) se obtiene

$$\frac{B/A}{B_0/A_0} = \left( \frac{A}{A_0} \right)^{\alpha-1} \quad (5-38)$$

Dado que las especie "B" son únicamente una fracción traza de la cantidad total ( $A + B$ ), la fracción de materia residual corresponde a  $A/A_0$ . A dicha fracción se le designa mediante la letra  $F$ . Por tanto la ecuación (5-38) se escribe

$$\frac{B/A}{B_0/A_0} = F^{\alpha-1}$$

Restando a ambos miembros la relación  $\frac{B_0/A_0}{B_0/A_0}$ , que es la unidad se obtiene

$$\frac{B/A}{B_0/A_0} - \frac{B_0/A_0}{B_0/A_0} = F^{\alpha-1} - \frac{B_0/A_0}{B_0/A_0}$$

Simplificando,

$$= \frac{B/A - B_0/A_0}{B_0/A_0} = F^{\alpha-1} - 1$$

El cambio por mil en la composición isotópica se expresa como

$$\delta(\text{‰}) = \left( \frac{B/A - B_0/A_0}{B_0/A_0} \right) \times 10^3$$

por tanto,

$$\delta(\text{‰}) = (F^{\alpha-1} - 1) \times 10^3 \quad (5-39)$$

Para nuestro ejemplo, durante la condensación del vapor de agua en las nubes se produce el fraccionamiento entre los isótopos del oxígeno. Al condensarse dicho vapor y caer en forma de lluvia, ésta se enriquece en  $^{18}\text{O}$  (que es el isótopo más pesado) en un orden de 9 por mil. En la fig. 5-10 se observa que el  $^{18}\text{O}$  es transportado a una razón 1.009 más rápido que el  $^{16}\text{O}$ . Es decir,

$$\alpha = \frac{K \text{ } ^{18}\text{O}}{K \text{ } ^{16}\text{O}} = 1.009$$

por tanto,

$$\delta(\text{‰}) = (F^{0.009} - 1) \times 10^3$$

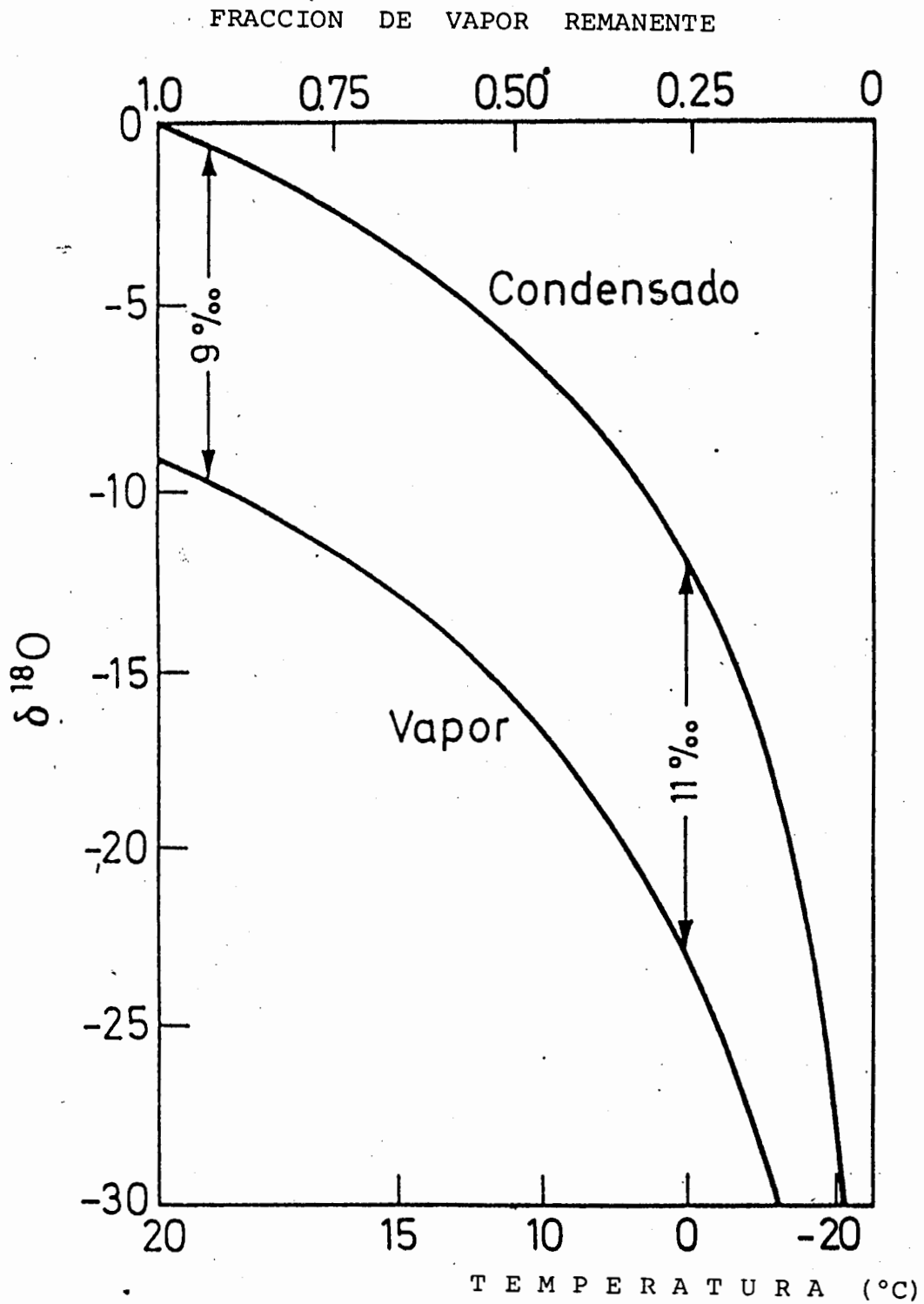


FIGURA 5.10. Fraccionamiento isotópico tipo Rayleigh durante el proceso de condensación de una nube al producirse la lluvia.

## BIBLIOGRAFIA

- Garret, A.B., Lippincott, U.T., and F.H. Verhoeck.  
Chemistry, and study of matter, Blaisdell Publishing and Co.,  
p. 277 - 283.
- Barrow, G.M. (1979) Physical chemistry, 4th. ed., Mc Graw Hill,  
832 p.
- Garrels, R.M. and Ch. L. Christ (1965). Solutions, minerals and  
equilibria. Harper & Row, N.Y. p. 29- 42.
- Wood, B.J. and D.G. Frases (1977). Elementary Thermodynamics for  
geologists. Oxford University Press, p. 195 - 198.
- Langmuir, C.H., and G.N. Hanson (1980). An evaluation of mayor  
element heterogeneity in the mantle sources of basalts: Royal  
Soc. London Philos. Trans., A. 197, 383-407.
- Ramberg, H. and De Vore, G.W. (1951). The distribution of  $Fe^{2+}$   
and  $Mg^{2+}$  in coexisting olivines and piroxenes: Journ. Geol., vol.  
5a, pp. 193-210.
- Cox, K.G. and J.D. Bell (1979). The interpretation of igneous  
rocks. Allen & Unwin, London. p. 338-345.
- Levinson, A.A. (1980). Introduction to exploration geochemistry.  
2nd ed., Applied Publusing Ltd., Wilmette, Illinois, 924 p.
- Hoefs, J. (1973). Stable isotope geochemistry, Springer-Verlag,  
Berlin, 140 p.

## VI. REGLA DE LAS FASES Y DIAGRAMAS DE FASES

### VI.1. INTRODUCCION

La vaporización, sublimación, fusión, transición de una fase sólida a otra, solubilidad de sólidos, líquidos y gases entre sí, presiones de vapor de las soluciones, reacción química entre sólidos y líquidos o gases y distribución de solutos entre fases, han sido todos estudiados con métodos adecuados a cada tipo particular de equilibrio. Estos comprenden las ecuaciones de Clapeyron y Clausius-Clapeyron, de Raoult y Henry, de las constantes de equilibrio y la de distribución. Sin embargo, es posible tratar todos los equilibrios heterogéneos desde un punto de vista unificado por medio del principio conocido como regla de las fases, con el cual el número de variables a que se encuentra sometido un equilibrio heterogéneo cualquiera, queda definido bajo ciertas condiciones experimentales definidas. Esto no quiere decir que se invalida alguno de los métodos descritos antes para el estudio cuantitativo de tales equilibrios. La regla de las fases fija simplemente el número de variables involucradas, pero las relaciones cuantitativas entre ellas deben establecerse mediante expresiones complementarias como las que se mencionaron. El significado de esta afirmación se mostrará más claro tan pronto como tratemos la naturaleza de dicha regla y su forma de utilizarla.

## VI.2 DEFINICIONES

Antes de continuar, es necesario definir y explicar con cierto detalle algunos términos que se emplean frecuentemente. Estos son: los equilibrios verdadero, metaestable e inestable, el número de componentes y el grado de libertad de un sistema.

Se alcanza un estado de equilibrio verdadero, cuando puede obtenerse en cualquier dirección. Termodinámicamente hablando, aquél se logra cuando el contenido de la energía libre del sistema se encuentra en un mínimo para el conjunto de variables dado. Así sucede, por ejemplo, con el hielo y agua a 1 atm de presión y 0°C. A esa presión la temperatura a que se encuentran en equilibrio las dos fases es la misma tanto si se alcanza por fusión parcial del hielo o por congelación parcial del agua.

Por otra parte, el agua a -5°C se obtiene por enfriamiento cuidadoso del líquido, pero no por fusión del hielo, es decir, que ahora estamos frente a un equilibrio metaestable. Este se logra sólo en una dirección y se mantiene si el sistema no se somete a una variación repentina, agitación o siembra de una fase sólida. En cuanto se introduce un cristal de hielo, la solidificación procede rápidamente, y la temperatura se eleva a 0°C.

Se dice que existe estado inestable cuando la aproximación al equilibrio es tan lenta que el sistema parece no llevar a cabo cambio alguno con el tiempo. Un ejemplo de esta situación se ofrece en la disolución del cloruro de sodio en las proximidades de la saturación. La insuficiencia del tiempo de observación puede hacer creer que se ha alcanzado el equilibrio, mientras que en realidad el proceso continúa todavía muy lentamente hacia la saturación real. Debe tenerse en cuenta que, aunque un estado de equilibrio metastable representa al menos uno de estabilidad parcial, el inestable no lleva en sí, ninguno, sino únicamente un proceso de cambio muy lento.



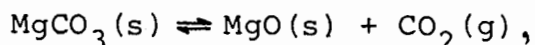
El número de componentes de un sistema es el menor número de variables independientes, en función de cuyas fórmulas se pueden escribir ecuaciones que expresan la composición de cada fase presente. La cantidad deseada aquí es el número mínimo y no importa qué constituyente particular se elige para expresar las composiciones de las diversas fases. Lo veremos más claro con los ejemplos siguientes. En el sistema "agua" las fases presentes son: hielo, agua líquida y vapor. La composición de cada fase se puede expresar en términos del constituyente único: agua, y de aquí que éste sea un sistema de un solo componente. La variable podría ser también el hidrógeno o el oxígeno, porque la especificación de uno de estos fija automáticamente el otro por medio de la fórmula  $H_2O$ . Consideraciones análogas enseñan que el número mínimo de constituyentes necesario para describir la composición de todas las fases en el sistema sulfato de sodio-agua, es dos y el sistema es de dos componentes. Las fases que pueden presentarse son  $Na_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ , soluciones de  $Na_2SO_4$  en agua, hielo y vapor de agua. La composición de cada una de ellas en función de los dos componentes sulfato de sodio y agua, queda establecida así:

$Na_2SO_4$ :	$Na_2SO_4 + 0H_2O$	Nota: ac = acuoso l = líquido s = sólido g = gas
$Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ :	$Na_2SO_4 + 7H_2O$	
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ :	$Na_2SO_4 + 10H_2O$	
$Na_2SO_4$ (ac.) :	$Na_2SO_4 + xH_2O$	
$H_2O$ (s), $H_2O$ (l), $H_2O$ (g):	$0Na_2SO_4 + H_2O$	

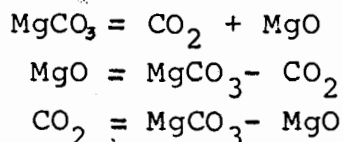
Se observará que la composición de ciertas fases queda establecida en función de sólo uno de estos constituyentes, mientras que otras necesitan un conocimiento de las cantidades presentes de ambos a fin de especificar sin ambigüedad la composición de la fase. Como en este caso dos componentes es el número mínimo con el cual se definen todas las fases, el sistema sulfato de sodio y agua es de dos componentes.

El hecho esencial que conviene recordar al decidir el número de componentes de un sistema, es que no importa qué constituyentes

particulares fueron elegidos como variables independientes, pero sí su número que debe ser mínimo. Si no es así, alguno no será independiente de los restantes. De nuevo, al escribir la composición de una fase en función de los componentes elegidos, se permite usar los coeficientes más, menos y cero, frente a cada componente. Así, en un sistema producido por la disociación del carbonato de magnesio, según la ecuación:



las composiciones de las diversas fases pueden representarse en función del carbonato y del óxido de magnesio de la manera siguiente:



Finalmente, con el nombre de grados de libertad o variancia de un sistema queremos significar el número mínimo de variables independientes (tales como la presión, temperatura, concentración) que deben especificarse a fin de definir completamente las restantes del sistema. El significado de los grados de libertad de un sistema se deduce de los ejemplos siguientes: Para especificar sin ambigüedad la densidad del agua líquida, es necesario establecer la temperatura y presión a que corresponde esta densidad; así, 0.99973 g por milímetro<sup>3</sup> a 10°C y 1 atm de presión. Una afirmación de la densidad a 10°C sin mencionar la presión, no define claramente el estado del agua, porque sobre ésta pueden existir todas las presiones de vapor posibles. En este caso por lo tanto, es necesario especificar dos variables, y esta fase cuando se encuentra presente sola en un sistema tiene dos grados de libertad, es decir es bivariante. Cuando se encuentran en equilibrio el agua líquida y el hielo, la temperatura y las densidades de las fases están determinadas sólo por la presión, si se conoce ésta quedan definidas las restantes. Por ejemplo, si conocemos que el agua y el hielo están en equili-

brío a la presión de una atmósfera, la temperatura puede ser únicamente  $0^{\circ}\text{C}$  y quedan establecidas también las densidades. Análogo razonamiento se aplica a la temperatura como variable independiente. En cada temperatura de equilibrio arbitrariamente elegida (dentro del intervalo de existencia de las dos fases) corresponde sólo una presión determinada, y así, una vez más, el sistema queda definido en función de una sola variable. Bajo estas condiciones el sistema sólo tiene un grado de libertad, es decir, es monovariante.

### VI.3 LA REGLA DE LAS FASES DE GIBBS

J. Willard Gibbs en 1876 estableció por vez primera que hay una relación fija entre el número de grados de libertad, de componentes y fases presentes. Esta relación conocida como regla de las fases, es un principio muy general, y su validez no depende de la constitución atómica o molecular en consideración. Hay que abonar en favor de Ostwald, Roozeboom, Van't Hoff y otros por mostrar cómo esta generalización es utilizable en el estudio de los problemas de equilibrio heterogéneo.

Para formular esta regla, consideremos en general a un sistema de  $C$  componentes en el que existen  $P$  fases presentes. El problema ahora está en determinar el número total de variables del sistema. Este depende de la presión y temperatura. De nuevo, a fin de definir la composición de cada fase es necesario especificar la concentración de los  $(C-1)$  constituyentes puesto que el otro restante, queda determinado por diferencia. Como hay  $P$  fases, el número total de variables de concentración será  $P(C-1)$ , que junto con la temperatura y presión constituyen un total de  $P(C-1)+2$ .

El estudiante recordará del álgebra que cuando existe una ecuación con  $n$  variables independientes, son necesarias  $n$  ecuaciones, a fin de encontrar los valores de cada variable. Análogamente, para definir las  $P(C-1)+2$  variables del sistema, debemos disponer de este número de ecuaciones. La siguiente cuestión que

se plantea es entonces: ¿Cuántas ecuaciones, que comprenden aquellas variables, es posible establecer? Para contestar esta pregunta debemos recurrir a la termodinámica. Esta nos dice que el equilibrio entre las diversas fases de un sistema es posible sólo si la energía libre molal parcial de cada constituyente de una fase es una función de la presión y temperatura, y hay (C-1) variables de la concentración, se deduce inmediatamente que la condición de equilibrio permite escribir una ecuación entre las de cada constituyente distribuido entre dos fases cualesquiera. Cuando existen P fases dispondremos de (P-1) ecuaciones para cada constituyente, y para C constituyentes habrá C(P-1) ecuaciones.

Si este número es igual al número de variables, el sistema queda completamente definido. Sin embargo, no es el caso general y el número de variables excederá al de ecuaciones en F, donde

$$\begin{aligned}
 F &= \text{Número de variables} - \text{Número de ecuaciones} \\
 &= P(C-1) + 2 - C(P-1) \\
 &= C - P + 2 \qquad (6-1)
 \end{aligned}$$

La ecuación (6-1) constituye la celebrada regla de las fases de Gibbs. F es el número de variables del sistema cuyo valor debe especificarse arbitrariamente para que el estado de éste quede caracterizado sin ambigüedad. Según esta regla, el número de grados de libertad de un sistema está determinado por la diferencia en el número de componentes y el de fases presente, esto es, por (C-P).

Al hacer esta derivación se ha supuesto que cada componente se encuentra en cada una de las fases, de no ser así, y si faltase en una de ellas, el número de variables de concentración disminuye en uno, pero a la vez lo hace también el número posible de ecuaciones, de aquí el valor (C-P), y por lo tanto F permanece sin modificación, tanto si cada constituyente se halla presente o no, en todas las fases. Esto quiere decir que en la regla de las fases es conveniente clasificar todos los sistemas de acuerdo con el número de componentes presentes.

## VI. 4 CLASIFICACION DE LOS EQUILIBRIOS SOLIDO-LIQUIDO DE DOS COMPONENTES

Cada diagrama de fases condensado se puede considerar compuesto de una combinación de cierto número de diagramas básicos, o de la combinación de los mismos, dando un diagrama completo más complejo. En cualquier caso, el significado de las relaciones de fase en un sistema es fácil de entender cuando se dispone de dos tipos de diagrama elemental.

Los sistemas de dos componentes condensados se clasifican primero según la miscibilidad de las fases líquidas, y éstas a su vez de acuerdo con la naturaleza de las fases sólidas que cristalizan desde la solución. Sobre esta base los tipos elementales son:

Clase A. Los dos componentes son completamente miscibles en el estado líquido.

Tipo I. Los componentes puros sólo cristalizan desde la solución.

Tipo II. Los dos constituyentes forman un compuesto sólido estable hasta su punto de fusión.

Tipo III. Los dos componentes forman un compuesto sólido que se descompone antes de alcanzar su punto de fusión.

Tipo IV. Los dos constituyentes son completamente miscibles en el estado sólido y por esa razón dan una serie completa de soluciones sólidas.

Tipo V. Los dos constituyentes son parcialmente misci-

bles en el estado sólido y forman soluciones sólidas estables.

Tipo VI .Los dos constituyentes forman soluciones sólidas que son estables únicamente hasta la temperatura de transición.

Clase B. Los dos componentes son parcialmente miscibles en el estado líquido.

Tipo I. Los componentes puros sólo cristalizan desde la solución.

Clase C. Los dos componentes son inmiscibles en el estado líquido.

Tipo I. Los componentes puros cristalizan sólo desde la solución.

#### 1. CLASE A: TIPO I. DIAGRAMA EUTECTICO SIMPLE

Los sistemas condensados de dos componentes que pertenecen a esta clase tienen un diagrama general cuyo aspecto se muestra en la figura 6.1. Se caracterizan por el hecho de que los constituyentes A y B son completamente miscibles en el estado líquido, y tales soluciones dan sólo fases sólidas puras A y B. En esta figura los puntos D y E son los de fusión de A y B puros respectivamente. La línea DG da las concentraciones de las soluciones saturadas con A a temperaturas comprendidas entre D y F, o los puntos de congelación de las soluciones que dan una fase sólida A. Análogamente, la línea EG da las concentraciones de las soluciones saturadas con el sólido B a temperatura comprendidas entre E y F. En G la solución es saturada en A y B, esto es, las tres fases se hallan en equilibrio. Se deduce, por lo tanto que las líneas DG y EG, representan equilibrios bifásicos monovariantes, mientras que G es un punto invariante, en el cual la temperatura F y la composición C de la solución debe permanecer constante en tanto coexistan las tres fases. La temperatura pue

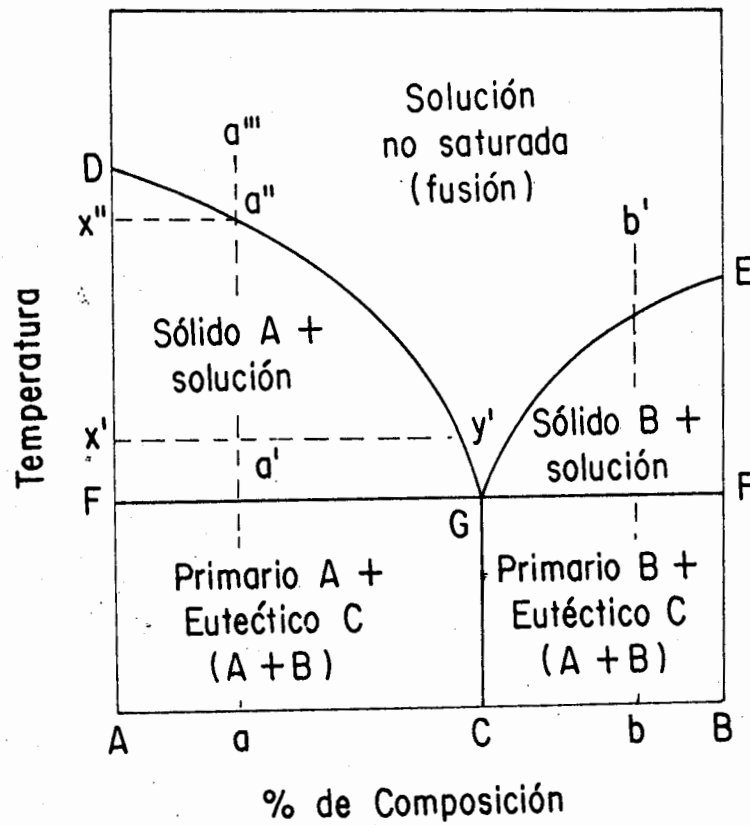


FIGURA 6.1. Diagrama eutéctico simple .

de hacerse descender debajo de F sólo cuando una de las fases ha desaparecido y por enfriamiento ulterior la solución se encuentra saturada. En otras palabras, en F la solución G debe solidificarse completamente, y es por tanto la temperatura mínima en la cual existe una fase líquida en el sistema A-B; debajo de ésta, el sistema es completamente sólido. La temperatura F es la eutéctica, y C y G son la composición y el punto eutécticos.

Encima de las líneas DG y GE se encuentra el área en la cual la solución se halla no saturada o existe el fundido. En ella sólo hay una fase presente y el sistema es divariante. A fin de definir un punto cualquiera en esta área deben especificarse tanto la temperatura como la composición. El significado de las porciones restantes del diagrama puede hacerse más claro al considerar la conducta por enfriamiento de varias mezclas de A y B. Tomemos primero una mezcla de composición global a, si se calienta hasta el punto a" se obtiene una solución no saturada. Al enfriar esta solución hasta el punto a" se obtiene x". En este punto la solución está saturada con A; o en otras palabras, a" es el punto de congelación de la solución a la temperatura x". A medida que continúa el enfriamiento sigue separándose A, y la composición de la solución saturada cambia según la línea a"-G. Así, a una temperatura tal como la x', el sólido A está en equilibrio con la solución saturada de composición y', y así sucesivamente. Puede verse, por esa razón, que para una composición global que queda en el área DFG, el sólido A está en equilibrio con diversas composiciones de la solución dada por la curva DG en cada temperatura. Sin embargo, a la temperatura F aparece otra fase sólida, B, y el sistema se vuelve invariante. Al extraer calor A y B cristalizan desde la solución saturada en relación fija, C, y la cristalización continúa hasta que la solución ha solidificado completamente. Una vez que este proceso está completo y no queda sino una mezcla sólida de A y B, el sistema se vuelve monovariante, y el enfriamiento sigue debajo de F en el área FACG de coexistencia de los dos sólidos A y B.

La inspección del área sólida FACG en el microscopio revelaría



que está constituida por cristales relativamente grandes de A que han tenido una oportunidad para crecer desde la temperatura  $x''$  a una menor de F, y hay también una mezcla íntima de cristales más finos de A y B que cristalizan en la proporción C definida a una temperatura F. Los cristales mayores de A, se llaman primarios, porque son los primeros en aparecer. El área FACG debe marcarse por esa razón como conteniendo cristales primarios de A en una mezcla de eutéctico íntima de cristales de A y B. (figura 6.2).

Análogas consideraciones aplicadas a las composiciones globales que quedan entre C y B, tal como b, por ejemplo, muestran que un área EFG del sólido B está en equilibrio con las soluciones saturadas a lo largo de EG. A la temperatura F aparece el sólido A, el sistema se hace invariante, y así permanece hasta que la solución solidifica en G. Una vez que la solidificación es completa, la mezcla pasa dentro del área FBCG donde el constituyente primario B y la mezcla eutéctica de composición global C se hallan presentes. Finalmente, enfriando una mezcla de composición C no obtendremos ningún sólido hasta llegar al punto G, en el cual aparecen simultáneamente A y B, y el sistema solidifica a temperatura constante para producir únicamente la mezcla eutéctica. En este sentido, la composición C se comporta como una sustancia pura durante la solidificación. Sin embargo, el resultado no es un solo sólido sino una mezcla de dos.

Una vez que disponemos del diagrama de fases tal como el de la figura 6.1 para un sistema binario, es posible especificar las condiciones bajo las cuales se obtienen las fases sólidas particulares y describir el comportamiento de una mezcla global dada al enfriarse. Así se puede ver que la separación de A puro tiene sólo lugar en las mezclas que quedan dentro del área DFG entre las temperaturas D y F. Análogamente, B puro se obtiene sólo en el área EFG a partir de composiciones globales que quedan entre C y B, y únicamente entre las temperaturas E y F. La proporción de sólido en la solución saturada para cada temperatura se estima desde el diagrama. Para una composición global a que

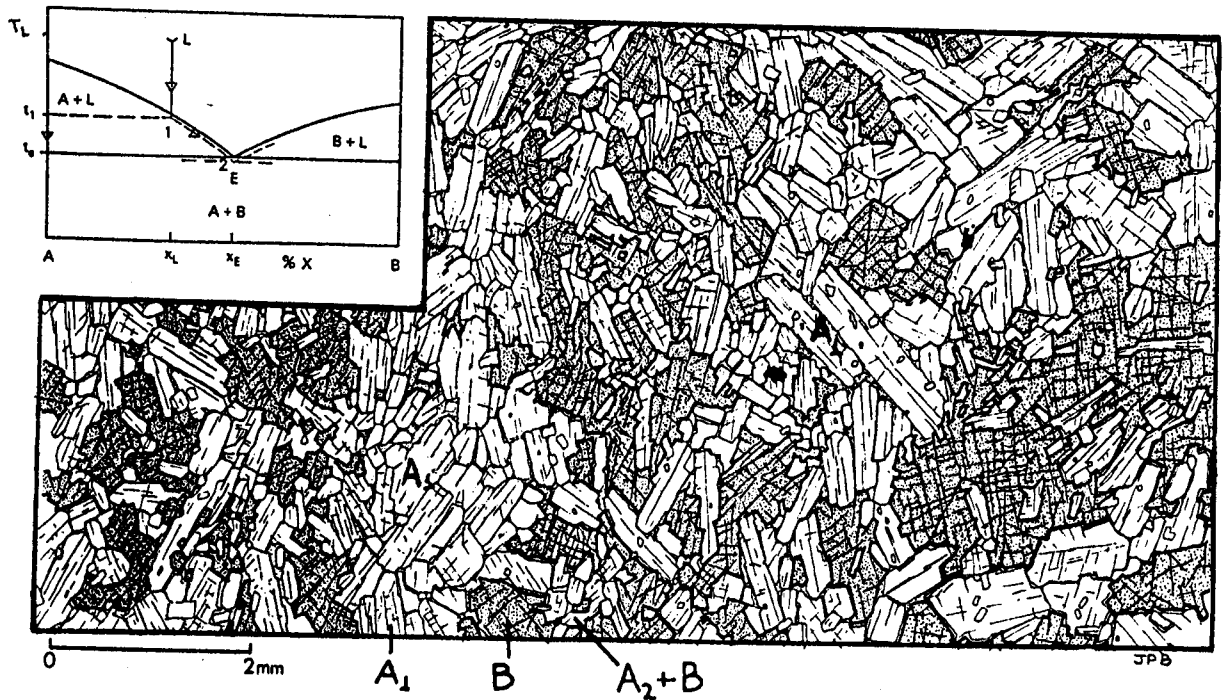


FIGURA 6.2. Cristalización de un líquido L de composición  $X_L$ , donde A corresponde a una plagioclasa y B a un clinopiroxeno. Cuando el líquido alcanza la temperatura  $t_1$  se forman por enfriamiento muy lento cristales proeutectéticos (primarios) de  $A_1$  constituidos 100% de plagioclasa. Estos cristales grandes son estables con un líquido residual que modifica progresivamente su composición (del punto 1 al punto 2) conforme desciende la temperatura. Cuando el sistema alcanza la composición  $X_E$  cristalizan simultáneamente  $A_2$  y B. Los cristales  $A_2$  (misma composición de  $A_1$ ) son más pequeños dado que el líquido se ha empobrecido en ese constituyente. La mezcla  $A_2 + B$  (mezcla eutéctica) cristalizará hasta el agotamiento de la fase líquida. La roca formada corresponde a un gabro cuya plagioclasa es anortita (cristales de A) y el clinopiroxeno, diópsida (cristales de B).

se encuentra a una temperatura  $x'$ , la distancia  $x'a'$  es una medida de la cantidad de solución saturada de composición  $y'$ , mientras que la distancia  $a'y'$  nos da la cantidad de sólido A presente en la mezcla. Por lo tanto, la relación  $x'a'/a'y'$  es también la razón en peso  $y'/A$ , si la composición se expresa en porcentaje en peso, o molar si así viene expresada la composición de A y  $y'$ . Con estas relaciones y cualquier peso global es posible calcular el rendimiento de la fase sólida que se desea para una temperatura dada.

## 2. CLASE A: TIPO II. FORMACION DE UN COMPUESTO CON PUNTO DE FUSION CONGRUENTE

Cuando reaccionan dos componentes puros para formar un compuesto estable hasta su punto de fusión, el diagrama de fases toma la forma típica mostrada en la figura 6.3 para el sistema de cloruro cuproso-cloruro férrico. Si el compuesto, en este caso  $\text{CuCl}\cdot\text{FeCl}_3$ , se considera como un componente aparte, todo el sistema puede pensarse como constituido de dos diagramas del tipo eutéctico simple, uno por  $\text{CuCl}-\text{CuCl}\cdot\text{FeCl}_3$  y el otro por....  $\text{CuCl}\cdot\text{FeCl}_3-\text{FeCl}_3$ . La discusión de los diagramas del tipo I se aplica a cada porción con el resultado mostrado en la figura 6.3.

Un compuesto tal como el  $\text{CuCl}\cdot\text{FeCl}_3$  que funde a temperatura constante para dar un líquido de igual composición que el compuesto sólido se dice que tiene un punto de fusión congruente. Compuestos de esta naturaleza aparecen también en los sistemas binarios del oro-teluro ( $\text{AuTe}_2$ ), aluminio-selenio ( $\text{Al}_2\text{Se}_3$ ) y cloruro de calcio-cloruro de potasio ( $\text{CaCl}_2-\text{KCl}$ ).

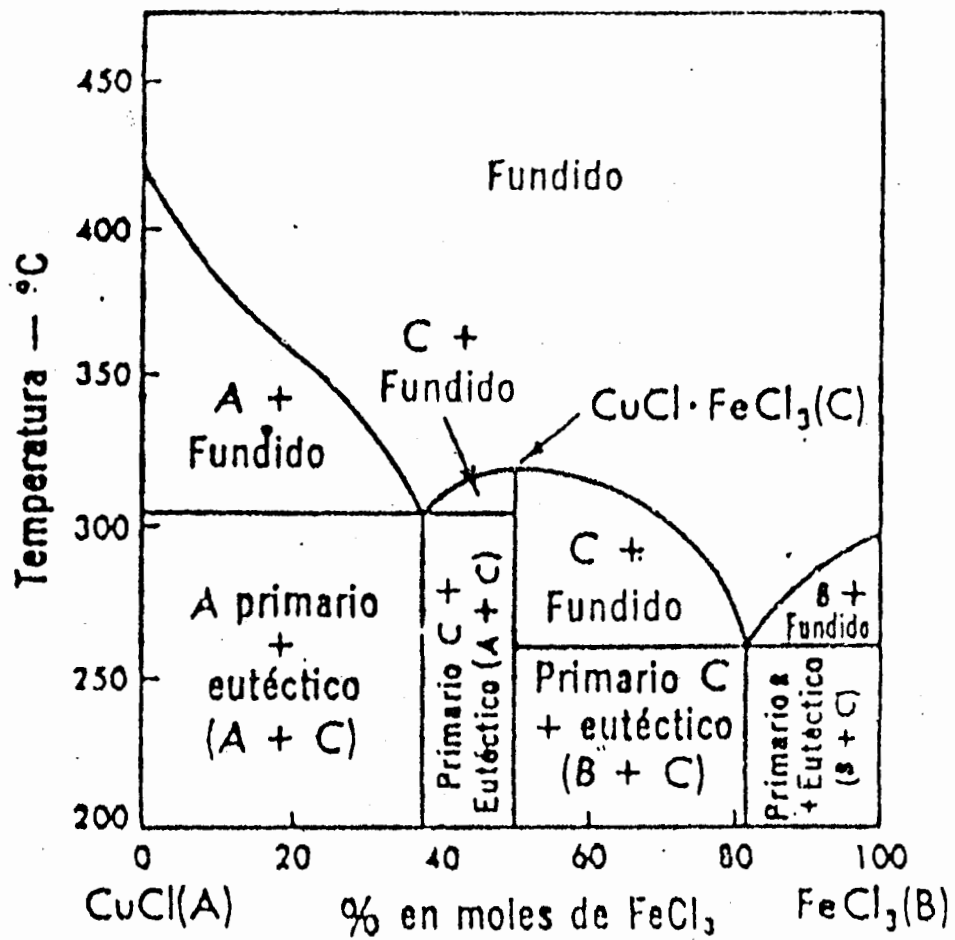
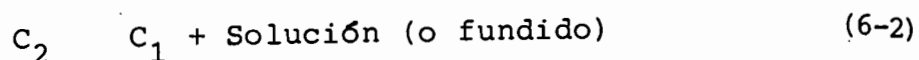


FIGURA 6.3. Diagrama que ilustra la formación de un compuesto con punto de fusión congruente para el sistema cloruro cuproso-cloruro férrico.

### 3. CLASE A: TIPO III FORMACION DE UN COMPUESTO COMO RESULTADO DE UNA REACCION PERITECTICA

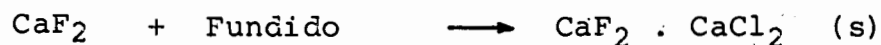
En muchos sistemas se forman compuestos cuya estabilidad no se alcanza hasta el punto de fusión, sino que al calentar se encuentra que en lugar de fundir congruentemente en un punto se descomponen para dar una nueva fase sólida y una solución de composición diferente de la de las fases sólidas. Cuando eso sucede, se dice que el compuesto lleva a cabo una transición o reacción peritética o una fusión incongruente.

En general, una reacción peritética se representa mediante la ecuación



donde  $C_2$  es el compuesto y  $C_1$  la nueva fase sólida que puede ser tanto un compuesto como un constituyente puro. Como lo indica la ecuación (6-2) la reacción peritética es reversible, es decir, lo contrario. Como durante la reacción peritética existen tres fases en equilibrio, el sistema es invariante, y de aquí que tanto la temperatura como la composición son fijas, y cambiarán sólo cuando desaparece una de las fases, o en otras palabras, cuando la reacción peritética se ha efectuado totalmente. La temperatura constante a la cual tiene lugar la reacción se llama peritética o de transición, y para esta temperatura se obtendrá una porción horizontal en las curvas de enfriamiento análogas a la porción eutéctica. (Figura 6.4).

Las relaciones en un sistema en el que tiene lugar una reacción peritética se ilustran con el diagrama para el sistema condensado binario del fluoruro de calcio sólido (fluorita). Cuando se alcanza el punto B, a 737°C, se produce una reacción peritética entre la sustancia fundida de composición B y la fluorita para formar el compuesto  $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$  según la ecuación



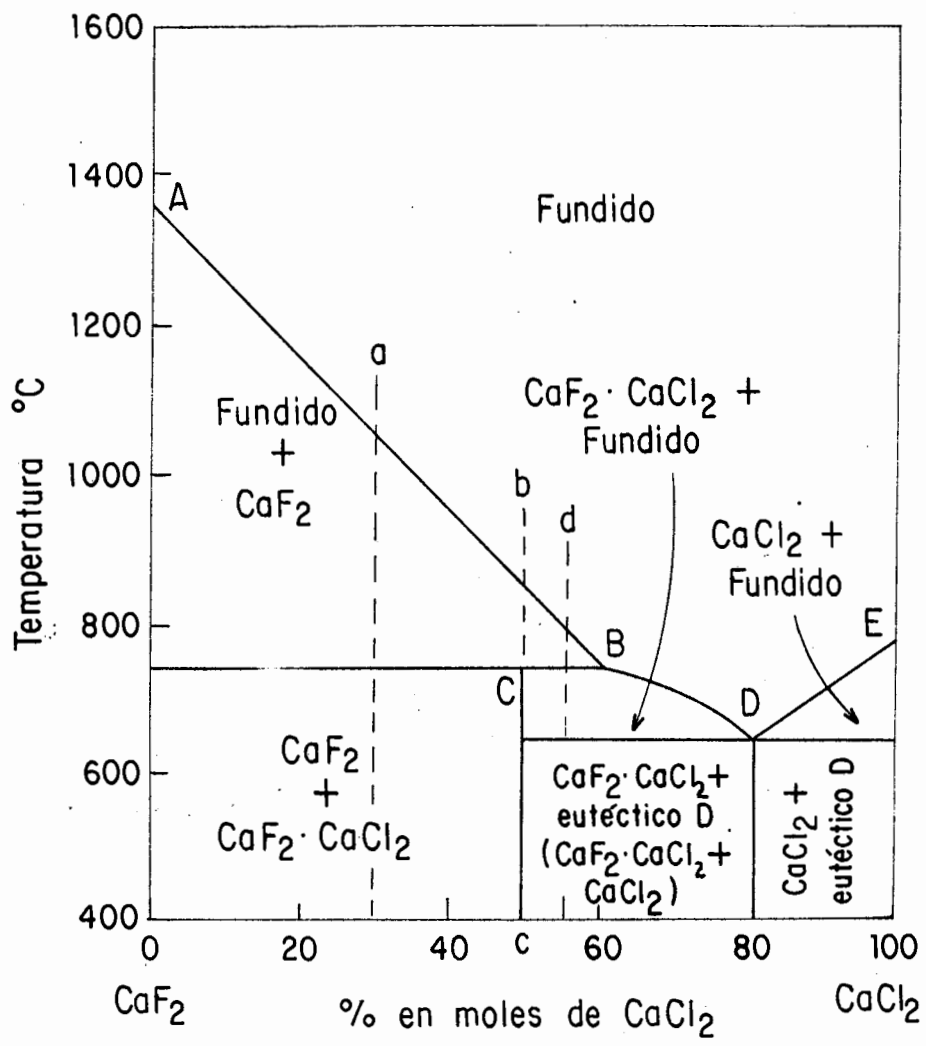


FIGURA 6.4. Formación de un compuesto como resultado de una reacción peritética en el sistema  $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2$ .

Esta reacción procede isotérmicamente al formar el compuesto C hasta que se consumen totalmente, bien sea, la fluorita o el fundido, dependiendo esto último de la composición global de la mezcla. Si la composición global queda entre la de la fluorita y C, por ejemplo "a" en la figura, hay mayor proporción de este último compuesto del que es necesario para reaccionar con la sustancia fundida B, y de aquí que al agotarse el fundido, éste se habrá transformado todo en  $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ , mientras que el exceso de fluoruro de calcio quedará como tal. En consecuencia, dentro del área comprendida entre el eje de aquel fluoruro y C debajo de  $737^\circ\text{C}$ , sólo existen dos fases sólidas:  $\text{CaF}_2$  y  $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ . Si por el contrario, la composición de la mezcla queda entre C y B, por ejemplo d, existe mayor cantidad de fundido que el necesario para reaccionar con todo el fluoruro de calcio sólido, y de aquí que los productos de la reacción peritética serán C y fundido sin reaccionar. Al pasar al área situada inmediatamente debajo de CB tendremos sólido C y fundido en equilibrio con las concentraciones de las soluciones saturadas dadas por la línea BD. Debe observarse que las líneas AB y BD no son continuas sino que presentan una rotura en B. Esto significa que las fases sólidas fluorita y  $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$  tienen cada una sus propias curvas de solubilidad que intersectan con B, la concentración de la solución saturada con ambas fases. Finalmente, si la composición global fuese b, que corresponde exactamente a C, existe suficiente fluoruro de calcio para reaccionar con todo el fundido, y el resultado de la reacción peritética es ahora compuesto puro C, únicamente.

El resto de diagrama no introduce nada nuevo. CBDE es simplemente un diagrama C y cloruro de calcio. Con esta interpretación del diagrama, las designaciones de las áreas mostradas se deducen fácilmente. Se observará que la mezcla eutéctica está compuesta de cloruro de calcio,  $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$  y fundido, sin que aparezca fluoruro de calcio puro.

#### 4. CLASE A: TIPO IV MISCIBILIDAD TOTAL EN EL ESTADO SOLIDO

De la misma manera que dos líquidos se disuelven entre sí, lo hacen los sólidos dando una solución sólida. Estas, como las líquidas, son homogéneas y pueden variar en composición dentro de límites muy amplios, diferenciándose así de los compuestos sólidos cuya composición es fija siempre. El examen por rayos X de las redes de las soluciones sólidas enseña que un constituyente entra en la red de otro y se distribuye uniformemente en todo él. Esta uniformidad de distribución establece una diferencia de la solución sólida con la de una mezcla de sólidos, pues en este último caso, cada constituyente conserva su estructura -- cristalina característica.

Los diagramas de fase condensada de los sistemas binarios donde las fases sólidas y líquidas son completamente miscibles, se clasifican en tres grupos:

1. Los puntos de fusión de todas las soluciones son intermedios entre los componentes puros.
2. La curva de puntos de fusión presenta un mínimo.
3. La curva de puntos de fusión presenta un máximo.

Estos diferentes casos se discutirán ahora.

- Tipo intermedio de diagrama. La figura 6.5 presenta el diagrama de fases del sistema fayalita-forsterita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) -- donde los dos constituyentes son completamente miscibles en ambos estados sólido y líquido, formando solución sólida. En este diagrama, la curva superior, curva de líquidus, da la temperatura de solidificación inicial, es decir, las composiciones del fundido saturado con soluciones sólidas (olivino) a diversas -- temperaturas; mientras que la curva inferior, o de sólidus, da la temperatura a que tiene lugar la solidificación final. Comen



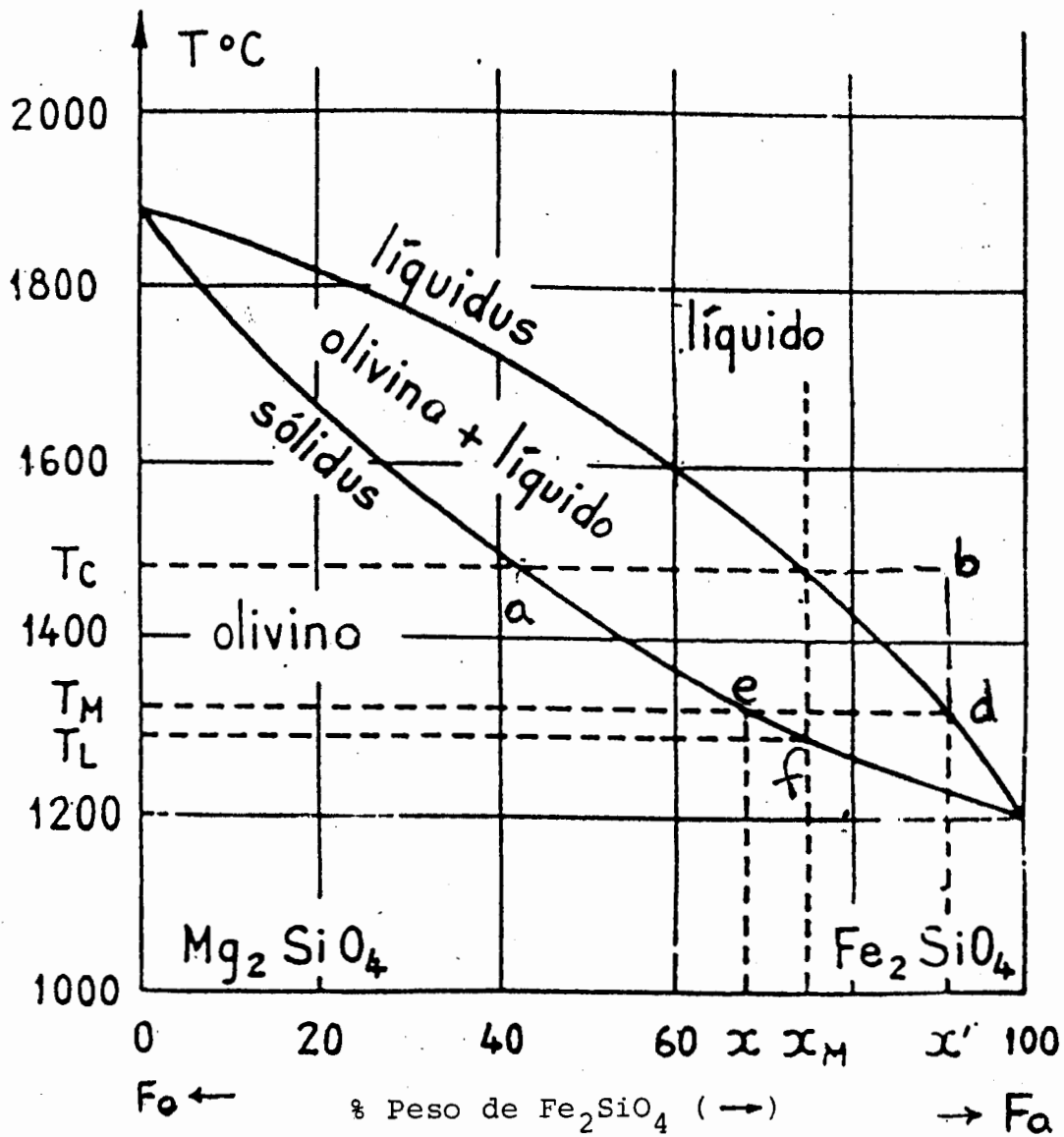


FIGURA 6.5. Diagrama de fases del sistema fayalita-forsterita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ ) en el que se observa el fenómeno de solución sólida.

zando, por ejemplo, de un magma de composición  $Fe_{XM}Mg_{1-XM}$ , al enfriar este sistema, no se separará ninguna fase sólida hasta alcanzar la temperatura C; entonces se producirá una pequeña cantidad de solución sólida (olivino) de composición a, cambiando la composición de la solución fundida hacia, por ejemplo, b. Por enfriamiento posterior, b comienza a solidificar en d, y la composición de la fase sólida se reajusta a e al solubilizar algo de fayalita desde el fundido. En toda ocasión la composición de las soluciones líquidas y sólidas en equilibrio están dadas por las intersecciones de las líneas horizontales isotérmicas con las curvas de líquidus y sólidus. Conforme prosigue el enfriamiento la composición del fundido se mueve a lo largo de la curva líquidus hacia la fayalita, mientras que la solución sólida se moverá en la misma dirección a lo largo de la línea de sólidus. Cuando se alcanza la temperatura  $T_L$ , la solución sólida está en equilibrio junto con una pequeña cantidad de fundido cuya composición es la composición global de la mezcla, y de aquí que la mezcla solidifique completamente, dando un solución sólida de composición f igual a la composición original del fundido ( $X_m$ ). Un enfriamiento posterior conduce a un simple descenso de la temperatura de f. La composición de la fase cristalina ha cambiado de composición durante el enfriamiento desde la temperatura de su primera aparición; no obstante, los cristales formados pueden ser fácilmente no homogéneos pero bajo las condiciones geológicas supuestas para este sistema, dichos cristales podrían reaccionar internamente hasta el equilibrio y rehomegeneizar su composición.

Las mismas consideraciones se aplican al enfriamiento de cualquier composición global en el diagrama. Aunque el proceso de enfriamiento descrito arriba ha sido considerado en etapas; realmente los cambios de composición del sólido y fundido invo

lucran un ajuste continuo de las concentraciones a los valores de equilibrio exigidos por las curvas de líquidus y sólidos en cada temperatura. Debe recalcar, sin embargo, que este modo de solidificación se obtiene sólo cuando el enfriamiento es suficiente lento y hay buen contacto entre las fases para alcanzar el equilibrio, pero cuando el enfriamiento es rápido y hay poca agitación se separan soluciones sólidas de composición variable, y la temperatura final de solidificación es menor que  $T_L$  como ocurre en algunos basaltos.

- Tipo con mínimo en el diagrama. El diagrama de la figura 6.6 del sistema  $Ca_2Al_2SiO_2 - Ca_2MgSi_2O_7$  constituye una variación de la figura 6.5. Aquí como antes, los componentes forman una serie completa de soluciones sólidas, pero la curva de puntos de fusión presenta ahora un mínimo. De nuevo, la curva superior es el líquidus mientras que la inferior es el sólidos. Excepto por la variación de la composición del fundido correspondiente al mínimo, las relaciones de este sistema son parecidas a las descritas para el caso fayalita-forsterita.

Otros sistemas que quedan dentro de esta categoría son: carbonato de potasio-carbonato de sodio, cloruro de potasio-bromuro de potasio, bromuro mercurio - yoduro mercurio, nitrato de potasio-nitrato de sodio, plata -antimonio y cobre-oro.

Tipo con máximo en el diagrama. Aunque se presenta pocas veces, este tercer tipo de diagrama presenta un máximo en la curva de puntos de fusión. La figura 6.7 muestra un diagrama de esta clase. De nuevo el líquidus es la curva superior y el sólidos la inferior. Como en el caso precedente, existe sólo una composición del fundido que solidifica a temperatura constante, y es la que corresponde al máximo. Las restantes composiciones se comportan de la manera descrita.

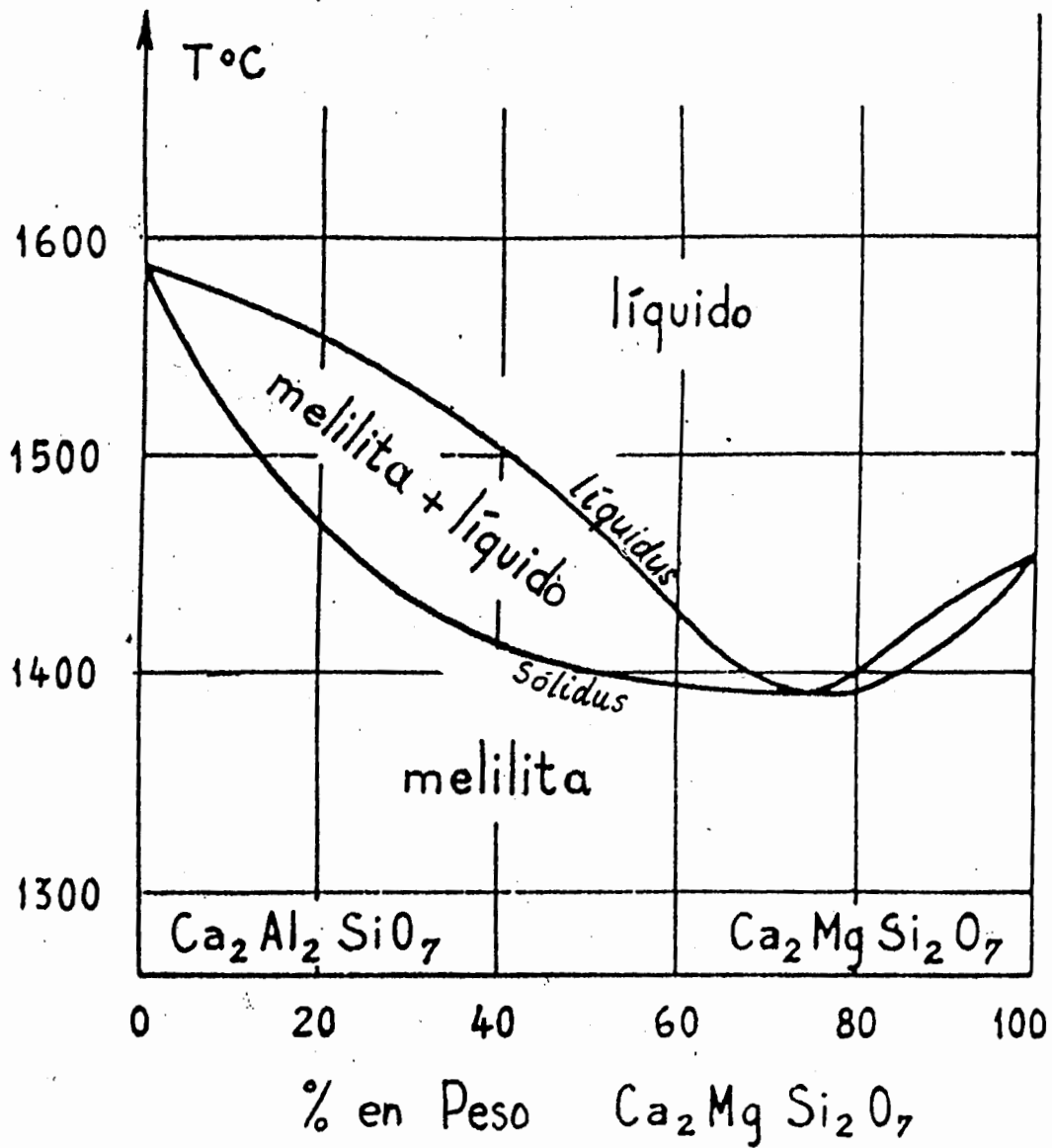


FIGURA 6.6. Diagrama de cristalización de la melilita en el que se observa la formación de una solución sólida que presenta un mínimo en la temperatura de fusión.

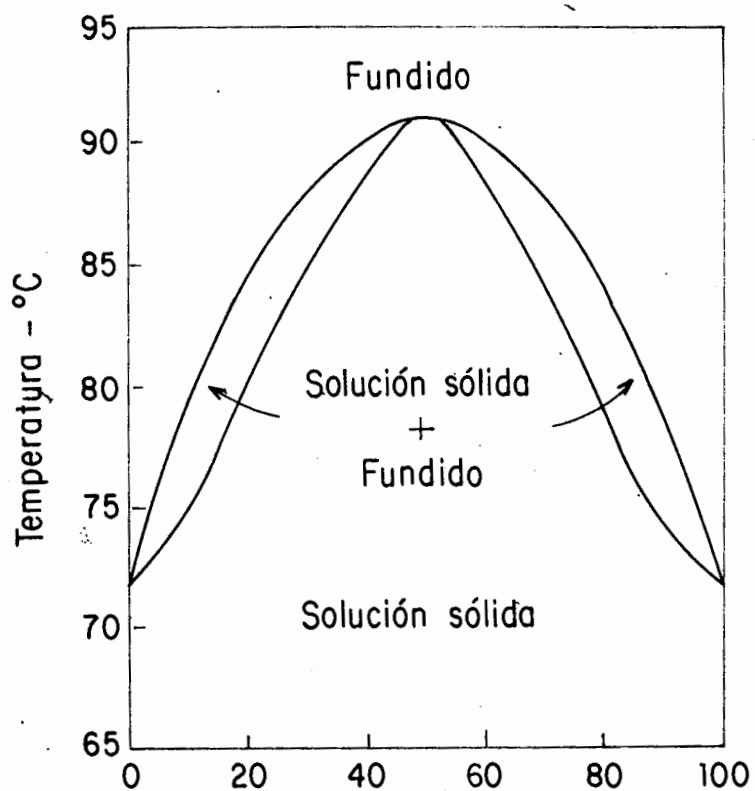


FIGURA 6.7. Diagrama de fases en el que se ilustra un máximo en la temperatura de fusión.

## 5. CLASE A. Tipo V. MISCIBILIDAD PARCIAL EN EL ESTADO SOLIDO CON EUTECTICO

Cuando dos sólidos son solubles entre sí en un grado limitado, únicamente A disolverá una cierta cantidad de B para dar una solución saturada de B en A, mientras que B disolverá algo de A para dar una solución saturada de A en B. En tanto estas concentraciones límites no se sobrepasan, la fase sólida es homogénea y constituye una solución sólida única. Si se sobrepasa al intervalo de miscibilidad, resultan dos fases sólidas, cada una de ellas compuesta en una solución saturada de un constituyente en el otro. Se deduce de la regla de las fases que para equilibrios comprendidos entre una solución sólida única y el fundido, el sistema será monovariante. Cualquier proceso que involucra la coexistencia de dos soluciones sólidas y un fundido se realizará isotérmicamente.

Los sistemas con una miscibilidad parcial presentan dos tipos de diagrama. En el primero de los mismos, tipo V, el enfriamiento del fundido dentro de cierto límite origina un eutéctico conteniendo sustancia fundida y dos soluciones sólidas. La otra posibilidad, tipo VI, se presenta cuando las dos soluciones sólidas no son estables dentro de ciertos intervalos de concentración y una de ellas se transforma en otra por una reacción peritética.

La figura 6.8 nos muestra un diagrama típico de un sistema en el cual la miscibilidad parcial en el estado sólido conduce a un eutéctico B. La línea AB es la curva de líquidus para las soluciones sólidas de yoduro de plata en yoduro de mercurio (I), mientras que la línea AX es la de sólidos para las mismas soluciones. Análogamente, la línea BC es la curva de líquidus para las soluciones sólidas del yoduro mercúrico en yoduro de plata (II), mientras que la línea YC es la curva de sólidos para estas soluciones. El área encerrada por las líneas AX, XB y BA contiene entonces las soluciones sólidas I y el fundido, y el

área comprendida por las líneas BY, YC y CB soluciones sólidas II y fundido. Debajo de AXYC no hay sustancia fundida presente, sino únicamente soluciones sólidas. A la derecha de YZ y debajo de CY, la fase sólida presente es solución sólida II, mientras que a la izquierda de WX y debajo de AX, la fase sólida es la solución I.

El área debajo de XY y entre las líneas WX y YZ es el intervalo de miscibilidad parcial de las soluciones sólidas. En esta área coexisten I y II, con las líneas WX y YZ mostrando las composiciones para cada temperatura. De las direcciones de estas líneas resulta claro que la miscibilidad parcial de los yoduros sólidos decrece conforme disminuye la temperatura. El eutéctico en B comprende a dos soluciones sólidas con las composiciones fijadas dadas por X y Y.

Otros sistemas que presentan diagramas de este tipo son el cloruro de plata-cloruro cuproso, el nitrato de potasio-nitrato de talio, azobenceno-azoxibenceno, naftaleno-ácido monocloroacético, y los pares metálicos: Plomo-antimonio, plata-cobre y cadmio-zinc.

#### 6. CLASE A: TIPO VI. MISCIBILIDAD PARCIAL EN ESTADO SOLIDO, CONPERITECTICO.

En lugar de presentar un eutéctico, dos soluciones sólidas pueden llevar a cabo una reacción peritética en la cual una solución sólida de un tipo se transforman en la de otro a una temperatura definida. Cuando así sucede, el diagrama de fases tiene la forma general presentada en la figura 6.9

En este diagrama JDy JF son las curvas de líquidus y sólidus, respectivamente, de las soluciones sólidas de B en A, mientras DF y CE son las correspondientes a la de A en B. Como puede ver

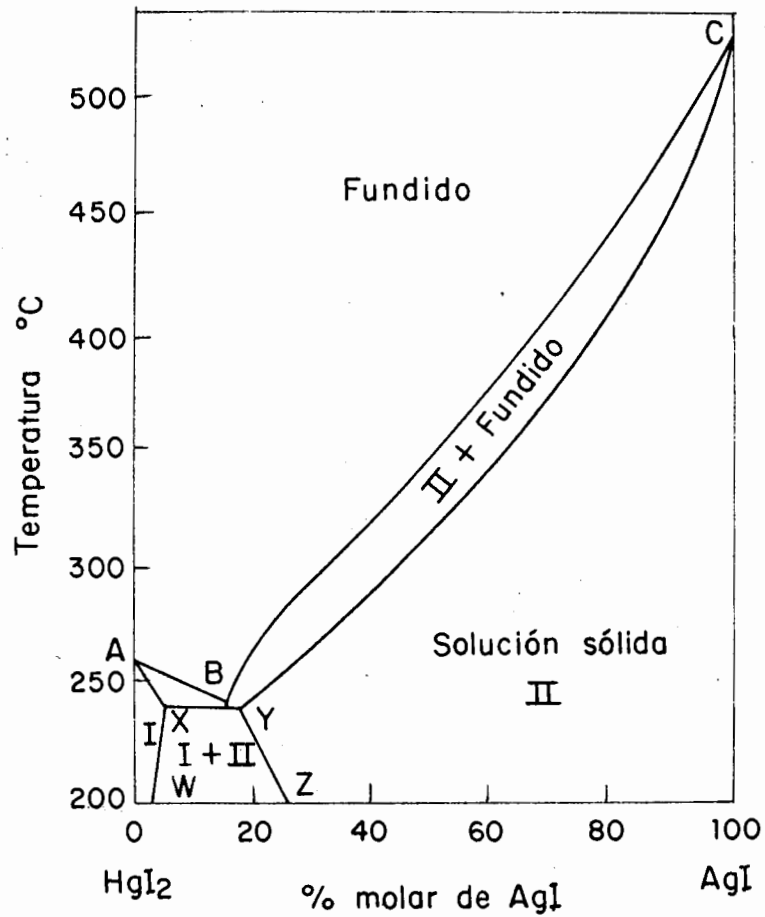


FIGURA 6.8. Diagrama de fases del sistema  $\text{HgI}_2$  -  $\text{AgI}$  en el que se muestra el fenómeno de miscibilidad parcial para el estado sólido con eutéctico.



se en el diagrama, cualquier composición global que quede entre A puro y el punto F da sólo soluciones I; aquellas que están entre B puro y el punto D dan solamente soluciones sólidas II. Sin embargo, las fases sólidas que resultan de mezclas comprendidas entre F y D dependen si la composición global queda entre F y C, ó C y D. Enfriando una mezcla cualquiera entre F y C, tal como a, nos dará primero una solución sólida I de composición f cuando se alcanza el punto b. Un enfriamiento mayor produce nueva separación de I de composiciones según fF, mientras que el ajuste de la composición del fundido procederá según bD. Pero cuando se alcanza la temperatura que corresponde a la línea FD, punto d, la solución sólida I de composición F se hace inestable y comienza a reaccionar con el fundido de composición D para formar una solución sólida II de composición C. Como esta reacción peritética entre dos soluciones sólidas y el fundido lleva apareada la coexistencia de tres fases, el proceso tiene lugar isotérmicamente hasta que el fundido se consume totalmente y permanecen sólo dos fases. Una vez que ha desaparecido la sustancia fundida empieza a abatirse la temperatura y pasamos dentro del área de miscibilidad parcial de las dos soluciones sólidas. Las líneas FG y CH dan las composiciones de I y II respectivamente a diversas temperaturas debajo del peritético.

Para una composición cualquiera que varía entre C y D, tal como g, el comportamiento por enfriamiento será análogo al de a hasta el punto i, la temperatura peritética. En i, la solución sólida F y el fundido D reaccionan otra vez para dar una solución sólida II de composición C; pero como ahora hay mayor proporción de sustancia fundida de la que se necesita para reaccionar con todo el de F para formar C, debe desaparecer F, y al final de la reacción peritética debe resultar una presencia de

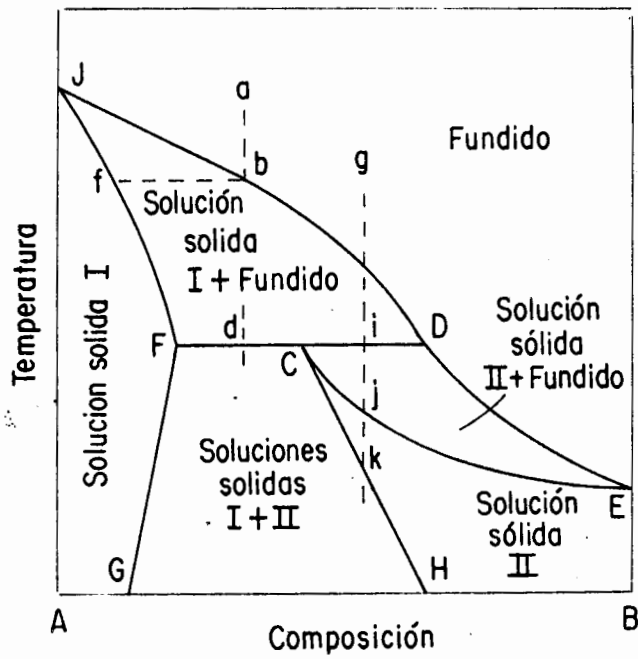


FIGURA 6.9. Diagrama de soluciones sólidas parcialmente miscibles, con peritético.

la solución sólida II y del fundido. Esta mezcla llegará a solidificar en j y producir únicamente una solución sólida II.

En el diagrama en discusión, la solución sólida de composición j será estable sólo entre las temperaturas que corresponden a j y k. Cuando alcanzamos esta última temperatura, j pasa dentro del intervalo de miscibilidad parcial y se desdobra en dos soluciones sólidas.

La aparición del peritético que involucra las soluciones sólidas se encuentra en sistemas binarios como el cloruro de plata-cloruro de litio, nitrato de plata-nitrato de sodio, cobalto-hierro e indio-talio.

#### 7. CLASE B: MISCIBILIDAD PARCIAL EN ESTADO LIQUIDO

Aunque se ha centrado la discusión en los sistemas que presentan una sola fase líquida, los hay con sustancia fundida parcialmente miscible sólo en cierto intervalo de temperatura y concentración. Cuando hay una separación de un líquido en dos capas, aumenta el número de fases y la relación entre ellas se modifica. El caso que consideramos ahora es aquel en que la sustancia fundida es parcialmente miscible pero las fases sólidas son constituyentes puros, figura 6.10. Este es esencialmente el diagrama de un eutéctico simple con un área de miscibilidad parcial de la sustancia superpuesta sobre el mismo. Fuera del área de domo y sobre las líneas de sólido existe únicamente una fase líquida. Dentro del área de domo y sobre la línea DE coexisten dos fases líquidas cuyas composiciones en cada temperatura están dadas por las líneas de unión horizontales como bJ o kL. Como las relaciones debajo de la línea DE se han discutido, necesitamos estudiar sólo la conducta en y sobre dicha línea.

Con este fin, consideremos específicamente un fundido de composición a que está comprendido entre D y E. El enfriamiento no produce nuevas fases hasta que en b aparece una pequeña cantidad de una segunda capa de líquido J. Un enfriamiento posterior

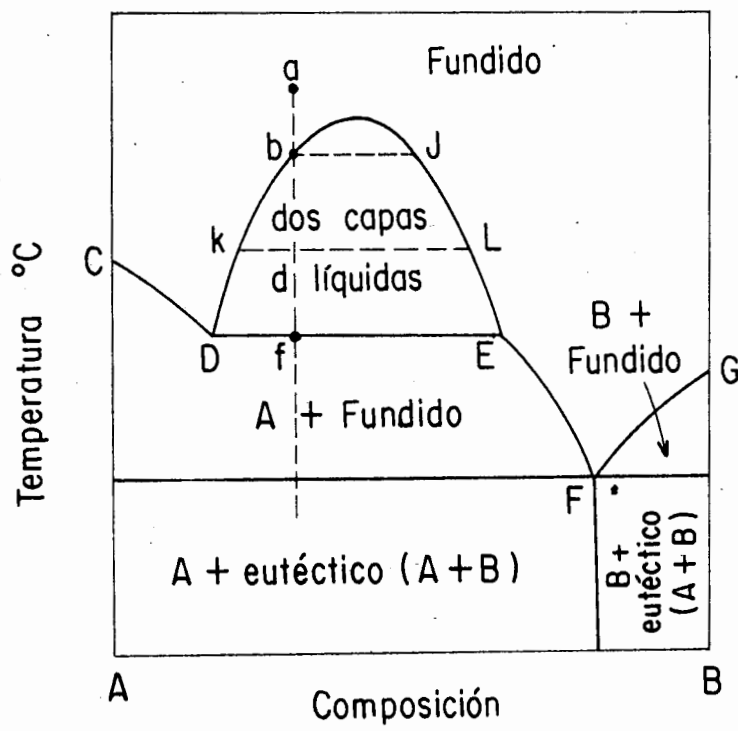


FIGURA 6.10. Diagrama de fases de un sistema eutéctico simple con miscibilidad parcial en la fase líquida.

de estas dos capas hasta alcanzar el punto d modifica simplemente las cantidades relativas de las dos capas y trae consigo un ajuste de las concentraciones a lo largo de bk y JL. Sin embargo, cuando las composiciones de las capas alcanzan D y E, que corresponden a la composición del punto f, la capa D queda saturada de A y esta última comienza a depositar según el esquema.



Durante esta cristalización de A y transformación de la capa líquida D en E, se encuentran presentes tres fases en equilibrio y el sistema es invariante, permaneciendo constante la temperatura hasta que todo el constituyente D ha desaparecido, y entonces el sistema recupera un grado de libertad, y la temperatura se abate hasta obtener A en equilibrio con un fundido simple de composición dada por EF. La solidificación final tiene lugar en F, originando una mezcla eutéctica de A y B.

Para composiciones comprendidas entre C y D, la conducta es algo diferente: el enfriamiento de tal mezcla ocasionará una separación de A cuando se cruza la línea CD, el enfriamiento posterior desplaza la composición del fundido hacia D; en este punto tiene lugar una separación de la sustancia fundida en D y E. A partir de aquí la separación de A se verifica bajo condiciones isotérmicas hasta la desaparición total de D, y desde aquí la mezcla de A y fundido a lo largo de EF enfría de la manera descrita. Como a la derecha de E sólo hay presente una fase líquida, el comportamiento será el descrito en un sistema eutéctico simple.

Muchas veces la línea CD es sumamente corta y no existe. En este último caso coinciden los puntos D y C; es decir, en el punto de fusión de A la capa más rica en ese constituyente es prácticamente A puro. De nuevo, el punto eutéctico F puede desplazarse tan cerca del eje B que borra la línea FG y el área B + fundido. Ejemplos de todas estas modificaciones de la figu

gura 610 la presentan los pares binarios condensados lito-sodio, bismuto-Zinc, bismuto-cobalto, cromo-cobre y cobre-plomo.

## 8. CLASE C: INMISCIBILIDAD EN LOS ESTADOS SOLIDO Y LIQUIDO

Cuando dos constituyentes son completamente inmiscibles tanto en el estado sólido como en el líquido, cada una de estas sustancias fundirá y congelará independientemente de la otra. La figura 6-11 nos presenta un ejemplo de tal conducta del sistema vanadio-plata. Debajo de  $960^{\circ}\text{C}$  los dos elementos existen en fase sólida. A  $960^{\circ}\text{C}$  la plata funde claramente coexistiendo en forma líquida con el vanadio sólido, hasta el punto de fusión de éste, que es  $1710^{\circ}\text{C}$ , y desde aquí el sistema contiene sólo dos líquidos puros en dos capas.

Análoga conducta se observa también con los pares metálicos bismuto-cromo, cromo-hierro, aluminio-sodio, aluminio-plomo, galio-mercurio, potasio-magnesio, y otros. En la práctica, en todos los casos las sustancias fundidas se hacen parcialmente miscibles por encima del punto de fusión del constituyente de punto de fusión más elevado.

## 9. DIAGRAMAS COMPUESTOS

Como regla general, los diagramas binarios sólido-líquido no son de los tipos más sencillos descritos, sino que tienen elementos de varios tipos combinados en un solo diagrama. En la figura 6-12 se muestra una relación de fases más complicada del magnesio-cinc. Al aplicar los principios generales desarrollados para los tipos más simples, es factible interpretar los equilibrios más complicados que tienen lugar en este sistema como una combinación de la formación de solución sólida, formación de compuestos, ambos estables ( $\text{MgZn}_2$ ) e inestables ( $\text{MgZn}$  y  $\text{MgZn}_5$ ), y eutécticos. El estudiante podrá comprobar por sí mismo de la validez de las inscripciones de las diferentes áreas.

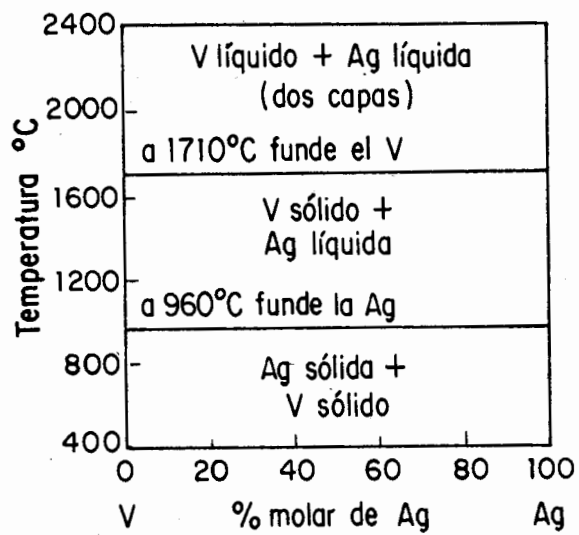


FIGURA 6.11. Diagrama de fases del sistema vanadio - plata en el que se muestra el fenómeno de inmiscibilidad en los estados sólido y líquido

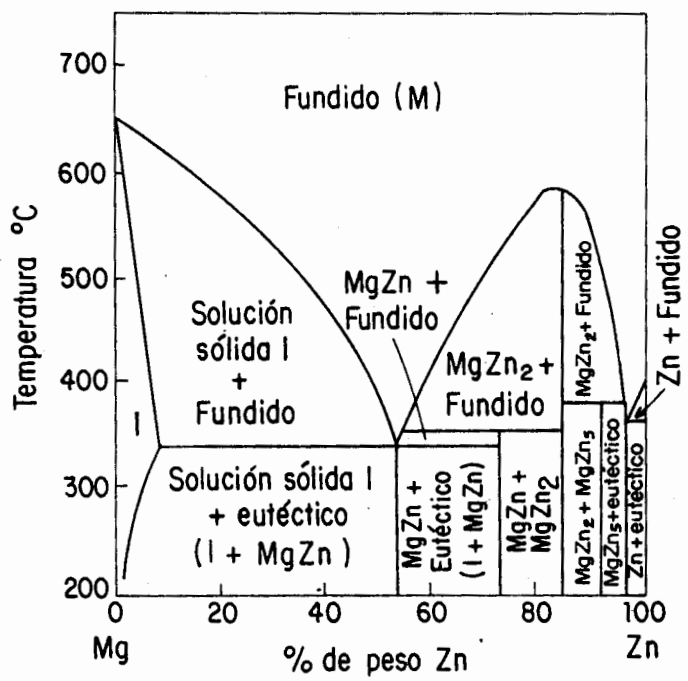


FIGURA 6.12. Diagrama de fases del sistema Mg - Zn. (Explicación en el texto).



## VI5 APLICACION A PROBLEMAS PETROLOGICOS Y METALOGENETICOS

### 1. REGLA DE LAS FASES MINERALOGICAS

La regla de las fases expuesta es importante en la petrología para el estudio de la cristalización de las masas fundidas de silicatos o magmas. Es así mismo importante para el estudio de las rocas sólidas, como las ígneas y las metamórficas, porque determina el número de minerales que pueden ocurrir en equilibrio en una roca dada. Debe hacerse notar que el número máximo de fases puede alcanzarse solamente en un sistema invariante, es decir, con la temperatura y la presión fijas invariablemente, correspondiendo a un solo punto en un diagrama de equilibrio. Durante el proceso de formación de mineral, la temperatura y la presión no son constantes. Por ejemplo: para un conjunto como el de albita-clorita-epidota-esfena que aparece comúnmente entre las rocas metamórficas, debe ser estable en un amplio intervalo tanto de temperatura como de presión, correspondiendo a un área en un diagrama P-T. En consecuencia, tanto la temperatura como la presión son variables, corresponden a dos grados de libertad. En estas condiciones, la ecuación

$$F = C - P + 2$$

puede escribirse:

$$P = C$$

Esta ha llegado a conocerse como la regla de las fases mineralógicas, la cual fue sugerida por primera vez por Goldschmidt en 1912. Según esta regla, el número de minerales diferentes en una roca no debe exceder, sino ser igual, al número de componentes (n).

Cualquier elemento individual es un sistema de un componente;

es decir,  $n = 1$ . El azufre, por ejemplo, es dimórfico y puede existir en dos fases sólidas distintas ortorrómbica y monoclinica; cada una de éstas es estable en un intervalo particular de temperaturas y presiones. A cualquier presión fija, como la presión atmosférica, la temperatura fija de coexistencia de las dos fases en equilibrio es  $95^{\circ}\text{C}$ . Cualquier compuesto que no se descomponga al fundirse se considera como un sistema de un componente ( $n = 1$ ). Así,  $\text{SiO}_2$  es un sistema de un componente para el cual se conocen cinco fases. Cada una de éstas es la forma estable en un amplio intervalo de temperaturas y presiones (fig. 6-13). Sin embargo, dos fases pueden existir juntas en equilibrio en condiciones fijas de temperatura y presión. El cuarzo y la tridimita, por ejemplo, están en equilibrio a 1 atmósfera y  $867^{\circ}\text{C}$ . Por consiguiente, sólo hay una forma de  $\text{SiO}_2$  en una roca particular, sea ígnea o metamórfica.

Si  $n = 2$ , la regla de las fases mineralógicas predice que el número máximo de minerales será dos en cualquier roca en particular. Así, por ejemplo, para el sistema de dos componentes  $\text{NaAlSiO}_4 - \text{SiO}_2$  en el que los minerales posibles son: nefelina  $\text{NaAlSiO}_4$ , jadeíta  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ , albita  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , y cuarzo  $\text{SiO}_2$  (omitiendo las formas polimórficas de alta temperatura del  $\text{SiO}_2$ ). En las rocas ígneas, las asociaciones comunes son:

Albita + nefelina  
Albita + cuarzo

En las rocas metamórficas las asociaciones comunes son:

Albita + cuarzo  
Jadeíta + cuarzo  
Jadeíta + albita

Hablando en general, en cualquier roca que ha alcanzado el equilibrio, sólo dos de los cuatro minerales posibles estarán presentes.

Si  $n = 3$ , la regla de las fases mineralógicas predice que el nú-

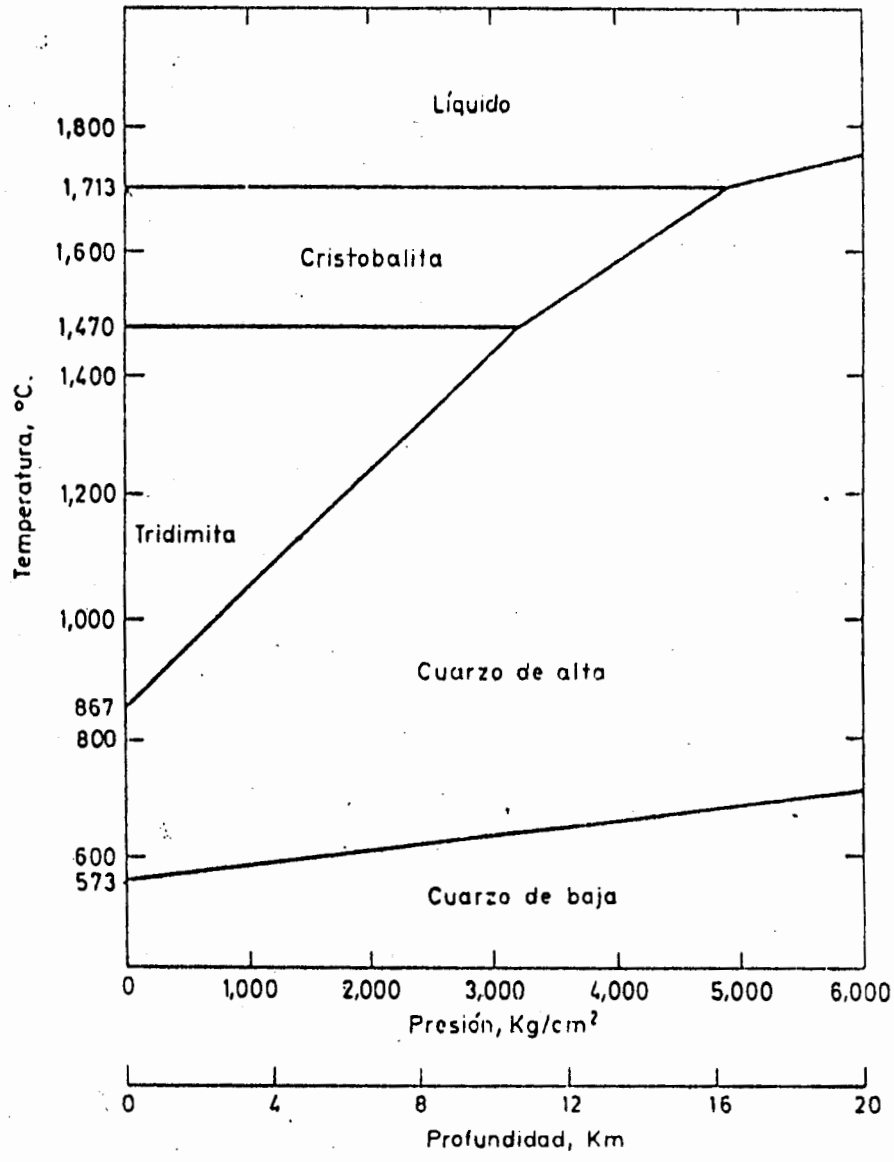


FIGURA 6.13. Relaciones de estabilidad de las diferentes formas de SiO<sub>2</sub>.

mero máximo de minerales será tres en cualquier roca en particular. En un sistema como el de  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , son posibles unos catorce minerales. No obstante, en cualquier roca pueden presentarse juntas asociaciones de no más de tres ejemplos típicos son la forsterita ( $Mg_2SiO_4$ ) + enstatita ( $MgSiO_3$ ) + espinela ( $MgAl_2O_4$ ) en las peridotitas (rocas ígneas ultramáficas), o la cordierita ( $Mg_2Al_4Si_2O_{18}$ ) + espinela + corindón ( $Al_2O_3$ ) en las hornfelsas pelíticas (sedimentos arcillosos metamorfizados).

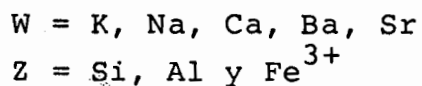
La regla de las fases mineralógicas es, en consecuencia, un principio muy importante en la formación de minerales y expresa el número limitado de minerales que hay en las rocas comunes, especialmente en las ígneas y en las metamórficas. Algunos elementos químicos más comunes de la corteza terrestre son O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K y Mg (es decir, un sistema de ocho componentes), por lo cual se puede esperar encontrar un máximo de ocho minerales en una roca ígnea. El número real de minerales por lo general es menor porque algunos de estos componentes no son completamente independientes, siendo capaces de reemplazarse entre sí, ion por ion, en muchos minerales formadores de rocas. Ejemplos comunes son el K y el Na en los feldespatos alcalinos, el Ca y el Na en la plagioclasa, y el Mg y el Fe en los minerales máficos.

## 2. LOS FELDESPATOS

Los feldespatos simples son : la ortoclasa ( $KAlSi_3O_8$ ), la albita ( $NaAlSi_3O_8$ ) y la anortita ( $CaAl_2Si_2O_6$ ), abreviados Or, Ab y An, respectivamente. Entre todos los minerales formadores de rocas, los feldespatos deben su importancia al hecho de que constituyen más del cincuenta por ciento de todas las rocas ígneas, estando íntimamente relacionados en su forma y en sus propiedades físicas. Por tanto, su físico-química, su interacción, sus reacciones con otros minerales y su modo de ocurrencia son de la mayor importancia en el estudio de la petrología.

Los feldespatos simples mencionados arriba se encuentran raras

veces en las rocas. La fórmula general para los feldespatos puede escribirse entonces en la forma  $WZ_4O_8$ , en la cual



La estructura de los feldespatos es una red tridimensional continua de tetraedros de  $SiO_4$  y  $AlO_4$ , con los iones de carga positiva K, Na, Ca, Ba y Sr situados en los intersticios de la red negativamente cargada. La red de tetraedros de  $SiO_4$  y de  $AlO_4$  es elástica y puede ajustarse por sí misma al diverso tamaño de los cationes. Cuando los cationes son relativamente grandes (K, Ba), la simetría cristalina es monoclinica o pseudo monoclinica; con los cationes más pequeños (Na, Ca), la estructura se deforma ligeramente y la simetría se vuelve triclinica. La albita y la anortita forman una mezcla isomorfa completa, la serie de la plagioclasa. La ortoclasa y la albita son sólo parcialmente miscibles; forman la serie de los feldespatos alcalinos. La ortoclasa y la anortita son difícilmente miscibles a cualquier temperatura.

Cualquier mezcla isomorfa entre Ab y An se llama plagioclasa, y todas las plagioclasas son triclinicas.

El sistema albita-anortita muestra las relaciones simples de la disolución sólida, y es de importancia fundamental para una comprensión de la serie de la plagioclasa. Las relaciones de fusión de esta serie pueden representarse haciendo referencia a la figura 6-14. La curva superior es una curva de líquidus, arriba de la cual todo está fundido; la curva inferior es una curva de sólidus, abajo de la cual todo está sólido. Entre estas dos curvas, la materia fundida y los cristales coexisten. La albita pura se funde a  $1,118^\circ C$ ; la anortita pura, a  $1,553^\circ C$ . que contiene 50% de cada una, comienza a fundir - se a  $1,287^\circ C$  en f, y la fusión es completa a  $1,450^\circ C$  en a; o bien, una masa fundida que se está enfriando comienza a cristalizarse a  $1,450^\circ C$  en a, y su cristalización es completa a

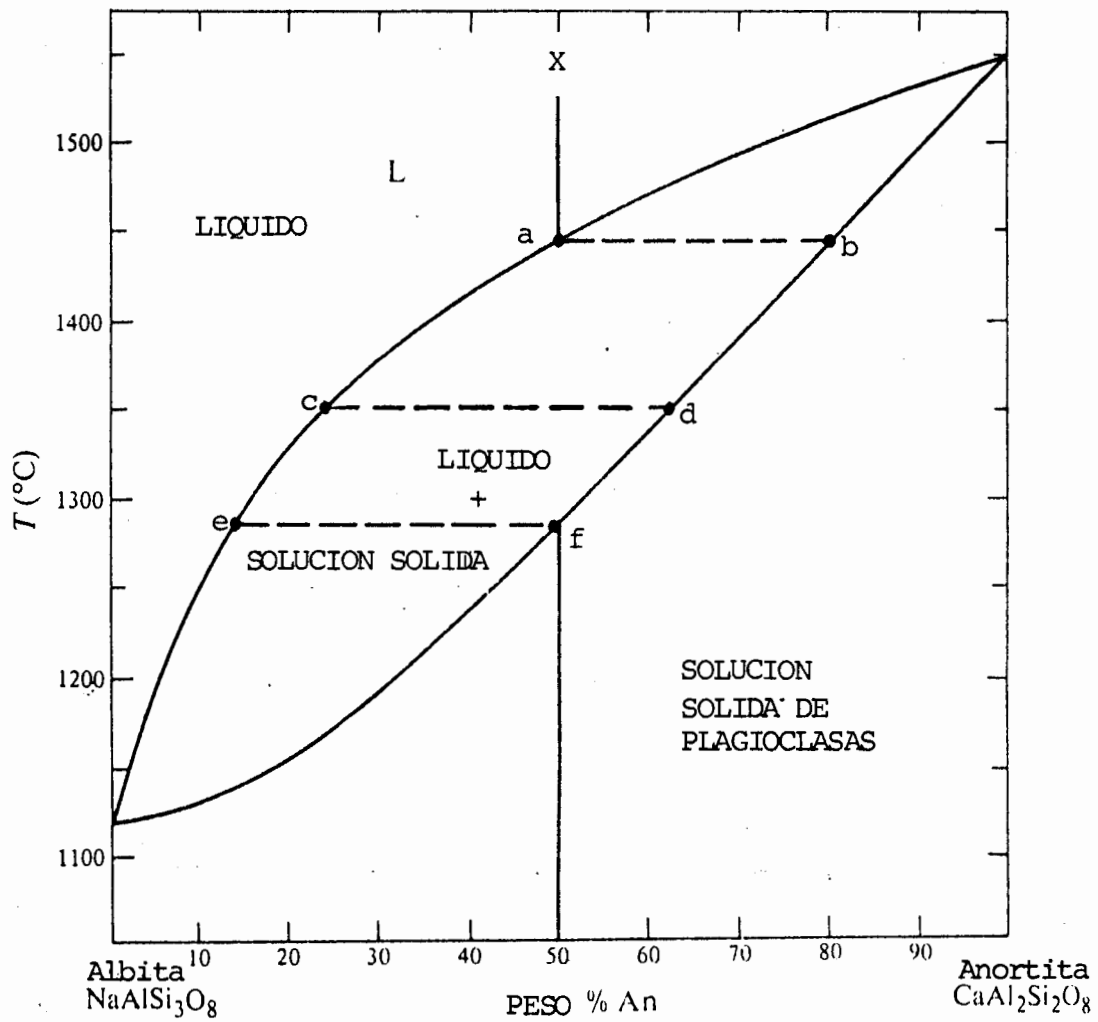


FIGURA 6.14. Diagrama de equilibrio de las plagioclasas. Tomado de Bowen, 1913, Am. J. Sc., 35, p. 577.

1,280°C, en f. Las líneas horizontales unen fases fundidas y cristalizadas que pueden coexistir a la misma temperatura. En consecuencia, los cristales que están en equilibrio con el líquido e tienen la composición f; los cristales que están en equilibrio con el líquido c tienen la composición d, y así sucesivamente para otras composiciones y temperaturas. Se observará que un líquido en enfriamiento produce cristales considerablemente más cálcicos que el líquido cuando éste alcanza la temperatura de la curva de líquidus. Si se baja más la temperatura y se mantiene el equilibrio, el líquido reacciona continuamente con los cristales haciéndolos más y más sódicos. Por tanto, la composición del líquido se mueve hacia la izquierda a lo largo de la curva a-c a medida que progresa la cristalización al descender la temperatura. Cuando la reacción entre los cristales y el líquido es finalmente completa, los cristales tienen la misma composición que el líquido original.

Si los cristales formados inicialmente reaccionan en forma incompleta o no reaccionan en absoluto con el líquido al descender la temperatura, el líquido residual se enriquece en feldespato sódico. Si se separan completamente los cristales a medida que se desarrollan, el producto final de la cristalización es albita. La estructura zonal de las plagioclasas se debe a falta de alcance de equilibrio. El enfriamiento rápido impide que los cristales formados originalmente reaccionen con el líquido residual, y los cristales formados posteriormente, que son más sódicos, se precipitarán alrededor de los primitivos. El resultado es el feldespato con zonas con un núcleo cálcico rodeado por bordes sódicos. También puede existir la combinación inversa, o sea, un núcleo sódico rodeado por bordes cálcicos.

El feldespato potásico  $KAlSi_3O_8$  ocurre en la Naturaleza en cuatro formas que tienen simetría y propiedades físicas diferentes. La microlina (triclínica) es característica de las pegmatitas y de otras rocas ígneas de grano grueso y de baja temperatura, mientras que el sanidino (monoclínico) es carac-

terístico de las lavas silíceas, por lo cual es razonable considerar la primera como una forma de baja temperatura, y al segundo como una forma de alta temperatura del feldespato potásico. La ortoclasa (monoclínica) se encuentra en una amplia variedad de rocas ígneas y metamórficas que han cristalizado desde temperaturas intermedias a bajas. La adularia es la forma de baja temperatura y su ocurrencia está restringida a las vetas hidrotermales.

Los fenómenos de fusión del feldespato potásico se representan en la figura 6.15. El diagrama muestra un sistema de dos componentes con un compuesto intermedio, el feldespato potásico  $KAlSi_3O_8$ , que tiene un comportamiento poco común en la fusión. Una masa fundida de composición 1, con concentración de  $SiO_2$  inferior a la de saturación, se enfría a  $T_1$  en a, en cuyo punto la leucita comienza a separarse. Al avanzar el enfriamiento, la leucita continúa separándose y la masa fundida cambia a lo largo de la curva de líquidus hacia R. En el punto de reacción R cesa la cristalización de leucita y la masa comienza a reaccionar con los cristales de leucita convirtiéndolos en parte en feldespato de potasio. La masa fundida R es la única fase líquida capaz de existir en equilibrio con ambos, leucita y feldespato de potasio. A  $1,150^\circ C$  tiene lugar el fenómeno de fusión incongruente, donde los cristales de feldespato se descomponen en cristales de leucita y una masa fundida de composición R. A medida que la temperatura se eleva por encima de R, se disuelven los cristales de leucita en el líquido hasta que desaparecen todos, dando un líquido de la composición del feldespato de potasio. El punto R es el punto de fusión incongruente, temperatura a la cual cambia una fase sólida a otra fase sólida y un líquido, difiriendo ambos en composición de la sólida original.

Una masa de composición 2 se enfría hasta b a  $T_3$ , produciendo directamente cristales de feldespato potásico. Al descender la temperatura y producirse la cristalización continua del feldespato, el líquido cambia su composición a lo largo de la curva de lí -



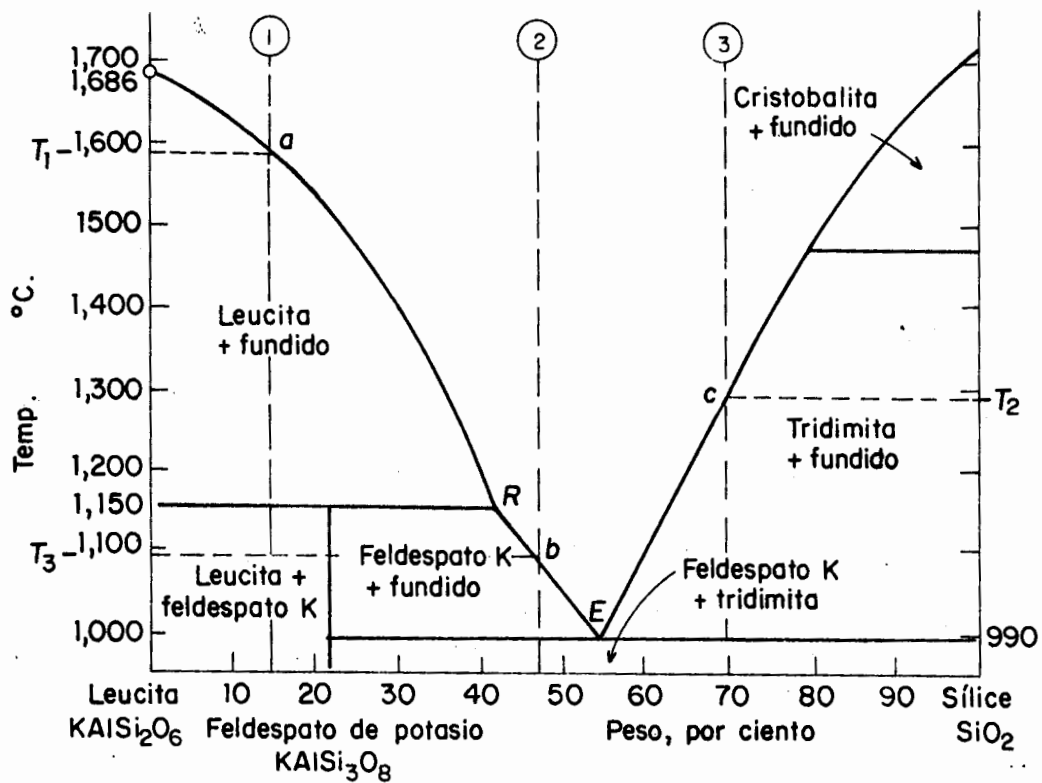


FIGURA 6.15. Diagrama de equilibrio del sistema binario leucita-sílice. En este sistema puede observarse el fenómeno de fusión del feldespatho potásico. (Según Schairer y Bowen, 1947).

quidus hacia E. En E tiene lugar la cristalización eutéctica del feldespatos y de la tridimita.

Una masa fundida de composición 3 se enfría hasta c a  $T_2$ , en cuyo punto continúa formándose la tridimita y la masa fundida sigue la curva desde c hacia E, en donde el líquido cristaliza finalmente como una mezcla eutéctica de tridimita y feldespatos de potasio.

Este sistema representa los tres productos cristalizados finales. Primero, si se enfría rápidamente una masa fundida de composición 1 y no se mantiene el equilibrio, el líquido no reaccionará completamente con los cristales de leucita en el punto de reacción R; pero el líquido alcanzará el punto eutéctico E, donde cristalizan simultáneamente el feldespatos y la sílice. Segundo, si se hunden los cristales de feldespatos en el líquido o se separan de alguna otra manera de modo que no pueden reaccionar con el líquido en el punto de reacción R, el proceso de cristalización avanzará de R a E, recorriendo todo el camino o parte de él, con la aparición directa del feldespatos de potasio. Finalmente, la leucita y el feldespatos pueden hacer su aparición entre las masas fundidas 1 y 2.

El sistema ortoclasa-albita ha sido estudiado por Bowen y Tuttle Fig. 6-16. Durante la investigación de laboratorio se han hecho considerables adelantos por la adición del agua a presión, lo cual favorece la cristalización y hace bajar su temperatura sin afectar las relaciones generales de equilibrio. Una presión de vapor de agua de 2,000 Kg por centímetro cuadrado baja la temperatura de cristalización como  $300^{\circ}\text{C}$ , confirmando con ello la opinión sostenida durante largo tiempo por algunos petrólogos relativa a la importancia del contenido de agua en la reducción de la temperatura de cristalización magmática. La forma y la posición de la curva X-Y en la figura 6-16 no son alteradas en forma significativa por la presencia o la ausencia de agua, puesto que el equilibrio está establecido entre sólidos, en los cuales el agua no participa en ninguna de

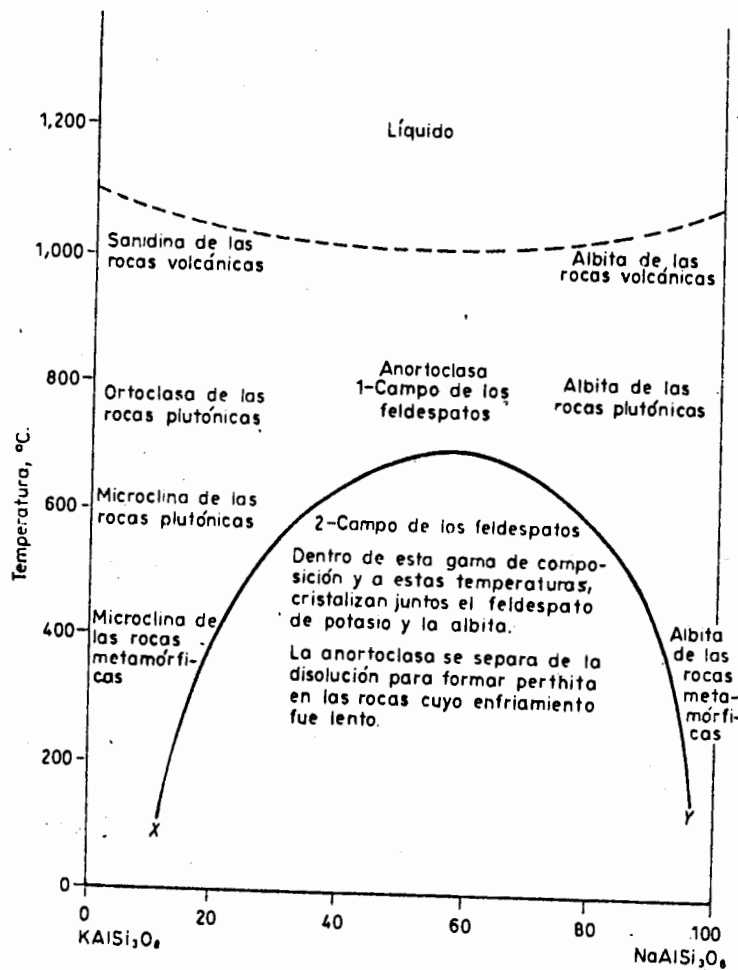


FIGURA 6.16. Relación entre los feldespatos alcalinos y la influencia de la temperatura de cristalización y el régimen de enfriamiento. (Según Bowen y Tuttle, 1950)

las fases.

El sistema ortoclasa-albita no es absolutamente binario a causa de la fusión incongruente de la ortoclasa para dar leucita; sin embargo, el campo de la leucita desaparece a 2,000 Kg por centímetro cuadrado de presión. La curva X-Y divide al campo de los dos feldespatos separándolo del campo de un feldespato, y tiene una temperatura máxima de 660°C a una composición de  $Ab_{55}Or_{45}$ . En consecuencia, la cristalización arriba de 660°C en el sistema da un solo feldespato a cualquier composición. Cualquier punto de la curva X-Y representa la temperatura mínima de existencia estable para el feldespato homogéneo de esa composición; si se mantiene el equilibrio abajo de esa temperatura, el feldespato comenzará a segregarse de la mezcla.

Los cristales mezclados entre la ortoclasa y la albita representan una serie mineral importante en la naturaleza. Los miembros de la serie ricos en potasio son monoclinicos y se les llama ortoclasas sódicas; ciertamente, la mayoría de la ortoclasa que se encuentra en las rocas ígneas es en realidad ortoclasa sódica con un contenido considerablemente mayor de potasio que de sodio. Los miembros de la serie ricos en sodio son triclinicos y reciben el nombre de anortoclasas. A alta temperatura la serie es continua; pero al ocurrir un enfriamiento lento se verifica la exsolución; es decir: los cristales homogéneos de mezcla se separan en dos fases sólidas que forman un intercrecimiento conocido como perthita (de Perth, Ontario, Canadá) o antiperthita. En las perthitas la plagioclasa ocurre del mineral que sirve de matriz, ortoclasa o microclina; en la antiperthita está invertida esta relación. La perthita se vuelve homogénea una vez más cuando es calentada por largo tiempo a 1,000°C. No todas las perthitas se han formado por disolución; algunas son productos de reemplazamiento metasomático parcial de un feldespato de potasio inicialmente homogéneo por disoluciones portadoras de sodio.

Los feldespatos alcalinos se encuentran ampliamente distribuidos en las rocas silíceas, mientras que la plagioclasa se presenta en una gama de composición que recorre la clasificación de las rocas ígneas desde el granito, donde predomina la Ab, hasta las rocas ultramáficas, en las que predomina la An. Por tanto, es necesario el conocimiento de la identificación de los feldespatos para la determinación de las rocas ígneas.

### 3. APLICACION A PROBLEMAS METALOGENETICOS

#### a) Sistema de un componente.

El sistema azufre. Este elemento existe en dos modificaciones sólidas, la r6mbica estable a la temperatura ambiente, y la monoclínica variedad estable a temperaturas más elevadas. Estas dos fases sólidas junto con la líquida y vapor dan la posibilidad de existencia de cuatro fases únicas, que a su vez conducen a los equilibrios siguientes:

#### Equilibrio bifásico

1. S(r) - S(vapor)
2. S(m) - S(vapor)
3. S(r) - S(líquido)
4. S(m) - S(líquido)
5. S(líquido) - S(vapor)
6. S(r) - S(m)

#### Equilibrio trifásico

1. S(r) - S(m) - S(líquido)
2. S(r) - S(líquido) - S(vapor)
3. S(m) - S(líquido) - S(vapor)
4. S(r) - S(m) - S(vapor)

#### Equilibrio tetrafásico

1. S(r) - S(m) - S(líquido) - S(vapor)

Al aplicar la regla de las fases a estos equilibrios, podemos anticipar la existencia de cuatro áreas divariantes monofásicas, seis líneas monovariantes bifásicas, y cuatro puntos de equilibrio invariantes trifásicos. Como el número máximo de fases que se encuentran presentes en equilibrio está dado cuando

$F = 0$ , se deduce que es  $P = 3$  para un sistema de un solo componente. Por lo tanto, no puede existir equilibrio tetrafásico en éste ni en ningún otro sistema de un componente.

La figura 6.17 muestra el diagrama de fases esquemático del sistema. Las cuatro áreas monofásicas se hallan dispuestas como se indica. Las líneas OP y PK son las curvas de sublimación del azufre rómbico y monoclinico, mientras KU es la curva de presión de vapor del azufre líquido. En el punto P hay transición de azufre rómbico a azufre monoclinico, y por lo tanto es un punto invariante que corresponde al equilibrio  $S(r) - S(m) - S(\text{vapor})$ . El azufre monoclinico funde en K, y así este punto corresponde al equilibrio trifásico  $S(m) - S(\text{líquido}) - S(\text{vapor})$ . La línea PS enseña la variación del punto de transición con la presión, mientras la KS muestra, de igual manera, la variación del punto de fusión del azufre monoclinico con la misma variable. Estas dos líneas intersectan en S dando el equilibrio  $S(r) - S(m) - S(\text{líquido})$ . Finalmente, la línea SW nos da el punto de fusión del azufre rómbico. Estos son todos los equilibrios estables que tienen lugar. El área del azufre monoclinico está encerrado por las líneas PS, PK y KS, y por esa razón no puede existir azufre monoclinico en condición estable fuera de la misma, ni además, lo está el vapor a presiones mayores que las dadas por las curvas OP, PK y KU debajo de la temperatura del punto crítico U. Por encima de esta temperatura no hay líquido posible. De aquí que el área líquida está determinada por la vertical de puntos que pasa por U y desde aquí existe vapor a presiones elevadas.

Los equilibrios restantes en este sistema son todos metastables. Por un calentamiento rápido es posible sobrecalentar el azufre rómbico a lo largo de OP, la línea PR, que es la de equilibrio de sobrecalentamiento de  $S(r)$  con  $S(\text{vapor})$ . Análogamente, es posible sobreenfriar el azufre líquido en todo intervalo UK hasta R. En este punto la línea de metastabilidad  $S(r) - S(\text{vapor})$  intersecta otra metastable también, la  $S(\text{líquida}) - S(\text{vapor})$  originando el punto invariante metastable  $S(r) -$

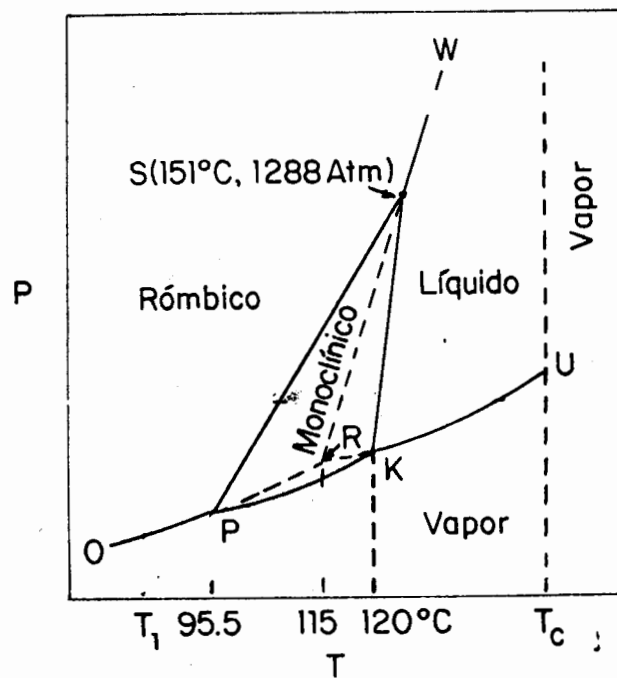


FIGURA 6.17. El sistema azufre (esquema)

S(líquido) - S(vapor). La línea RS muestra la variación de este punto metastable con la presión y es, por esa razón, la línea de los puntos de fusión del azufre rómbico como una función de la presión. Esta línea es una extensión de la estable WS en el intervalo de metastabilidad. Debe quedar bien claro que, cuando tienen lugar varios equilibrios metastables, no aparece el azufre monoclinico; en su lugar, el azufre rómbico se transforma directamente en el líquido según RS, o en vapor según PR sin pasar por la etapa monoclinica.

b) Sistemas de dos componentes.

Sistema Zn-Mg. El diagrama de fases para este sistema se muestra en la figura 6.18 en la que se traza la temperatura en función de la fracción molar de magnesio para una presión constante. Las curvas de enfriamiento para este sistema indican la presencia de dos puntos eutécticos. Uno de ellos, A, consiste en una fracción molar de 0.1 de Mg y se produce a 380°C. El segundo, B, consiste en una fracción molar de 0.74 de Mg y se presenta a 347°C. Cuando se estudian soluciones que contienen más de 0.1 mol por ciento, se descubre que la temperatura a la que se separa una fase sólida se incrementa a lo largo de la curva AC, hasta alcanzar un máximo a 590°C y una fracción molar de 0.33 de Mg. Las soluciones con fracciones molares mayores de 0.33 de Mg, dan como resultado una separación de fase a temperaturas inferiores a 590°C, hasta alcanzar una fracción molar de 0.74 de Mg, el segundo punto eutéctico. La fase sólida que se separa de la mezcla en fusión que tiene una fracción molar de Mg de entre 0.1 y 0.74, no es ni Zn puro, ni de Mg puro, sino que resulta una fase sólida intermedia, con la composición de 0.33 de fracción molar de Mg y 0.67 de fracción molar de Zn. De acuerdo con este hecho, un cálculo simple demostrará que esta fase intermedia puede representarse mediante la fórmula  $MgZn_2$ . Además, se ha encontrado que este compuesto tiene un punto de fusión relativamente definido, que corresponde a 590°C. Las fases que se precipitan del primer punto eutéctico, A, son Zn sólido puro y



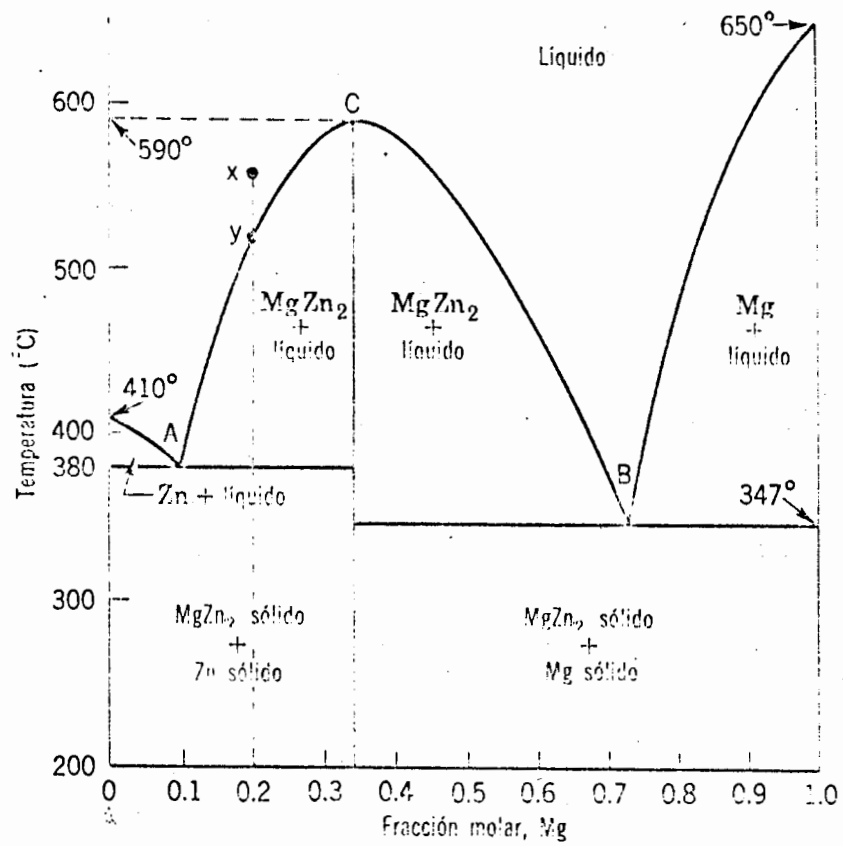


FIGURA 6.18. Diagrama de fases a presión constante para el sistema Zn - Mg

$MgZn_2$  sólido, y en el segundo punto eutéctico, B, Mg sólido puro y  $MgZn_2$ . Un examen de la figura 6.18 revelará que podemos considerar este diagrama como formado por dos diagramas eutécticos simples.

Veamos ahora los cambios de fase que se producen cuando una solución que contiene una fracción molar de 0.2 de Mg y 0.8 de Zn a  $550^\circ C$ , indicada por el punto x de la figura 6.18 se enfría lentamente a  $300^\circ C$ . El líquido persistirá hasta que la temperatura descienda hasta alrededor de  $510^\circ C$ , en donde se alcanza la curva AC en el punto y. En este punto, el compuesto sólido comienza a precipitarse de la solución y existen dos fases en equilibrio. Al reducirse la temperatura, se cristaliza una mayor cantidad de compuesto de la solución y la concentración de ésta estará dada por la curva AC avanzando hacia A. Cuando se llega a la temperatura eutéctica, la concentración del líquido es igual a A y comienza a precipitarse Zn puro de esta solución, al mismo tiempo que lo hace  $MgZn_2$ . Puesto que a esta temperatura existen tres fases en equilibrio, A corresponde a un punto no variable,  $f = c - p + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ , y la temperatura se mantendrá constante hasta que todo el líquido se solidifique. A partir de la temperatura eutéctica hacia abajo, hasta llegar a  $300^\circ C$ , no se registran más cambios de fase y la mezcla sólida se limita a enfriarse. Observe que puesto que el líquido original contenía más Zn que Mg, el sólido final no contendrá Mg sólido, ya que todo este elemento se utilizará en la forma de compuesto. Además, de acuerdo con la estequiometría de la formación de  $MgZn_2$  que indica que 2 moles de Zn reaccionan con 1 mol de Mg para dar 1 mol de  $MgZn_2$ , es evidente que se forma 0.2 mol del compuesto y 0.4 mol de Zn permanece en la mezcla sólida final. Una serie similar de cambios de fase se producirá cuando se enfríe una solución que queda encima de la curva BC, excepto que la mezcla sólida final se compone de Mg y  $MgZn_2$ , puesto que el líquido original era más rico en Mg.

c) Sistema Ni-Cu

En la figura 6.19 se muestra el diagrama de fases del sistema Ni-Cu. Se sabe que cuando un líquido que contiene 30% por peso de Cu en el punto a, se enfría lentamente, la solidificación se inicia a 1375°C, o sea el punto b de la figura. La fase sólida que se separa es una solución sólida homogénea, cuya composición se da en la intersección de la línea de unión cb con el solidus, c en la figura. Puesto que esta solución sólida es más rica en Ni, el líquido restante será más rico en cobre, que tiene un punto de fusión más bajo y, por tanto, el punto de congelación del líquido descenderá. El resultado es que el punto b bajará a la curva líquidus, hasta que la última gota de líquido tenga la composición d. La solidificación total se produce a 1310°C y la solución sólida tiene la composición e, que es la misma que la del líquido original, en a.

Por lo que acabamos de ver, es evidente que la curva líquidus indica la temperatura a la que las soluciones de varias concentraciones comienzan a solidificarse y, por tanto, representa los puntos de congelación de esas soluciones. Del mismo modo, la curva sólídus indica las concentraciones de la solución sólida que se separa en el punto de congelación, es decir, la solución sólida que está en equilibrio con el líquido, dada por una línea de interconexión. Alternativamente, si principiáramos con una solución sólida de composición e, por ejemplo, y aumentamos la temperatura de 1310°C, esta solución sólida comenzaría apenas a fundirse. Por tanto, los puntos de la curva sólídus representan una sección de dos fases, en la que el líquido y la solución sólida están en equilibrio. Las concentraciones de las dos fases que están en equilibrio a una temperatura, están dadas por la intersección de la línea de interconexión con el líquidus y el sólídus.

La cantidad relativa de las dos fases en equilibrio a una temperatura dada se puede observar utilizando la ecuación:  
ecuación:

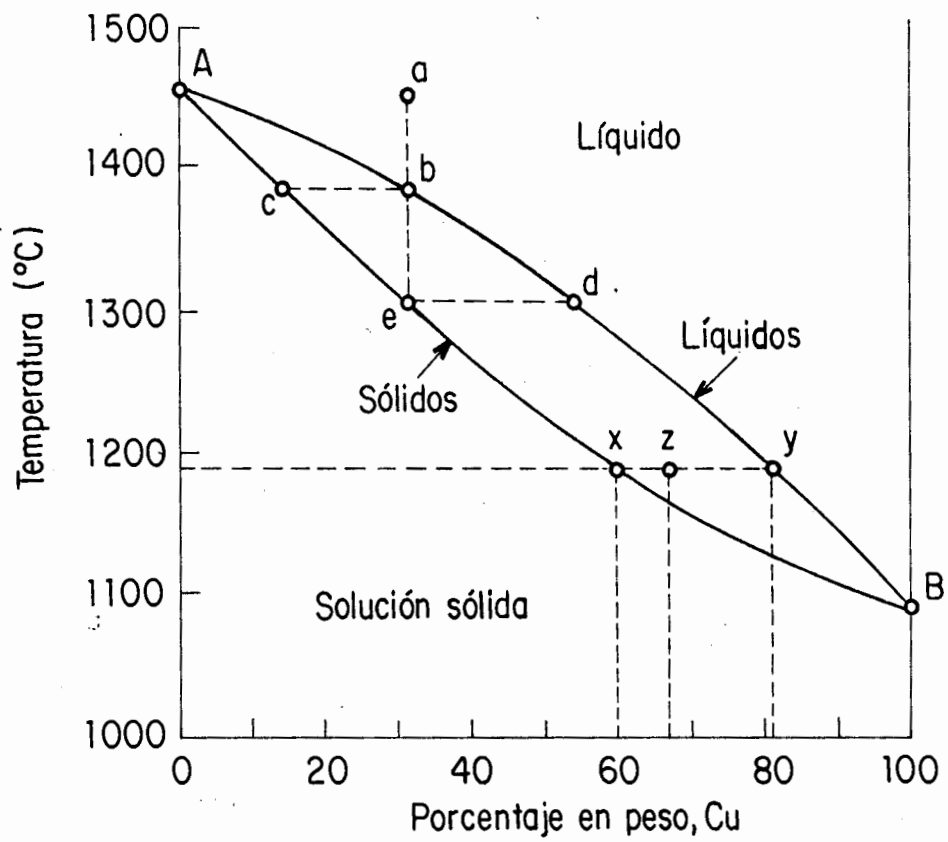


FIGURA 6.19. Diagrama de fases para el sistema Cobre - Niquel, a presión constante.

$$\frac{\text{cantidad de fases líquidas}}{\text{cantidad de fases sólidas}} = \frac{zy}{zx} \quad (6-5)$$

Así, a 1180°C las fases en equilibrio son la solución sólida que contiene 60% de peso de Cu, y la líquida, que contiene 80% de Cu de peso, puntos x y y, respectivamente, en la figura 5.19. Las cantidades relativas de estas fases, que corresponden a la composición bruta z se obtienen mediante la ecuación (6-6).

$$\frac{\text{cantidad de solución sólida que contiene 60\% de peso de Cu}}{\text{cantidad de fusión que contiene 60\% de peso de Cu}} = \frac{xy}{xz} \quad (6-6)$$

Un estudio del sistema AgCu demuestra que la plata puede disolver al cobre a 775°C, sólo hasta el 6% por peso de Cu. También se ha encontrado que la solubilidad de la plata en el cobre, a esa temperatura, se limita a alrededor de 2% por peso de plata. Entre estos extremos, es decir, el 6% por peso de plata y el 98% por peso de Cu, las fases que existen a esa temperatura se componen de varias mezclas de las soluciones sólidas, que tienen las concentraciones antes mencionadas. En la figura 6.20 se presenta el diagrama completo de fases, a presión constante, para el sistema Ag-Cu. Las regiones comprendidas entre los ejes y las curvas de temperatura ABC y DFG, contienen únicamente fases sólidas que se componen de soluciones sólidas no saturadas de Cu(s) en Ag(s) y Ag(s) en Cu(s), respectivamente. Las regiones ABE y DEF, contienen cada una de ellas una fase líquida y otra sólida, que se componen, respectivamente, de soluciones sólidas saturadas de Cu(s) en Ag(s) y Ag(s) en Cu(s). Por debajo de la temperatura indicada por la línea BEF, existen dos soluciones sólidas saturadas, siendo una de ellas de Cu(s) en Ag(s), y la otra de Ag(s) en Cu(s).

Puesto que la línea BEF representa la temperatura más baja a la que puede existir la fase líquida, se le llama temperatura eutéctica, en la cual se encuentran en equilibrio tres fases, un líquido de concentración E y dos soluciones sólidas saturadas, una de las cuales es rica en plata, que tiene la concentración de B y la otra rica en cobre, con la concentración de F. Puesto que en E están presentes tres fases, la regla de

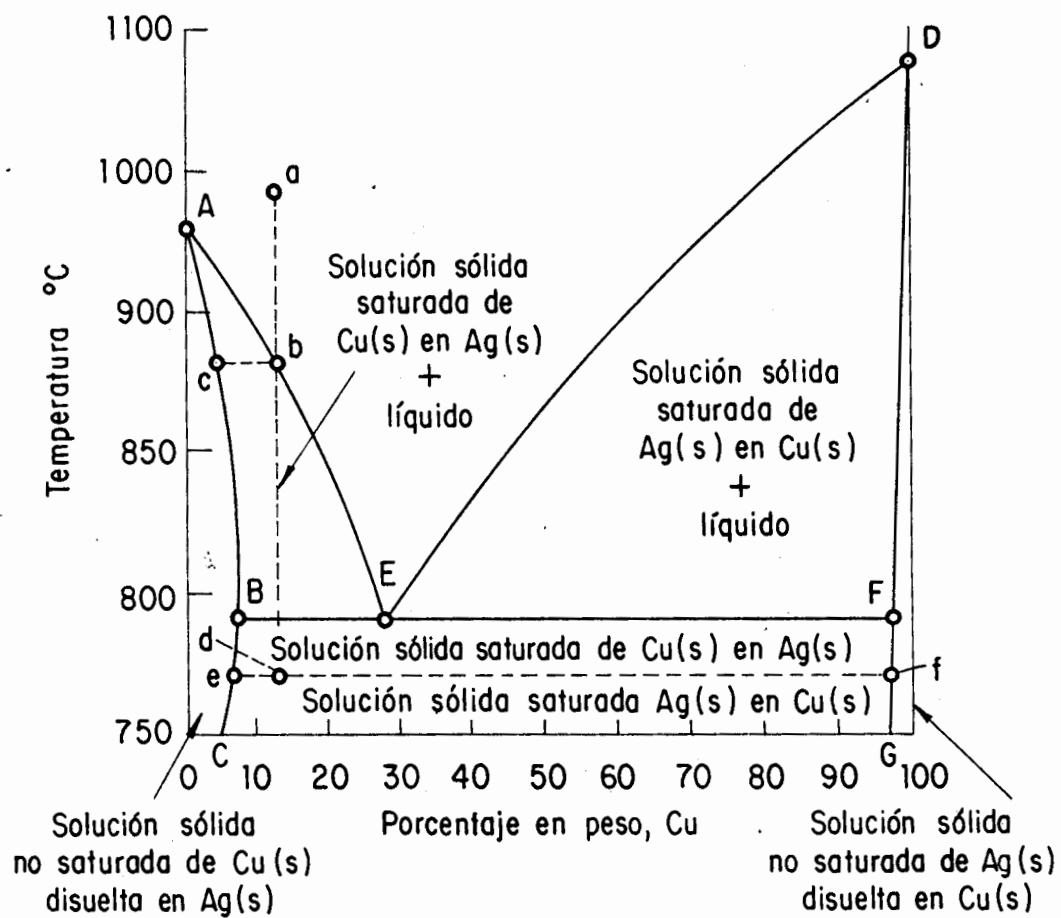
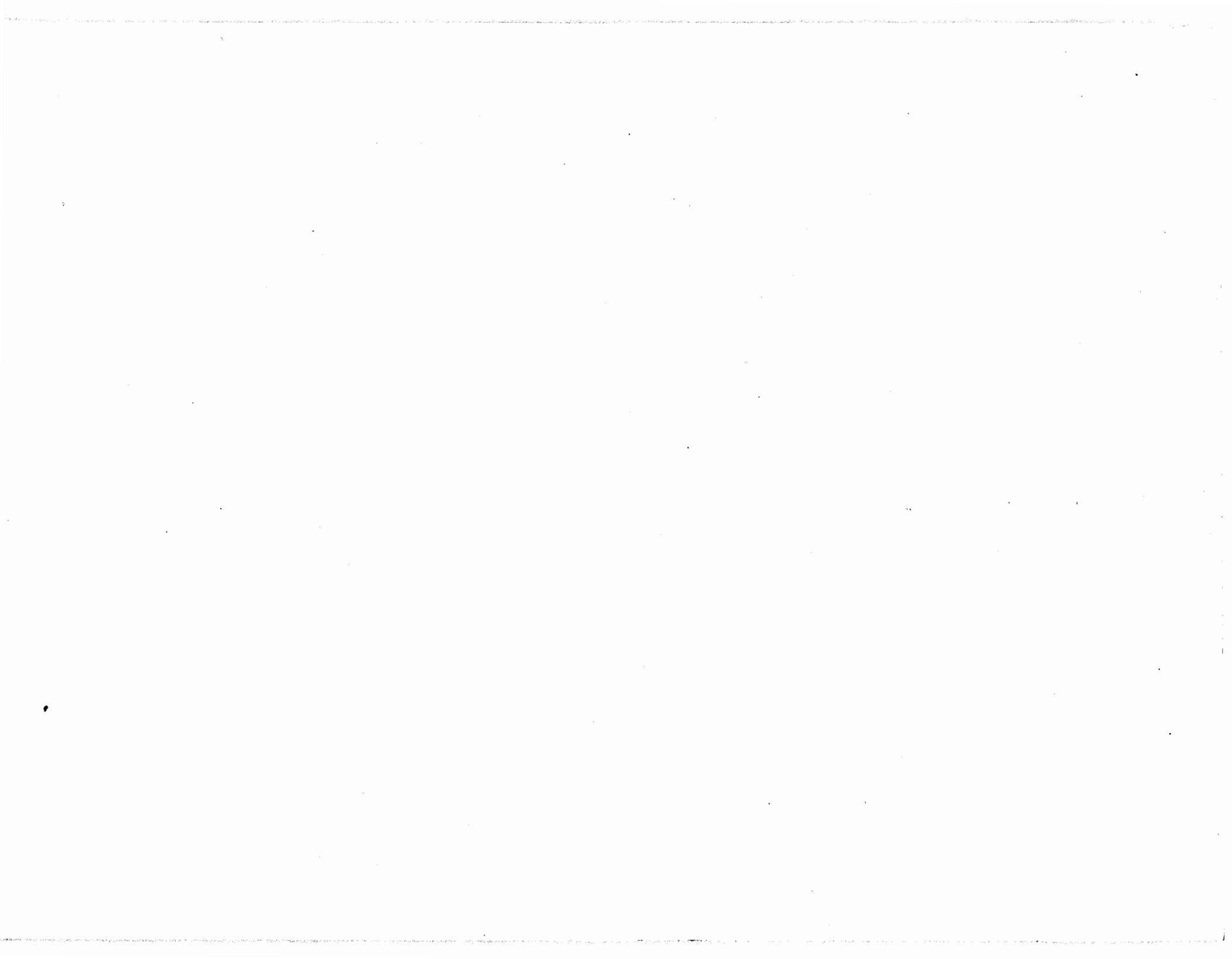


FIGURA 6.20. Diagrama de fases para el sistema Ag-Cu a presión constante, donde se ilustra la inmiscibilidad parcial de soluciones sólidas.

las fases nos indica que los grados de libertad para este sistema binario, a presión constante es  $f = c - p + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ .

Veamos los cambios de fase que se registran cuando un líquido de concentración a, figura (6.20) se enfría lentamente. Cuando se llega a la curva líquidus AE, se obtiene el punto de congelación del líquido de concentración b y la fase sólida se extiende. Esta fase sólida es una solución sólida saturada de Cu(s) en Ag(s), con una composición c dada por la intersección de la línea de interconexión bc con la curva sólidos ABC. Cuando el enfriamiento continúa, la composición de la fase líquida desciende por la línea AE desde el punto b a E y la composición de la solución sólida baja por la línea ABC, desde el punto c a B. Cuando se llega a la temperatura eutéctica, se separan del líquido dos soluciones, de concentraciones B y E, mientras que el líquido tiene ahora la concentración E. Puesto que este sistema de tres fases es invariable, la temperatura se mantendrá constante hasta que todo el líquido se haya solidificado. Un enfriamiento posterior da como resultado la composición de dos soluciones sólidas saturadas, que varían a lo largo de las líneas BC y FG. Cuando se alcanza la temperatura indicada por el punto d, las dos soluciones sólidas saturadas de concentraciones e y f estarán en equilibrio.





## VII. FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO

### VII.1 INTRODUCCION

La palabra isótopo proviene del griego (iso, igual; topos, lugar) y se designa para aquellos átomos de un mismo elemento que contienen en su núcleo el mismo número de protones pero distinto número de neutrones, variando con ello su masa atómica. Los isótopos tienen entonces el mismo número atómico y ocupan una misma posición dentro de la tabla periódica por lo cual sus propiedades químicas son muy parecidas.

Por convención, la notación de los isótopos se realizará de la siguiente manera:  ${}^{16}_8\text{O}$ , donde el superíndice 16 representa el número de masa (protones + neutrones) y el subíndice 8 representa el número atómico. Obsérvese que estos números se escriben antes del elemento.

Los isótopos se pueden dividir en estables e inestables (radiactivos o pesados) según sea su comportamiento en el tiempo. El término "estable" es un término relativo ya que depende de los límites de detección de los tiempos de decaimiento radiactivo cuyas técnicas están en continuo avance, pero ya existe un consenso en cuanto a cuáles son las características que distinguen a estos grupos. Así, las variaciones isotópicas de los elementos estables (ligeros) son el resultado del fraccionamiento isotópico asociado con procesos físicos y químicos, mientras que las variaciones en los isótopos inestables son el resultado de una desintegración radiactiva con emisión de algún tipo durante el proceso.

Las técnicas modernas de espectrometría de masas han hecho posible la medida de las variaciones de abundancia isotópica de los elementos en órdenes de una parte por  $10^4$ , conociéndose hasta el momento más de 300 isótopos estables y más de 1200

inestables. De los elementos naturales sólo 21 son elementos puros, es decir, formados por un solo isótopo. Todos los demás son mezclas de al menos dos isótopos en variadas proporciones, por ejemplo: el boro está formado por 18.98% de  $^{10}\text{B}$  y 81.02% de  $^{11}\text{B}$ . Otros elementos tienen mayor número de isótopos como es el caso del selenio, donde su abundancia en la naturaleza es:

$^{74}\text{Se}$ :	0.87%
$^{76}\text{Se}$ :	9.02%
$^{77}\text{Se}$ :	7.58%
$^{78}\text{Se}$ :	23.52%
$^{80}\text{Se}$ :	49.82%
$^{82}\text{Se}$ :	9.18%

Otros isótopos clasificados como estables son: hidrógeno, oxígeno, carbono, nitrógeno, silicio, cloro, bromo, litio, magnesio y calcio. Para un estudio más completo de los isótopos de estos elementos consúltese a Hoefs (1973).

Las bases de la geoquímica de isótopos estables fueron puestas por Urey en 1947 en sus trabajos sobre las propiedades termodinámicas de las sustancias isotópicas, y por Nier quien desarrolló el espectrómetro de masa en 1940. Antes de explicar en detalle las particularidades del fraccionamiento isotópico es útil presentar algunas de las tendencias generales que se han observado al respecto (véase Allegre y Michard, 1973 y Hoefs, 1973):

1) Para todos los elementos de número atómico menor a 20 se han medido variaciones isotópicas por medio de detectores modernos.

2) Para los elementos con número atómico mayor a 20 se presentan dos casos: i) la mayoría de los elementos tienen una composición isotópica constante (fluctuaciones menores a 1 por  $10^4$ )

y ii) ciertos elementos como Ar, Sr y Pb muestran considerables variaciones en la composición isotópica (algunas veces por factores de 100 a 1000).

3) Los fraccionamientos isotópicos detectables ocurren solo cuando existe una diferencia de masa relativamente grande.

4) Todos aquellos componentes que son estables en un amplio rango de temperatura en sus formas sólida, líquida o gaseosa tienen variaciones en la composición isotópica; ejemplos son el hidrógeno, carbono, oxígeno, nitrógeno y azufre.

5) Con el incremento de la temperatura los factores de fraccionamiento disminuyen, lo cual significa que un ambiente de alta temperatura (ej, roca magmática) tiene menores fraccionamientos que uno de baja temperatura (roca sedimentaria).

6) Durante las reacciones biológicas como por ejemplo, la fotosíntesis, reacciones bacterianas y otros procesos microbiológicos, los isótopos ligeros son enriquecidos preferentemente en los productos de la reacción en relación a las sustancias reaccionantes.

En este capítulo se tratarán las características y procesos del fraccionamiento isotópico causados por procesos químicos, biológicos y físicos, mediante el análisis de uno de los isótopos más estudiado: el azufre. Se verán también algunas generalidades de isótopos de hidrógeno y oxígeno. El carbono se tratará en un capítulo aparte (cap. X) puesto que su estudio requiere del conocimiento previo de conceptos de geoquímica orgánica (cap. IX).

Nota: por razones de presentación del escrito, en algunas ocasiones se escribirán los componentes de materiales sulfurosos en su forma tradicional (ej.  $H_2S$ ,  $PbS$ , etc.) y otras en forma invertida  $SH_2$  correspondientes a la misma sustancia.

Esto en razón de que en varias partes del escrito deberá anteponerse el número del isótopo correspondiente o el valor de  $(\delta)$  para un isótopo determinado. Por ejemplo, la expresión  $\delta^{34}\text{SH}_2$  representa el valor  $\delta$  del isótopo 34 del azufre en el compuesto ácido sulfídrico  $\text{H}_2\text{S}$  ó  $\text{SH}_2$ .

## VII.2 GENERALIDADES SOBRE LOS ISOTOPOS DE AZUFRE

### 1. HISTORIA

La geoquímica de los isótopos de azufre se inicia con el descubrimiento de 3 isótopos estables por Aston en 1933:  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$  y  $^{34}\text{S}$  en proporciones relativas de abundancia de 96/1/3.

Seis años más tarde, A. Nier, et. al. (1939) detectaron un cuarto isótopo estable de azufre:  $^{36}\text{S}$ .

J. Mac Namara y H. Thode (1950) definieron las abundancias relativas para el azufre de los meteoritos (trolita o sulfuro de hierro) según las proporciones siguientes:

$$^{32}\text{S} = 95.081\%$$

$$^{33}\text{S} = 0.750\%$$

$$^{34}\text{S} = 4.215\%$$

$$^{36}\text{S} = 0.017\%$$

Fue necesario esperar los trabajos de Sakai (1957) para conocer la variación de los diferentes coeficientes de fraccionamiento, en función de la temperatura.

Este período marca una acumulación de resultados sobre la composición isotópica del azufre de los materiales extra-terrestres (Feely y Kulp, 1957; Ault y Kulp, 1958; Vinogradov, 1958) y terrestres, ligados a los grandes lopolitos básicos y ultrabásicos (Mac Namara, Szeabo y Thode, 1952; Jensen, 1959; Mongter y Shima, 1962; Smitheringale y Jensen, 1963). Sobre la

composición isotópica de los océanos (Thode y Monster, 1964; Holster y Kaplan, 1966; Rosler-Pilot-Harzwerg y Kruger, 1968; Picot y Harzer, 1970; Eremenko y Pankina, 1971). Sobre la importancia del fraccionamiento isotópico al momento de la reducción de los sulfatos por las bacterias o de la oxidación bacteriana del sulfuro en sulfatos (Harrison y Thode, 1957; Nakai y Jensen, 1960, 1964; Mekhtieva y Kondrateu, 1964).

Rápidamente aparece que la composición isotópica del azufre de los meteoritos es remarcablemente constante. Es así que las primeras grandes compilaciones de los resultados disponibles, W Ault, et al. (1959), muestran que la relación isotópica  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  del azufre de los meteoritos es generalmente comprendida entre 22.18% y 22.24%. Debido a que la relación isotópica  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  del azufre meteorítico es remarcablemente constante y que su valor medio es próximo a la medida de la composición isotópica del azufre en la corteza terrestre ( $^{32}\text{S} = 95.1\%$ ,  $^{33}\text{S} = 0.74\%$ ,  $^{34}\text{S} = 4.2\%$ ,  $^{36}\text{S} = 0.02\%$ ), J. Mac Namara y H. Thode sugirieron la idea de una identidad en el origen de estos metales. Simultáneamente, los estudios sobre los materiales terrestres de la litósfera (serie de referencia) revelaron que la composición isotópica del azufre de las rocas básicas y ultrabásicas es generalmente cercana a la de los meteoritos. Por el contrario, la composición isotópica de sulfuros y sulfatos de la corteza silíca aparece variada en límites relativamente grandes de 10.80% para los sulfatos asociados a los domos salíferos del sur, U.S.A. (Feely y Kulp, 1957), a 23.20% (promedio) para el azufre de sulfuros asociados a arcillas rocas en materia orgánica (Vinofraduo, et al. 1956). La razón de una dispersión tan grande en esta época era desconocida. Desde 1950 Szabo, et al. mostraron que la composición isotópica de los sulfatos marinos es remarcablemente constante para tres grandes océanos (Artico, Atlántico y Pacífico) ya que  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S} = 21.75$ . W. Ault (1959) y J. Kulp (1960, 1969), confirmaron la constancia de la composición isotópica del azuocéanico proponiendo un valor medio de  $21.76 \pm 0.2\%$ . En esta época, J. Feely y J. Kulp (1957) mostraron que la composi-

ción isotópica de los sulfuros evaporíticos del Jurásico eran muy diferentes a los actuales.

El conjunto de resultados analíticos acumulados por estos autores y los sucesores permitieron mostrar la evolución de la composición isotópica del azufre de los sulfatos marinos desde el período actual hasta el Precámbrico. Esta evolución se muestra en la figura 7.1. Los valores propuestos están de acuerdo al nivel de las grandes variaciones de la composición isotópica de los períodos Silúrico-Devónico y Permo Triásico. Por el contrario, las diferencias, a veces importantes, entre las diferentes escalas señalan la dificultad de establecer una escala en donde el interés es fundamental en geoquímica isotópica del azufre.

A mediados de los años 60s, se constata que el azufre mantánico, uno de los principales reservorios terrestres, tiene una composición isotópica remarcablemente constante 22.22%. La composición isotópica del azufre en otros reservorios, litósfera y océanos es variable, y depende del período geológico considerado.

En 1968, Sakai determina por un método semiempírico las relaciones de función de partición de un cierto número de compuestos:  $\text{HS}^-$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{ZnS}$  y  $\text{PbS}$ , de importancia fundamental, en donde liga claramente los mecanismos químicos e isotópicos en función del Eh y pH.

En 1970 A. Ahomoto apoyándose, en parte en los resultados experimentales de Sakai (concernientes al equilibrio sulfatos-sulfuros), y por otro lado sobre los resultados termodinámicos de Holland, Barnes y Hegelson, pone claramente en evidencia la importancia de la fugacidad del oxígeno sobre la composición isotópica del azufre entre 150 y 350°C manifestando sus resultados sobre un diagrama  $\text{fO}_2$ -pH.

Es así que la lista de los parámetros indispensables en geoquí

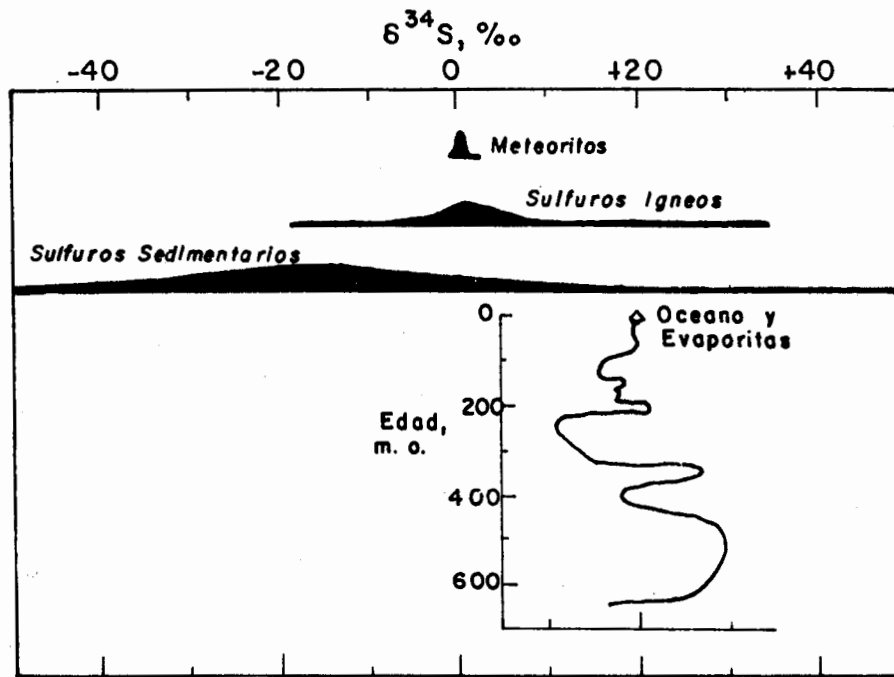


FIGURA 7.1. Variación de la composición isotópica del azufre en la naturaleza. (Según Ohmoto y Rye, 1979)

mica se alarga: temperaturas, pH, fugacidad del oxígeno, azufre y fuerza iónica de la solución.

Las aplicaciones de los isótopos de azufre en la metalogénesis de yacimientos sulfurosos se funda sobre la extensión y la posición del conjunto de valores tomados por la relación  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  del azufre de los sulfuros de un depósito. (Fig. 7.2).

Las variaciones de esta relación son debidas a causas físicas y químicas. En este caso, el fraccionamiento ligado a la diferencia de velocidad en los mecanismos alimentarios isotópicos implica una reacción química global (reversible, equilibrada) entre los compuestos del azufre. Así, ciertas reacciones favorecen a un isótopo en relación a otro, incrementándose, por tanto, su cantidad relativa en uno de los compuestos que resultan de la reacción. Los enlaces formados por los isótopos ligeros ( $^{32}\text{S}$ ) se rompen más fácilmente que los de los isótopos pesados ( $^{34}\text{S}$ ); por tanto, durante una reacción química, las moléculas de los isótopos ligeros reaccionan más rápidamente que las de los pesados. Esta tendencia que tienen los isótopos de segregarse (partición de isótopos entre dos sustancias con diferentes proporciones isotópicas entre ligeros y pesados) es llamado fraccionamiento isotópico cuyas particularidades se verán más adelante (inciso VII 3).

## 2. ELECCION DE ESTANDARES

En el estudio de isótopos estables, el interés principal es la medición de los pequeños cambios en las proporciones de los isótopos, las cuales se han referido a algunos "estándares" de aceptación internacional. La unidad de relación isotópica está dada por el valor delta ( $\delta$ ) expresado en partes por mil (‰).

El  $\delta$  está definido por:

$$\delta = \left[ \frac{\text{proporción isotópica de la muestra}}{\text{proporción isotópica de un estándar}} - 1 \right] \times 1000$$



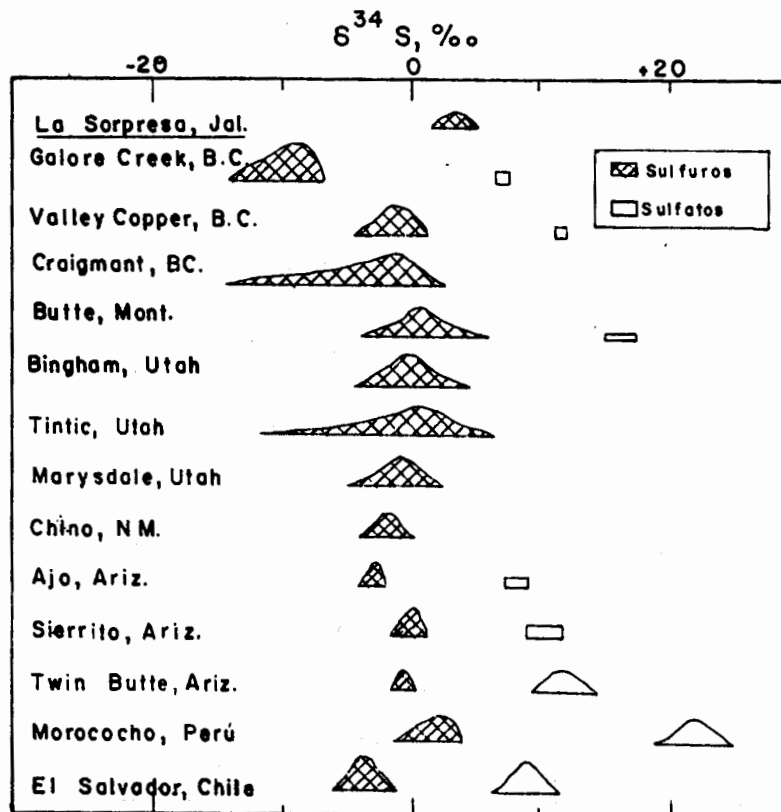


FIGURA 7.2. Presentación esquemática de valores isotópicos del azufre de algunos pórfidos y brechas de cobre. (Tomado de Martínez-Serrano, 1984).

El problema de la selección de un estándar al cual referir todas las determinaciones es complicado. Un estándar debe cumplir plenamente los siguientes requerimientos:

- 1) Ser usado en todo el mundo como punto cero.
- 2) Tener una composición homogénea.
- 3) Estar disponible en cantidades relativamente grandes.
- 4) Ser fácil de manejar en la preparación de medidas químicas e isotópicas.
- 5) Tener un valor medio dentro del intervalo de variación en la naturaleza.

Existe una variedad de materiales que se utilizan como estándares, algunos de los cuales se enlistan en la tabla 7.1. Para el caso del azufre, el patrón de referencia internacional es la troilita del Cañón del Diablo, Arizona, la cual tiene una proporción de  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  igual a 22.22%. La unidad de medición es entonces:

$$\delta^{34}\text{S} (\%) = \frac{^{34}\text{S}/^{32}\text{S} (\text{muestra}) - ^{34}\text{S}/^{32}\text{S} (\text{estándar})}{^{34}\text{S}/^{32}\text{S} (\text{estándar})} \times 1000$$

Así, el valor  $\delta^{34}\text{S}$  del azufre de la troilita del CD es entonces cero. El azufre ligero, con una proporción  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  mayor al de la troilita, tiene un valor  $\delta^{34}\text{S}$  negativo, y el azufre pesado, con una proporción  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  mayor al de la troilita, tiene un valor positivo.

La forma  $\delta^{34}\text{S}\%$  ó factor de enriquecimiento del isótopo  $^{34}\text{S}$  es de gran utilidad ya que simplifica la escritura de las relaciones termodinámicas en base a la geoquímica de isótopos.

### VII.3 NOCION DE FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO

Es sabido que las propiedades químicas de un elemento están re

TABLA 7.1. Estándares mundiales para la determinación de la composición isotópica de algunos elementos. (Tomada de Hoefs, 1973).

ELEMENTO	ESTANDAR	ABREVIATURA
H	1. Composición promedio del agua oceánica	SMOW
C	1. Belemnitella americana de la formación cretácica de PeeDee, Sur de Carolina	PDB
	2. Caliza de Solenhofen, Alemania	SL
S	1. Troilita (FeS) del meteorito férrico del Cañón del Diablo, Arizona	CDT
O	1. Composición promedio del agua oceánica	SMOW

lacionadas con la configuración de su "nube" electrónica, mientras que sus propiedades físicas están ligadas a la estructura de su núcleo (conjunto de neutrones y protones), lugar donde reside la mayor parte de la masa del átomo. Dado que los isótopos de un elemento tienen la misma configuración electrónica, sus propiedades químicas tienen que ser similares. Efectivamente, esto ha sido lo observado, pero hasta ciertos límites.

En efecto, al nivel de la cinética de la reacción química, la masa molecular juega un papel importante. La teoría cuántica permite demostrar que el comportamiento de una molécula es descrito en función de su energía electrónica, de rotación, vibración y translación de la molécula considerada. Esta teoría permite demostrar que la energía electrónica y las de rotación y translación son sensiblemente idénticas para dos moléculas isotópicas ( $^{32}\text{SO}_2$  y  $^{34}\text{SO}_2$ , por ejemplo). La diferencia se sitúa al nivel de las energías de vibración, donde la frecuencia de vibración ( $\nu$ ) de una molécula ligera es superior a la de una pesada. Estas frecuencias están relacionadas por:

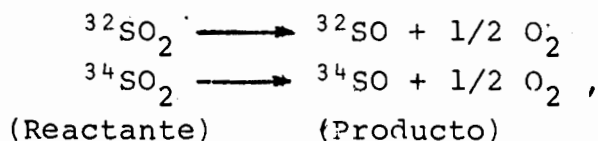
$$\nu_{32} = \nu_{34} \sqrt{\mu_{34} / \mu_{32}},$$

donde  $\mu_{32}$  y  $\mu_{34}$  son las masas reducidas de las moléculas consideradas. Así, para el  $\text{SO}_2$ , la masa reducida será igual a

$$\mu_{32} = \frac{M^{32}\text{S} \times M^{16}\text{O}_2}{M^{32}\text{S} \times M^{16}\text{O}_2} = \frac{32 + 16}{32 + 16} = 1.000$$

$$\mu_{34} = \frac{M^{34}\text{S} \times M^{16}\text{O}_2}{M^{32}\text{S} \times M^{16}\text{O}_2} = \frac{34 + 16}{32 + 16} = 1.04$$

La desigualdad  $\mu_{34} > \mu_{32}$  implica que  $\nu_{32} > \nu_{34}$ . Ahora bien, la constante de velocidad de una reacción química elemental es directamente proporcional a la frecuencia de vibración de la molécula reaccionante. Por consiguiente, la velocidad de reacción es siempre mayor para la molécula ligera (por ejemplo  $^{32}\text{SO}_2$ ) que para la molécula pesada ( $^{34}\text{SO}_2$ ) dada la mayor masa de esta última. Así, al momento de la transformación



el número de moléculas  ${}^{32}\text{SO}_2$  que se descompone es mayor al número de moléculas de  ${}^{34}\text{SO}_2$  que se descomponen durante un mismo lapso de tiempo. Por tanto, en el caso de que la reacción no sea total, en un momento dado el producto SO será más rico en  ${}^{32}\text{S}$  que el reactante  $\text{SO}_2$ . Para esta reacción se puede definir un coeficiente de fraccionamiento:

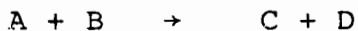
$$K = \frac{\frac{{}^{32}\text{S}}{{}^{34}\text{S}} \cdot \text{SO}}{\frac{{}^{32}\text{S}}{{}^{34}\text{S}} \cdot \text{SO}_2} \qquad (7.1)$$

Se distinguen clásicamente dos tipos de fraccionamiento isotópico:

- Cinético o monodireccional
- Reversible o bidireccional

Se dice que un fraccionamiento isotópico es cinético si el proceso se realiza en un solo sentido. Es el caso, por ejemplo, del fenómeno de difusión, donde el agente que actúa es un cambio en la presión o en la concentración, es decir, la aparición de un gradiente.

Un fraccionamiento isotópico es susceptible de aparecer si una reacción química (que normalmente es reversible) se realiza en condiciones tales que los productos sean inmediatamente eliminados del sistema. Así, en la transformación



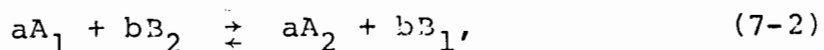
se puede encontrar un medio de eliminar C + D introduciendo al sistema permanentemente los reactantes A + B. De esta mane

ra, la reacción inversa  $C + D \rightarrow A + B$  ya no se produce, apareciendo así un fraccionamiento isotópico. Por ejemplo, un fluido hidrotermal que está saturado en  $H_2S$  bajo cierta presión y temperatura, al momento de llegar al contacto con la atmósfera, un medio infinito donde la presión parcial de  $H_2S$  ( $P_{H_2S}$ ) es despreciable, las moléculas de  $H_2S$  serán eyectadas del fluido y no tendrán ninguna tendencia a penetrar de nuevo en él, dispersándose en la atmósfera.

El fenómeno anterior, conocido como desmezcla, podría ser reversible si las moléculas de  $H_2S$  fueran inyectadas en un medio de dimensiones más restringidas, es decir, donde la presión parcial de  $H_2S$  adquiriera un cierto valor. En este caso, cuando el valor de  $P_{H_2S}$  es mayor en el medio exterior que en el líquido, la fase vapor tenderá a repenetrar en la fase acuosa llegando inclusive a alcanzar el equilibrio. Dicho estado se alcanzará cuando el número de moléculas de  $H_2S$  que deja la fase líquida es (estadísticamente) compensado por el de las moléculas que salen de la fase gaseosa para penetrar en la solución. Cuando el movimiento es perfectamente estacionario, se produce el equilibrio químico e isotópico. La diferencia entre la composición de  $H_2S$  (ag) y  $H_2S$  (g) será igual al coeficiente de fraccionamiento por intercambio isotópico.

Por otro lado, el efecto de la temperatura puede hacer que una reacción sea monodireccional o reversible. El ejemplo más claro de fraccionamiento de este tipo es la interacción de sulfuros-sulfatos, el cual será examinado posteriormente.

Urey (1947) con conceptos muy sencillos, explica las relaciones de función de partición de las moléculas isotópicas llegando a obtener las constantes de equilibrio de las reacciones de intercambio isotópico. Sea la reacción.



en la cual A y B son moléculas que contienen un elemento en co

mún de azufre dentro del caso que nos interesa. Los subíndices 1 y 2 representan el isótopo ligero y pesado ( $^{32}\text{S}$  y  $^{34}\text{S}$ ) respectivamente.

La variación de la energía libre de la reacción se calcula fácilmente mediante la ecuación

$$\Delta G^\circ = a\Delta G^\circ_{A_2} + b\Delta G^\circ_{B_1} - a\Delta G^\circ_{A_1} - b\Delta G^\circ_{B_2} \quad (7-3)$$

Por otra parte, la constante de equilibrio se manifiesta por la relación clásica de termodinámica macroscópica como

$$\ln K = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (7-4)$$

Además, la relación entre energía libre y la función partición se representa por

$$\Delta G_i^\circ = E_i^\circ + RT \ln N - RT \ln Q_i \quad (7-5)$$

donde  $E_i$  es el punto de energía cero de la molécula  $i$ ,  $N$  y  $Q_i$  son respectivamente el número de Avogadro y la función de partición de la molécula  $i$ . Esta relación define muy generalmente la energía libre de un constituyente  $i$  en función de parámetros microscópicos (frecuencia de vibración molecular del componente  $i$ ).

Para cualquier componente de la ecuación (7-3) se podrá expresar la variación de la energía libre en función de los parámetros citados. Por ejemplo, para el componente  $B_1$ ,

$$\Delta G^\circ_{B_1} = E^\circ_{B_1} + RT \ln N - RT \ln Q_{B_1} \quad (7-6)$$

Llevando estas expresiones a la ecuación (7-4), se obtiene que

$$\ln K = \frac{-b(E^\circ_{B_1} + RT \ln N - RT \ln Q_{B_1}) + a(E^\circ_{A_2} + RT \ln N - RT \ln Q_{A_2}) - b(E^\circ_{B_2} + RT \ln N - RT \ln Q_{B_2}) - a(E^\circ_{A_1} + RT \ln N - RT \ln Q_{A_1})}{RT}$$

de donde, despejamos K

$$K = \frac{\left[ \frac{Q_{A_2}}{Q_{A_1}} \right]^a}{\left[ \frac{Q_{B_2}}{Q_{B_1}} \right]^b} \cdot \exp \left( \frac{-aE^\circ_{A_2} + bE^\circ_{B_1} - aE^\circ_{A_1} - bE^\circ_{B_2}}{RT} \right). \quad (7-7)$$

En lugar de tomar  $E^\circ_1$  como "punto de energía cero" se puede considerar como base de la curva de energía potencial de la molécula (Urey, 1947). Como las curvas de energía potencial son prácticamente idénticas para las moléculas isotópicas, la relación (7-7) se simplifica, obteniéndose.

$$K = \frac{\left[ \frac{Q_{A_2}}{Q_{A_1}} \right]^a}{\left[ \frac{Q_{B_2}}{Q_{B_1}} \right]^b} \quad (7-8)$$

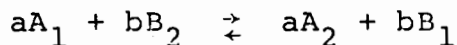
De este modo, gracias al modelo desarrollado por Urey (op. cit.) la constante de equilibrio K de la reacción de intercambio isotópico puede ser calculada si se conocen las relaciones de función de partición  $Q_2/Q_1$  de las moléculas A y B. La estimación del valor numérico de  $Q_2/Q_1$  es muy compleja pero se faci-



lita gracias a las simplificaciones introducidas por Urey y a que existen tablas que muestran las funciones de partición de los principales compuestos sulfurosos gaseosos, acuósos y cristalizados, susceptibles de intervenir en fenómenos hidrotermales (Tabla 7.2). Los resultados consignados fueron obtenidos por M. Sakai (1968). Su empleo es muy sencillo en la medida en que este autor tomó directamente en cuenta el número de átomos de azufre intercambiables igual a:

- 1 para la mayor parte de los compuestos,
- 2 para la piritita y el azufre diatómico, y
- 8 para la molécula  $S_8$

En resumen, para una reacción de intercambio cuyo proceso de equilibrio se escribe



donde A y B son moléculas que tienen un elemento como constituyente común, y los subíndices 1 y 2 indican las moléculas que contienen sólo un isótopo ligero o pesado respectivamente. La constante de equilibrio K (ecuación 7-8) es el cociente de dos funciones de partición (Q), una para las dos moléculas de A y otra para las de B; en otras palabras, el cálculo de las funciones de partición es del mismo tipo que el de las constantes de equilibrio químico, donde la función de partición es función de los niveles de energía de las moléculas (rotacionales, vibracionales, etc.) y de su peso estadístico.

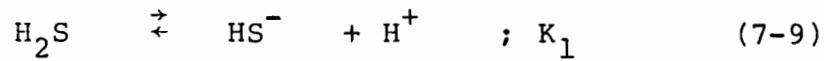
#### VII.4 EQUILIBRIO QUIMICO Y EQUILIBRIO ISOTOPICO

Considérese un sistema formado por  $H_2S$  y  $HS^-$ , el cual tiene un pH menor de 10 y se encuentra a  $25^\circ C$ .

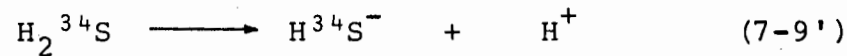
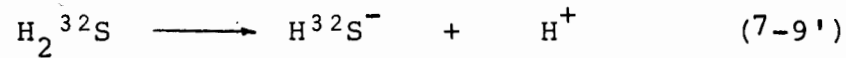
Estos compuestos reaccionan para formar.

TABLA 7.2. Funciones de partición reducida (Q)  
para diferentes compuestos sulfurosos (Según H.  
Sakai, 1968)

COMPUESTO	300	400	500	600	700	800 (°K)
$\text{SO}_4^{2-}$ aq	82.1	51.7	35.2	23.5	18.8	14.0
$\text{SO}_3^-$ aq	71.2	43.1	28.6	20.4	15.2	11.7
$\text{SO}_2$ gas	43.0	27.6	19.1	13.9	10.6	8.2
$\text{H}_2\text{S}$ g-aq	13.0	8.9	6.6	5.1	4.0	3.2
$\text{HS}^-$ aq	9.2	6.7	5.1	3.7	3.0	2.4
$\text{S}_8$ (1/8) g	15.8	8.9	5.7	4.0	2.0	2.2
$\text{S}_2$ (1/2) g	10.1	6.0	4.0	2.8	2.1	1.6
$\text{S}_0$ r6mbico	15.8	-	-	-	-	-
$\text{FeS}_2$ pirita	18.4	10.9	7.0	4.8	3.6	2.7
$\text{ZnS}$ esfalerita	14.3	8.0	5.2	3.6	2.6	2.0
$\text{PbS}$ galena	3.6	2.0	1.3	0.9	0.6	0.5
$\text{S}^{2-}$ aq	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0



Desde el punto de vista isotópico la primera reacción puede escribirse



Las constantes de equilibrio para estas reacciones, por tratarse de especies en disolución, se expresan en términos de sus actividades respectivas de la siguiente forma:

$$K_{32\text{S}} = \frac{a_{\text{H}^{32}\text{S}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2^{32}\text{S}}} \quad (7-11)$$

$$K_{34\text{S}} = \frac{a_{\text{H}^{34}\text{S}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2^{34}\text{S}}} \quad (7-11'')$$

La relación entre  $^{32}\text{S}$  y  $^{34}\text{S}$  se obtiene fácilmente, haciendo el cociente entre las ecuaciones respectivas. De esta manera,

$$\frac{K_{32\text{S}}}{K_{34\text{S}}} = \frac{a_{\text{H}^{32}\text{S}^-} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{H}_2^{34}\text{S}}}{a_{\text{H}_2^{32}\text{S}} \cdot a_{\text{H}^{34}\text{S}^-} \cdot a_{\text{H}^+}} \quad (7-12)$$

simplificando

$$K_{(\text{H}_2\text{S} - \text{HS}^-)} = \frac{K_{32\text{S}}}{K_{34\text{S}}} = \frac{a_{\text{H}^{32}\text{S}^-} \cdot a_{\text{H}_2^{34}\text{S}}}{a_{\text{H}_2^{32}\text{S}} \cdot a_{\text{H}^{34}\text{S}^-}} \quad (7-13)$$

La constante de equilibrio isotópico aparece entonces como una relación de constantes de equilibrio químico  $K_{32\text{S}}$  y  $K_{34\text{S}}$  relativa a los equilibrios del isotopo ligero y pesado respectivamente.

La constante de equilibrio químico clásico depende entre otros factores de la temperatura y el pH, cosa que también ocurrirá en relaciones que involucren a las anteriores. Así, por ejemplo, en el caso de isótopos de azufre, K decrece exponencialmente con el aumento de la temperatura.

Por su parte, el efecto del pH puede deducirse directamente si se obtiene la constante de equilibrio químico de la ecuación (7-9)

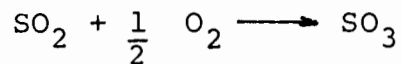
$$K_1 = \frac{a_{HS^-} \cdot a_{H^+}}{a_{H_2S}}$$

de donde,

$$\frac{K_1}{a_{H^+}} = \frac{a_{HS^-}}{a_{H_2S}} \quad (7-14)$$

Se observa que la constante  $K_1$  está afectada por un factor  $\frac{1}{a_{H^+}}$  que por definición es el pH del sistema. Lo mismo podrá afirmarse para los equilibrios isotópicos de  $(^{32}\text{S}/^{34}\text{S})_{H_2S}$  y del  $(^{32}\text{S}/^{34}\text{S})_{HS^-}$ , los cuales dependerán del valor de pH. Por el contrario, la relación  $(^{32}\text{S}/^{34}\text{S})_{H_2S} / (^{32}\text{S}/^{34}\text{S})_{HS^-}$  dependerá sólo de la temperatura, puesto que las actividades del ion  $H^+$  se anulan mutuamente por el efecto de ion común.

Considérese ahora un sistema cuyos componentes están en estado gaseoso, representado por la reacción en equilibrio:



La constante de equilibrio químico puede escribirse en función de las fugacidades respectivas:

$$K = \frac{f_{SO_2} \cdot (f_{O_2})^{1/2}}{f_{SO_3}}$$

y desde el punto de vista isotópico

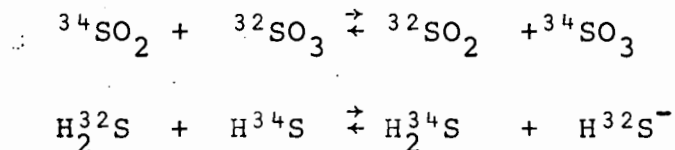
$$K_{(\text{SO}_2 - \text{SO}_3)} = \frac{f_{^{32}\text{SO}_2} / f_{\text{SO}_3}}{f_{^{34}\text{SO}_2} / f_{\text{SO}_3}} \quad (7-15)$$

Las composiciones isotópicas  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  para el  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$  estarán en función de la fugacidad del  $\text{O}_2$  y no dependerán de la temperatura.

De igual manera puede escribirse para el sistema  $\text{H}_2\text{S} - \text{SH}^-$  donde

$$K_{(\text{H}_2\text{S} - \text{SH}^-)} = \frac{a_{\text{H}^{32}\text{S}^-} \cdot a_{\text{H}_2^{32}\text{S}}}{a_{\text{H}^{34}\text{S}^-} \cdot a_{\text{H}_2^{34}\text{S}}} \quad (7-16)$$

Las expresiones de K en las ecuaciones (7-15) y (7-16) corresponden entonces a la ley de acción de masas de los equilibrios isotópicos, más comúnmente expresadas por:



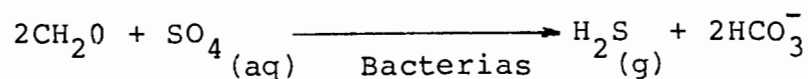
Hasta el momento se ha supuesto implícitamente que el medio en donde ocurren las reacciones es cerrado. Es evidente que las relaciones anteriores serán inaplicables tratándose de un sistema abierto. Este podría ser el caso del proceso removilización de sulfuros de un medio sedimentario por el establecimiento de un circuito convectivo acuoso. Este problema se analizará posteriormente.

#### VII.5 REACCION MONODIRECCIONAL Y FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO

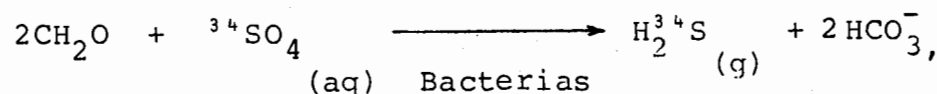
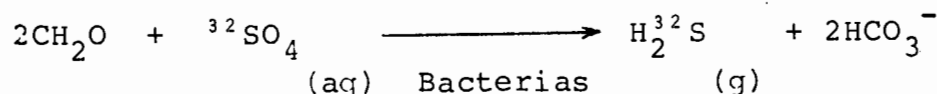
Examinaremos a continuación el caso de un proceso unidireccional como es el caso de la reducción de sulfatos a sulfuros, fenómeno muy común en la formación de yacimiento de azufre biogé

nico a partir de anhídrita en un medio con circulación de materia orgánica y actividad bacteriana.

Según Berner (1973) las bacterias de tipo desulfovibrio desulfuricans, con características reductoras, utilizan los iones sulfatos disueltos (procedentes de anhídritas,  $\text{CaSO}_4$ ) como aceptadores de hidrógeno para oxidar la materia orgánica (comúnmente hidrocarburos) y reducir simultáneamente a los sulfatos. En otras palabras, las bacterias toman el oxígeno de los sulfatos y excretan  $\text{H}_2\text{S}$ , el cual está enriquecido en S con respecto al sulfato. Según Jensen (1959), la reacción que involucra este proceso es del tipo:



Esta reacción de primer orden es en realidad el promedio de dos reacciones elementales si se considera la presencia de los isótopos 32 y 34 del azufre en las especies que intervienen, quedando



las cuales progresan a velocidades diferentes  $V_1$  y  $V_2$  respectivamente de acuerdo a los valores relativos de  $K_1$  y  $K_2$  de las mismas. Por consiguiente,

$$V_1 = K_1 \cdot a_{{}^{32}\text{SO}_4} = \frac{da_{\text{H}_2^{32}\text{S}}}{dt}$$

$$V_2 = K_2 \cdot a_{{}^{34}\text{SO}_4} = \frac{da_{\text{H}_2^{34}\text{S}}}{dt}$$

de donde,

$$\frac{a_{\text{H}_2^{32}\text{S}}}{a_{\text{H}_2^{34}\text{S}}} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{a_{\text{SO}_4^{32}}}{a_{\text{SO}_4^{34}}} =$$

Por el contrario, si los sulfatos no son constantemente rehomogenizados, el enriquecimiento, en  $^{32}\text{S}$  en el  $\text{H}_2\text{S}$  determinará un enriquecimiento progresivo de  $^{34}\text{S}$  en los sulfatos. Se han medido enriquecimientos de  $^{32}\text{S}$  en  $\text{H}_2\text{S}$  del orden del 75% a 25°C en relación al sulfato (Faure, 1979). Para una mayor discusión acerca del fraccionamiento biogénico, véanse los Apuntes de Metalogenia, p. , de esta misma serie).

#### VII.6 FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO POR DIFUSION Y TERMODIFUSION

La difusión es el proceso por el cual una diferencia de concentración de una sustancia disuelta tiende a anularse en sentido del solvente.

La termodifusión es el proceso por el cual una diferencia de concentración de una sustancia disuelta tiende a establecerse en el sentido del solvente bajo la influencia de un gradiente de temperatura.

Estos dos fenómenos implican el desplazamiento de la sustancia disuelta en el solvente inmóvil. En cada uno de los casos tenderá a establecerse un fraccionamiento isotópico si el soluto está constituido por moléculas pesadas y ligeras.

En los sistemas naturales siempre existen gradientes de temperatura de diversa índole e intensidad, por lo que los efectos difusivos y termodifusivos serán antagónicos; esto sin tomar en cuenta los eventuales movimientos convectivos en sentido del solvente que podrían enmascarar los efectos simultáneos de los procesos en cuestión. En otros términos, los efectos de difusión y termodifusión se anulan recíprocamente. Para evaluar la magnitud de cada uno de ellos sería necesario que el solvente fuera una fase inmóvil, es decir, fijo en un medio muy poroso

y prácticamente impermeable, condiciones muy difíciles de obtener.

### VII.7. NOCIÓN DE BALANCE ISOTÓPICO

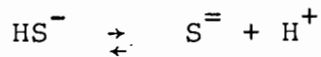
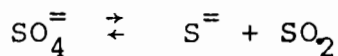
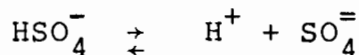
Sakai (1967) demostró que la composición isotópica  $\delta \Sigma^{34}\text{S}$  del azufre total en solución puede expresarse por:

$$\delta \Sigma^{34}\text{S} = \sum_i S_i \cdot X_i, \quad (7-17)$$

donde  $S_i$  es alguno de los compuestos del azufre y  $X_i$  su fracción molar. Así, por ejemplo, para un sistema en el que participen especies como  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{=}$ ,  $\text{H}_2\text{S}^=$ , la composición isotópica total de  $^{34}\text{S}$  estará dada por:

$$\delta \Sigma^{34}\text{S} = (\delta^{34}\text{SO}_4\text{H}^- \cdot X_{\text{HSO}_4^-}) + (\delta^{34}\text{SO}_4^= \cdot X_{\text{SO}_4^=}) + (\delta^{34}\text{SH}_2 \cdot X_{\text{H}_2\text{S}^=}) + (\delta^{34}\text{SH}^- \cdot X_{\text{HS}^-}).$$

La fracción molar  $X_i$  de un constituyente  $i$  se calcula a partir de uno de los equilibrios en los cuales participa este constituyente, como pudiera ser:



En la práctica, la temperatura, la fugacidad del  $\text{O}_2$  y el pH tienen valores fijos y sólo se manifiestan dos constituyentes, pudiéndose despreñar las concentraciones o fracciones molares de las demás especies sulfurosas.

Si X y Y son las especies dominantes, los compuestos isotópi-



cos X y Y estarán manifestados por:

$$\delta^{34}X = \Delta X - Y(T) \frac{Y}{X+Y} \quad (7-18)$$

$$\delta^{34}Y = \Delta X - Y(T) \frac{X}{X+Y} \quad (7-19)$$

Si suponemos un sistema en el que las condiciones sean tan reductoras para que únicamente puedan existir especies como  $H_2S$ ,  $HS^-$  y  $S^{=}$ , las constantes de equilibrio de este sistema se representan como:

$$K_1 = \frac{a_{HS^-} \cdot a_{H^+}}{a_{H_2S}}$$

$$K_2 = \frac{a_{S^{=}} \cdot a_{H^+}}{a_{HS^-}} ;$$

$$\text{a } 25^\circ\text{C: } K_1 = 10^{-7.01} \quad \text{y} \quad K_2 = 10^{-13.9} ;$$

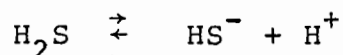
a pH = 7.0:

$$\frac{a_{HS^-}}{a_{H_2S}} = 1.0 \quad \text{y} \quad \frac{a_{S^{=}}}{a_{HS^-}} = 10^{-7}$$

De las relaciones anteriores puede apreciarse que la  $a_{S^{=}}$  es muy inferior a las  $HS^-$  y  $H_2S$ , razón por la cual puede desprejarse en los cálculos.

En este momento es conveniente conocer algunos datos experimentales que resaltan el efecto de la variación de alguno de los parámetros referidos, en un sistema formado por  $HS^-$  y  $H_2S$ , con cantidades insignificantes de  $S^{=}$ ,  $SO_4^{=}$  y  $HSO_4^-$ .

A  $25^\circ\text{C}$  y pH = 7.0, la reacción



procede con cambios molares dados por

$$\Delta H_2S - HS^- = 3.8\%$$

El fraccionamiento isotópico  $\delta^{34}S$  se puede calcular fácilmente a partir de las ecuaciones (7-18) y (7-19) designando con X al componente  $H_2S$  y con Y al  $HS^-$ .

$$\delta^{34}SH_2 = \Delta H_2S - HS^- \cdot \frac{a_{HS^-}}{a_{HS^-} + a_{H_2S}} = + 1.6\%$$

$$\delta^{34}SH^- = \Delta H_2S - HS^- \cdot \frac{a_{H_2S}}{a_{HS^-} + a_{H_2S}} = - 1.6\%$$

Una modificación del pH original implica una importante variación de la relación  $a_{HS^-}/H_2S$ . Así, a un pH = 8 las composiciones isotópicas del sistema se convierten en:

$$\delta^{34}SH_2 = + 3.42\%$$

$$\delta^{34}SH^- = - 0.38\%$$

También se ha observado que la diferencia  $H_2S - HS^-$  disminuye con el incremento de la temperatura aunque esta fluctuación tenderá a ser mínima a temperaturas elevadas por el efecto de termodifusión. Por ejemplo, Barnes, et al. (1961) ha reportado los siguientes datos para una temperatura de 250°C y un pH de 5.3,

$$\delta^{34}SH_2 = + 0.7\%$$

$$\delta^{34}SH^- = - 0.7\%$$

Aumentando el pH a 6.3,

$$\delta^{34}SH_2 = + 1.26\%$$

$$\delta^{34}SH^- = - 1.040\%$$

cos X y Y estarán manifestados por:

$$\delta^{34}\text{X} = \Delta \text{X} - \text{Y(T)} \frac{\text{Y}}{\text{X+Y}} \quad (7-18)$$

$$\delta^{34}\text{Y} = \Delta \text{X} - \text{Y(T)} \frac{\text{X}}{\text{X+Y}} \quad (7-19)$$

Si suponemos un sistema en el que las condiciones sean tan re-  
ductrices para que únicamente puedan existir especies como  $\text{H}_2\text{S}$ ,  
 $\text{HS}^-$  y  $\text{S}^{=}$ , las constantes de equilibrio de este sistema se re-  
presentan como:

$$K_1 = \frac{a_{\text{HS}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2\text{S}}}$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{S}^{=}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HS}^-}} ;$$

$$\text{a } 25^\circ\text{C: } K_1 = 10^{-7.01} \quad \text{y} \quad K_2 = 10^{-13.9} ;$$

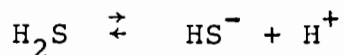
a pH = 7.0:

$$\frac{a_{\text{HS}^-}}{a_{\text{H}_2\text{S}}} = 1.0 \quad \text{y} \quad \frac{a_{\text{S}^{=}}}{a_{\text{HS}^-}} = 10^{-7}$$

De las relaciones anteriores puede apreciarse que la  $a_{\text{S}^{=}}$  es  
muy inferior a las  $\text{HS}^-$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , razón por la cual puede despre-  
ciarse en los cálculos.

En este momento es conveniente conocer algunos datos experimen-  
tales que resaltan el efecto de la variación de alguno de los  
parámetros referidos, en un sistema formado por  $\text{HS}^-$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , con  
cantidades insignificantes de  $\text{S}^{=}$ ,  $\text{SO}_4^{=}$  y  $\text{HSO}_4^-$ .

A  $25^\circ\text{C}$  y pH = 7.0, la reacción



procede con cambios molares dados por

$$\Delta H_2S - HS^- = 3.8\%$$

El fraccionamiento isotópico  $\delta^{34}S$  se puede calcular fácilmente a partir de las ecuaciones (7-18) y (7-19) designando con X al componente  $H_2S$  y con Y al  $HS^-$ .

$$\delta^{34}SH_2 = \Delta H_2S - HS^- \cdot \frac{a_{HS^-}}{a_{HS^-} + a_{H_2S}} = + 1.6\%$$

$$\delta^{34}SH^- = \Delta H_2S - HS^- \cdot \frac{a_{H_2S}}{a_{HS^-} + a_{H_2S}} = - 1.6\%$$

Una modificación del pH original implica una importante variación de la relación  $a_{HS^-}/H_2S$ . Así, a un pH = 8 las composiciones isotópicas del sistema se convierten en:

$$\delta^{34}SH_2 = + 3.42\%$$

$$\delta^{34}SH^- = - 0.38\%$$

También se ha observado que la diferencia  $H_2S - HS^-$  disminuye con el incremento de la temperatura aunque esta fluctuación tenderá a ser mínima a temperaturas elevadas por el efecto de termodifusión. Por ejemplo, Barnes, et al. (1961) ha reportado los siguientes datos para una temperatura de 250°C y un pH de 5.3,

$$\delta^{34}SH_2 = + 0.7\%$$

$$\delta^{34}SH^- = - 0.7\%$$

Aumentando el pH a 6.3,

$$\delta^{34}SH_2 = + 1.26\%$$

$$\delta^{34}SH^- = - 0.40\%$$

## VII.8 FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO DE SULFATOS

El fraccionamiento del azufre contenido en los sulfatos depende de las relaciones que unen a éstos con sulfuros como  $H_2S$ ,  $HS^-$ ,  $S^{2-}$  y  $XS$ , donde X puede ser Cu, Pb, Zn, etc.

Partiendo de las experiencias de Oana, et al. y considerando que entre los sulfatos y los sulfuros se establece un equilibrio químico rápidamente, Ohmoto demostró que a una temperatura de  $250^\circ C$ , la variación de una unidad en el pH o de una unidad logarítmica en la fugacidad del  $O_2$ , determina una variación de +20% en el  $\delta^{34}S$  de los sulfuros metálicos. La importancia de esta fluctuación que corresponde a variación total de  $^{34}S$  (es decir,  $\delta^{34}\Sigma S$ ) se explica por los valores elevados de los componentes del sistema, los cuales oscilan entre 28.6- y 35.2%.

Los procesos más comunes en que participan los sulfatos son los siguientes:

### 1. REDUCCION DE SULFATOS

Harrison y Thode demostraron que la reducción de sulfatos a temperatura ambiente es posible sólo mediante el empleo de reductores muy enérgicos como el ácido yodhídrico. El coeficiente de fraccionamiento isotópico de este caso es de 1.022 a  $25^\circ C$ , cuyo valor es muy próximo al resultante de una reducción bacteriana (1.020 a  $32^\circ C$ ).

Al momento de producirse la reducción irreversible de los sulfatos, el  $H_2S$  se empobrece en  $^{34}S$  en un promedio de -22.0%. Si suponemos que se establece un régimen estacionario entre la difusión del  $SO_4^{2-}$ , su reducción y la producción de  $H_2S$  por reacción con el  $FeS_2$  de los sedimentos, a un pH de 8.5, la mayoría del  $H_2S$  disuelto pasará a  $HS^-$  ya que en tales condiciones  $\frac{a_{HS^-}}{a_{H_2S}} = 1/30$ . Ahora, si tomamos como referencia el  $\delta^{34}S\%$  de los sulfatos del agua de mar, la constante de equilibrio isotó

pico entre  $\text{HS}^-$  y  $\text{FeS}_2$  será de 1.0092 con lo cual este último componente se enriquecerá en  $^{34}\text{S}$  (Sakai, 1968).

## 2. OXIDACION BACTERIANA DE SULFUROS

Los mecanismos elementales implicados en este proceso son más complejos que en el de reducción de sulfatos a sulfuros. Según los datos experimentales y dependiendo del tipo de bacteria utilizada el enriquecimiento en los sulfatos puede ser en isótopos de  $^{32}\text{S}$  o de  $^{34}\text{S}$ , lo cual complica el estudio del fraccionamiento de esta especie.

Por ejemplo, Nakai y Jensen obtuvieron un fraccionamiento isotópico muy bajo en la oxidación de  $\text{FeS}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{SO}_4^{=}$  mediante la acción catalizadora de cultivos de Thiobacillus thioxydans y Thiobacillus thioparus, con valores de enriquecimiento de  $^{34}\text{S}$  en sulfatos comprendidos entre -0.3 y -1.75  $^{34}\text{S}\%$ .

Por su parte, Ivanov, Grinenko y Lein (1968) encontraron valores muy distintos para la oxidación de  $\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$  de hasta + 17%. Además, notaron una actividad bacteriana importante a 85°C.

Otros autores como Kaplan y Rafter (1958) determinaron un enriquecimiento en  $^{34}\text{S}$  de -7.5% en la oxidación bacteriana de  $\text{H}_2\text{S}$  por Thiobacillus concretivarius. Estos resultados están en total oposición a los obtenidos por otros investigadores como Mekhtieva y Kondraten en 1964. Estos autores han señalado la importancia de los mecanismos elementales en la oxidación de  $\text{H}_2\text{S}$  en  $\text{SO}_4^{=}$  la cual se realiza en tres etapas:

- Primera:  $\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{S}^0$ ; sin fraccionamiento
- Segunda:  $\text{S}^0 \longrightarrow \text{S}_m\text{O}_n$ ; acumulación temporal de  $^{32}\text{S}$  en el polithionato intermedio.
- Tercera:  $\text{S}_m\text{O}_n \longrightarrow \text{SO}_4^{=}$ ; los productos finales de  $\text{SO}_4^{=}$  tendrán la misma composición isotópica que  $\text{H}_2\text{S}$ .

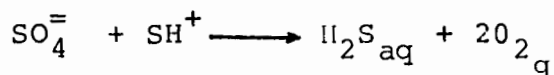
### 3. OXIDACION DE SULFUROS EN SULFATOS

Vinogradov y Grinenko (1964) demostraron que durante la oxidación del azufre en sulfato, este último se empobrece en  $^{34}\text{S}$  en valor aproximado de -1.9% a 25°C. Este valor es muy próximo al determinado por Nakai y Jensen en una oxigenación bacteriana, el cual varía entre -0.03 y + 1.7% a 32°C.

#### VII.9 TERMODINAMICA QUIMICA E ISOTOPICA DEL AZUFRE EN SISTEMAS HIDROTERMALES

La diferencia entre las composiciones isotópicas de un conjunto de compuestos sulfurosos implicados en una reacción química reversible o irreversible depende de la temperatura. Por su parte, el valor de las composiciones isotópicas  $\delta\text{S}\%$  de dos compuestos en equilibrio químico e isotópico depende además de la temperatura, de otros parámetros como  $f_{\text{O}_2}$ , pH, I (fuerza iónica de la solución),  $M^{34}\text{S}$  y  $M^{32}\text{S}$  (molaridad total del azufre utilizado para formar el sistema).

Considérese el sistema representado por



el cual se encuentra a una temperatura lo suficientemente elevada para admitir su reversibilidad. Además, se ha supuesto que la composición isotópica original ( $\Sigma\delta^{34}\text{S}$ ) es 0%.

La constante de equilibrio químico del sistema se puede expresar en función de las actividades de los componentes en estado disuelto y de fugacidades para los gaseosos. Así,

$$K = \frac{a_{\text{H}_2\text{S}} \cdot f_{\text{O}_2}^2}{a_{\text{SO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^2} \quad (7-20)$$

Según la ley de Henry, la actividad de una sustancia disuelta es proporcional a su concentración molar, proporcionalidad que

que se establece mediante un coeficiente de actividad ( $\gamma$ ) propio de cada sustancia. De esta manera,

$$a_i = M_i \gamma_i$$

Sustituyendo la relación anterior en la ecuación (7-20) para los compuestos sulfurosos, se obtiene

$$K = \frac{M_{H_2S} \cdot \gamma_{H_2S} \cdot f_{O_2}^2}{M_{SO_4} \cdot \gamma_{SO_4} \cdot a_{H^+}^2}$$

La actividad del  $H^+$  se ha dejado como tal puesto que cuando sea necesario se puede manejar directamente como pH. Reordenando términos,

$$\frac{M_{H_2S}}{M_{SO_4}} = K \frac{a_{H^+}^2 \cdot \gamma_{SO_4}}{f_{O_2}^2 \cdot \gamma_{H_2S}} \quad (7-21)$$

Si se observan los términos de la relación (7-21) puede decirse inmediatamente que los de la derecha son todos conocidos pues se trata de constantes termodinámicas fácilmente determinables. Entonces, puesto que la  $\Sigma \delta^{34}S$  es constante, la relación entre las molaridades  $M_{H_2S}$  y  $M_{SO_4}$  dependerá de T, pH,  $f_{O_2}$  y de la fuerza iónica I, ya que esta última se calcula directamente como función de los coeficientes de actividad ( $\gamma$ ).

Ahora, de acuerdo a las concentraciones molares relativas del  $H_2S$  y el  $SO_4^{=}$  se podrán presentar dos casos extremos.

Primero, cuando la masa de  $H_2S$  exceda con mucho a la del  $SO_4^{=}$ , es decir

$$M_{H_2S} \gg M_{SO_4} \quad ,$$

la variación isotópica total del azufre ( $\Sigma \delta^{34}S$ ) corresponderá prácticamente a la variación de  $^{34}S$  en el  $H_2S$ . Esto puede escribirse como

$$\Sigma \delta^{34}S = \Sigma \delta^{34}SH_2.$$



Por el contrario, si la concentración del ion  $\text{SO}_4^{=}$  es mucho mayor que la de  $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$ ,

$$M_{\text{SO}_4^{=}} \gg M_{\text{H}_2\text{S}}$$

se concluye, por analogía, que

$$\Sigma \delta^{34}\text{S} = \delta^{34}\text{SO}_4^{=}$$

De manera general, siempre es posible calcular las composiciones isotópicas de dos o más constituyentes de un sistema (X y Y) si se conoce su relación molar  $M_X/M_Y$ . Además, si el sistema químico considerado está en equilibrio químico, los valores de  $M_X$  y  $M_Y$  serán definidos en función de la reacción química de una de estas dos especies y por parámetros de los que dependen ( $a_{\text{H}^+}$ ,  $T$ ,  $f_{\text{O}_2}$ ,  $f_{\text{S}_2}$  e  $I$ ). Si los compuestos X y Y están en equilibrio químico e isotópico, los  $^{34}\delta X$  y  $^{34}\delta Y$  calculados y medidos deberán ser iguales o muy parecidos. Los diagramas propuestos por A. Ahomoto se fundamentan en estos principios y su aplicación tiene enormes consecuencias en metalogena.

No obstante que el azufre tiene varios grados de oxidación (+6, +4, 0, -2) y forma una diversidad de compuestos, las especies estables en geología son muy reducidas, máxime que algunas de ellas están en tan pequeñas cantidades que se pueden despreciar.

Otros compuestos de importancia geológica como  $\text{NaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{CaSO}_4$  presentan un comportamiento muy similar al de las sustancias que tienen fórmulas del mismo tipo, pudiéndose establecer analogías entre ellas. Para una sustancia en particular, por ejemplo el  $\text{NaSO}_4^-$ , la composición isotópica total de  $\delta^{34}\text{S}$  se expresa por la fórmula:

$$\Sigma \delta^{34}\text{S} = (\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}^{\text{X}}_{\text{H}_2\text{S}}}) + (\delta^{34}\text{S}_{\text{HS}^- \cdot \text{X}_{\text{HS}^-}}) + \dots + (\delta^{34}\text{S}_{\text{NaSO}_4^- \cdot \text{X}_{\text{NaSO}_4^-}}).$$

## VII.10.PROCEDIMIENTO ANALITICO

Existen diversos métodos para determinar la abundancia relativa de isótopos estables los cuales se fundamentan en alguna propiedad física que permita detectarlos. Entre los más conocidos están análisis por activación neutrónica, análisis del espectro electromagnético, determinación de gravedad específica de fluidos y análisis por espectrometría de masas.

El método de espectrometría de masas es de los más utilizados para medidas de relaciones isotópicas.

En el caso del azufre, el primer paso consiste en realizar el muestreo de los materiales que se van a analizar. Estos pueden ser sulfuros de la mena, sulfatos asociados, roca total, precipitados a partir de gases geotérmicos, etc.

Una vez obtenida la muestra, se procede a separar las fases sulfurosas de interés, utilizando para ello alguno de los métodos de separación de minerales o especies químicas, ya sea mediante procedimientos físicos como trituración, molienda, vibración, magnetismo, líquidos pesados, separación manual con ayuda de un microscopio estereográfico, etc., o mediante ataque químico de muestra pulverizadas agregando ácidos como el nítrico, clorhídrico o bromídrico. El método utilizado dependerá entonces del estado físico de la muestra, de su composición química y de la fase sulfurosa que nos interese.

El paso siguiente consiste en producir un gas,  $SO_2$ , por reacción de los materiales obtenidos en el paso anterior con algún agente oxidante como  $CuO$ ,  $Cu_2O$ ,  $V_2O_5$  y  $O_2$ . En el caso del  $V_2O_5$ , el sulfuro puro se mezcla con  $V_2O_5$ , se coloca en un tubo de cuarzo y se calienta a  $1000^\circ C$ . A esta temperatura el  $V_2O_5$  libera suficiente oxígeno para oxidar el sulfuro a  $SO_2$ . Cuando

el reactivo utilizado es el  $\text{Cu}_2\text{O}$ , las proporciones relativas de éste con las del sulfuro dependerá de la temperatura de calcinación. La relación ponderal  $\text{Cu}_2\text{O}$ /sulfuro se fija en un promedio de 5 (fig. 7.3 ). La muestra se trata como la anterior. Para evitar la formación de  $\text{SO}_3$  el cual podría producir un fraccionamiento entre  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ , el tubo se enfría rápidamente a temperatura ambiente. A continuación el tubo de cuarzo, cuyos extremos han sido previamente obturados con lana de cuarzo, se introduce en la línea de extracción y purificación de  $\text{SO}_2$ . (fig. 7.4 ).

Para la extracción de sulfatos y de azufre total son necesarios un solvente y un agente reductor. El agente reductor más utilizado es una mezcla de  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HI}$ . El  $\text{H}_2\text{S}$  que se forma puede precipitarse como  $\text{CdS}$ .

Los sulfuros diseminados en muestras de roca pueden ser desintegrados con ácido clorhídrico en presencia de aluminio. El  $\text{H}_2\text{S}$  resultante puede precipitarse como  $\text{CdS}$ . La piritita requiere de una técnica de preparación diferente debido a que su ataque con  $\text{HCl}$  es muy lento. Usualmente se le oxida con ácido nítrico hasta convertirla en sulfato el cual es tratado como se indicó anteriormente.

Después de que se ha obtenido el  $\text{SO}_2$ , este gas se recupera en una trampa enfriadora compuesta por nitrógeno líquido. El proceso de extracción se controla mediante un detector "jauge pirani"; cuando ésta termina, los gases no condensables por el nitrógeno son evacuados por un sistema de bombeo secundario (vacío secundario).

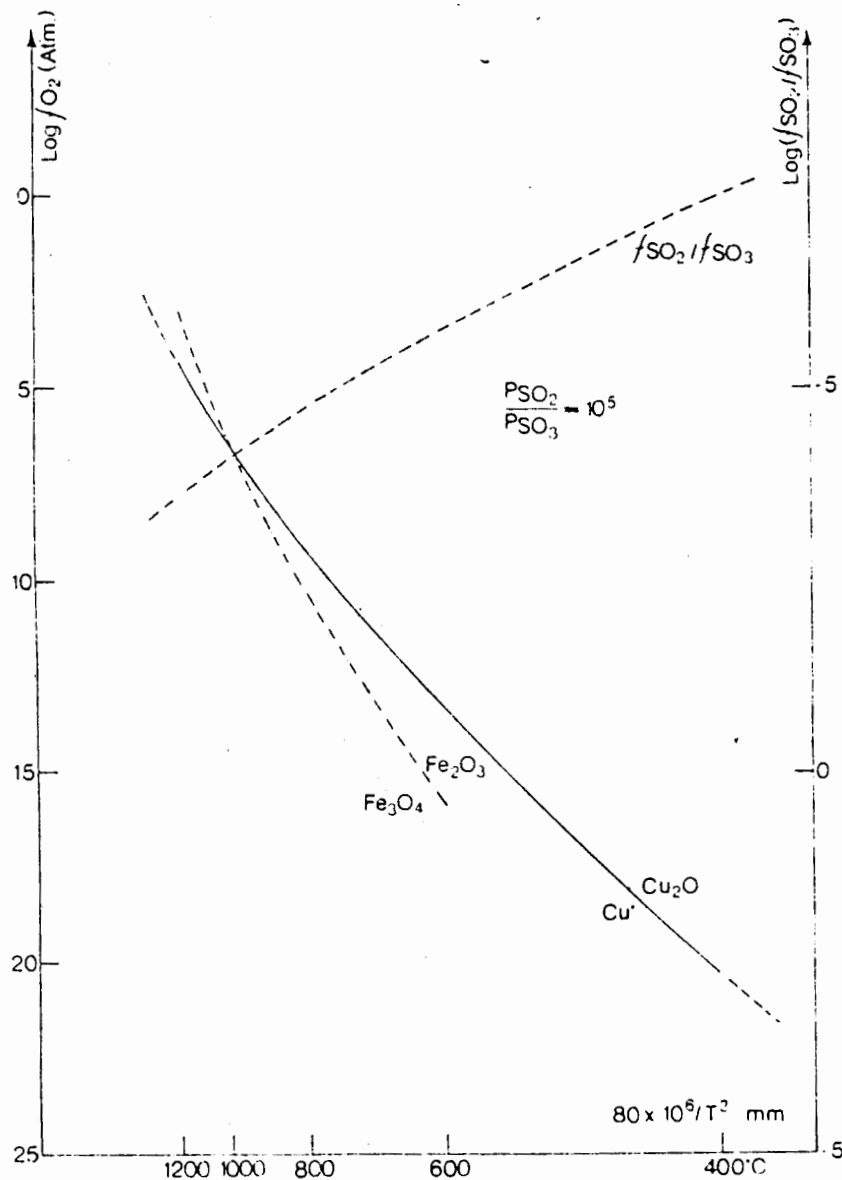


FIGURA 7.3.

Relación de la presión parcial en  $SO_2$  y  $SO_3$  en la línea de extracción en presencia de un exceso del TAMPÓN  $Cu^0 - Cu_2O$  en función de la temperatura de calcinación.

A  $1100^\circ C$  (T de trabajo, este tampón fija la composición mineralógica del producto final de la calcinación ( $Fe_3O_4$ )). En estas condiciones la relación  $\frac{PSO_2}{PSO_3}$  es igual a  $10^5$ . En estas condiciones el fraccionamiento relacionado a una suboxidación de  $SO_2$  en  $SO_3$  es mínimo.

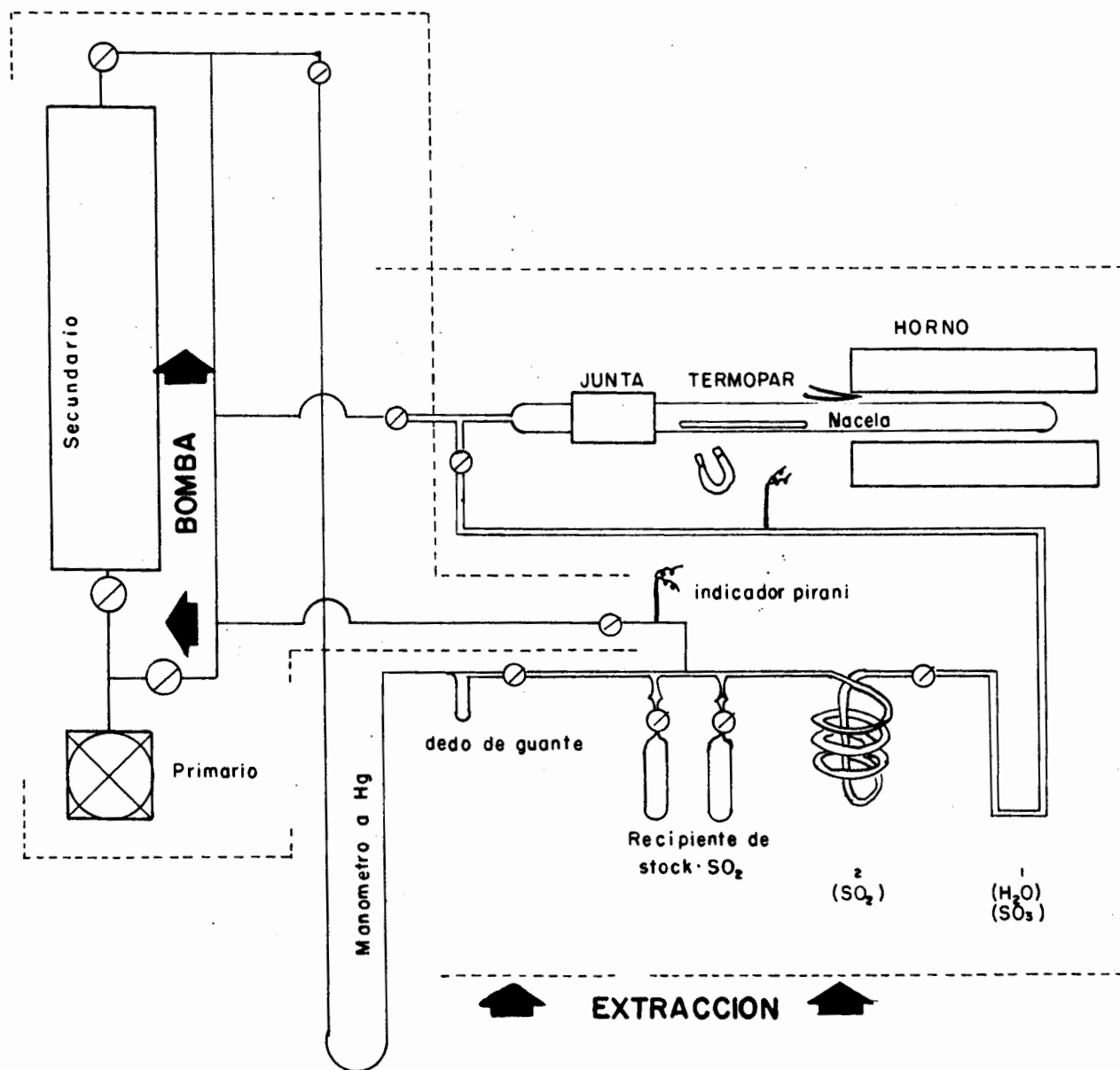


FIGURA 7.4. Línea de extracción y de purificación del  $\text{SO}_2$  (la escala no está respetada).

Algunos de los gases que quedan atrapados junto con el  $\text{SO}_2$  son  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_3$ . El agua y las diferentes formas de  $\text{SO}_3$  ( $\text{SO}_3^\alpha$ ,  $\text{SO}_3^\beta$  y  $\text{SO}_3^\gamma$ ) se eliminan calentando los gases atrapados y enfriándolos en un serpentín mantenido a  $-40^\circ\text{C}$  (fig. 7.5 ). El  $\text{SO}_2$  es atrapado inmediatamente a una temperatura de  $-110^\circ\text{C}$  y el anhídrico carbónico se evacúa por una bomba secundaria. Al término de esta purificación el  $\text{SO}_2$  se calienta y se concentra por nitrógeno en una "dedo de guante" (fig. 7.4 ) comunicado a un monómetro de mercurio. Este último implemento permite medir el rendimiento global de la extracción (fig. 7.6 ). Finalmente, el gas es colectado y colocado en una trampa al vacío listo para ser analizado.

#### VII. 11 MEDIDAS ESPECTROMETRICAS

La muestra de  $\text{SO}_2$  a analizar se introduce en un espectrómetro de masas. La fig. 7.7 corresponde a un espectrómetro VG-602.

Las moléculas del gas introducidas dentro de la cámara de ionización son sometidas a un bombardeo por haces de electrones emitidos por un filamento caliente y focalizados por el campo magnético de un imán. Las moléculas de tal manera ionizadas son extraídas de la cámara y aceleradas por un campo electrónico.

Las moléculas salen de la fuente bajo la forma de un haz estrecho que penetra dentro de un campo magnético que las desvía en función de la relación de masa y la carga según la fórmula:

$$R = \frac{2VM}{eB^2}$$

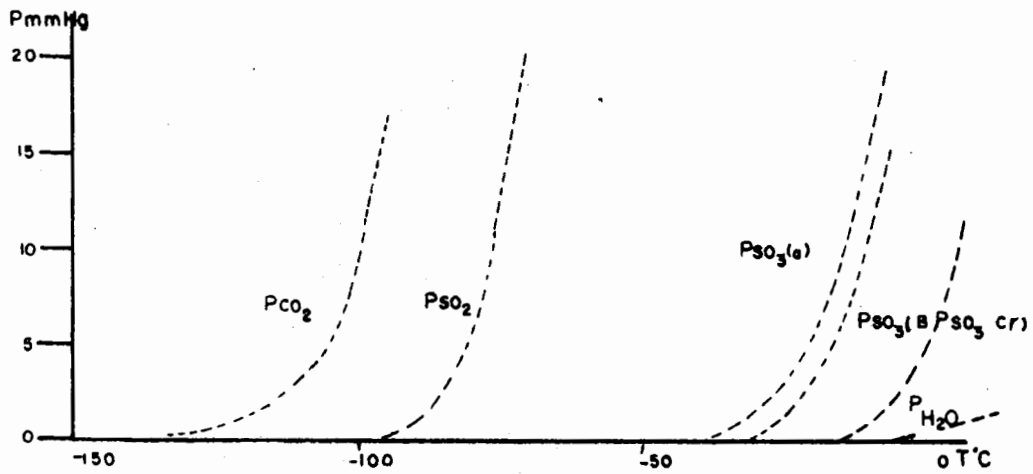


FIGURA 7.5. Curva de tensión de vapor H<sub>2</sub>O, (SO<sub>3</sub>, d.β, γ), SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>

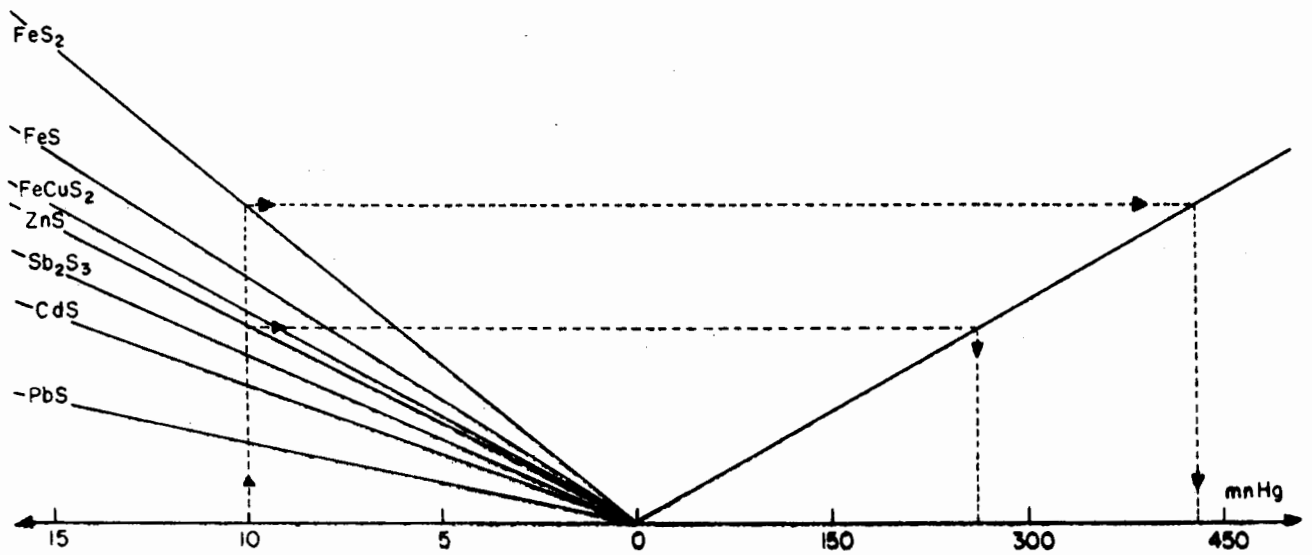


FIGURA 7.6. Abaco para calcular el rendimiento global de la extracción. Ej. a 10 mg de FeS<sub>2</sub>, el rendimiento teórico, en mm Hg es de 423. Después de la extracción se mide 420 mm Hg, por lo que el rendimiento será  $R_{Ext}/R_{Teor.} = 99.29\%$

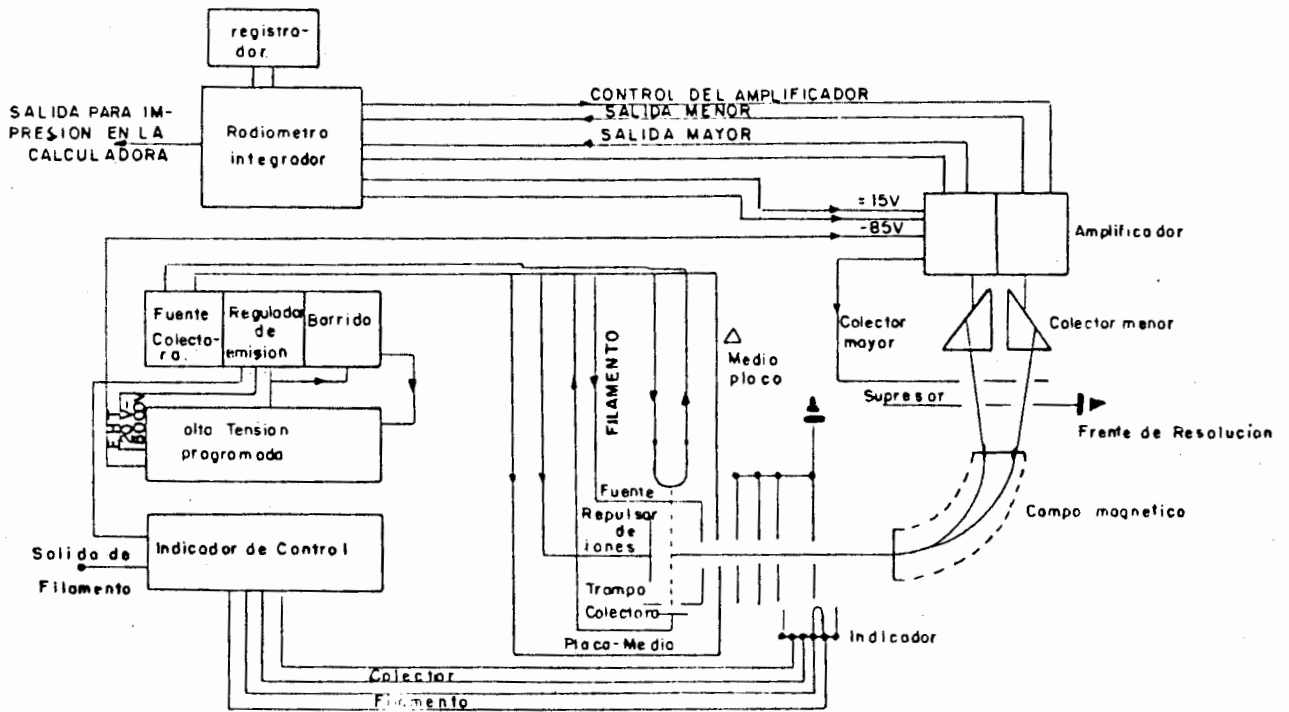


Fig. Principio del funcionamiento de espectrómetro de masas, tipo Vg 602 D, esquematizado.



donde:

M = masa del ion

e = carga del electrón

R = radio de curvatura de la trayectoria del ion de masa  
m y de carga q

V = fuente potencial (alta tensión)

B = campo magnético deflector

Los rayos correspondientes a las diferentes masas son focalizados sucesivamente en el frente del colector. Las intensidades de las corrientes obtenidas son función directa de las concentraciones de los átomos correspondientes en la mezcla analizada.

Finalmente, las señales son amplificadas, medidas y registradas. El conjunto de relaciones ( $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ) de la muestra y el ( $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ) del estándar se tratan en una calculadora programable que da directamente el valor de  $\delta^{34}\text{S}\%$ . La muestra de referencia puede ser interna o estar constituida por anhídrido sulfuroso industrial. Para que los resultados tengan valor internacional deben estar referidos a la Troilita del Cañón del Diablo (C.D.T.).

#### VII.1 . LOS ISOTOPOS DE HIDROGENO Y OXIGENO

Hasta 1931 se pensaba que el hidrógeno consistía de un sólo isótopo. Urey, et al. (1932) descubrió un segundo isótopo estable más pesado, al que llamó deuterio. Las abundancias relativas de estos dos isótopos fueron determinadas por Way, et al. (1950):

$${}^1\text{H} = 99.9844\%$$

$${}^2\text{D} = 0.0156\%$$

Existe un tercer isótopo llamado tritio ( ${}^3\text{T}$ ) el cual es radiactivo con una vida media aproximada de 12.5 años.

El oxígeno es el elemento más abundante de la corteza terrestre y se le encuentra en estado gaseoso, líquido o formando compuestos sólidos, la mayoría de los cuales son térmicamente estables en un amplio rango de temperaturas. Este elemento está formado en la naturaleza por tres isótopos estables cuyas abundancias relativas según los análisis efectuados por Garlick, 1969 son:

$${}^{16}\text{O} = 99.763\%$$

$${}^{17}\text{O} = 0.0375\%$$

$${}^{18}\text{O} = 0.1995\%$$

Son numerosos los trabajos aparecidos sobre la isotopía del hidrógeno y el oxígeno, entre los que pueden citarse los de Epstein (1956), White (1968), Sheppard (1977), Friedman, et al, (1970), Taylor (1979) y otros.

Los átomos de oxígeno e hidrógeno forman el compuesto agua, el cual tiene un comportamiento geoquímico particular desde diversos puntos de vista: por su origen (aguas meteóricas, connatas, juveniles, magmáticas, etc.), para su química, por su salinidad, etc.

Como resultado de la existencia de diversos isótopos de los elementos mencionados, se pueden formar diferentes tipos de aguas que varían en sus proporciones isotópicas, por ejemplo:  $\text{H}_2 {}^{18}\text{O}$ ,  $\text{H}_2 {}^{17}\text{O}$ ,  $\text{H}_2 {}^{16}\text{O}$ ,  $\text{D}_2 {}^{18}\text{O}$ ,  $\text{D}_2 {}^{17}\text{O}$ ,  $\text{D}_2 {}^{16}\text{O}$ ,  $\text{DH} {}^{18}\text{O}$ ,  $\text{DH} {}^{17}\text{O}$ ,  $\text{DH} {}^{16}\text{O}$  (no se tomó en cuenta al isótopo tritio).

## B I B L I O G R A F I A

- Arnold M., Bernard A.J. et. Soler E. (1977) Premier apport géochimie des isotopes du soufre á lo comprehension de la genésés des mineralisations pyritenses de la Province de Huelva (España). Mineral Deposito, 12, pp. 197-218.
- Arnold M. (1978-81) Cristallogenése et géochemie isotopique de la pyrite: apport a la metallogenese des amas sulfures associés a un volcanisme sous-marin. These I.N.P.L.. Sc. de la Terre. Mem. No. 40 (1981) 410 p
- Arnold M. and Sheppar S.M.F. (1981) East Pacific Rise at latitude 21°N: isotopic composition and origin of the hydrothermal sulphur. Earth and Planet. Sci. Letters.
- Arnold M. et E. González Partida (1984). Province de Taxco Guanajuato. Origine du soufre at des meteax du quelques mineralisations filoniennes á Au-Ag (Mex.) mineral Depita (por salir).
- Aston F. W. (1933) Mass spectra and isotopes. Edward Arnold, London 2nd. Ed. (1942).
- Ault W.V. and Kulp J.L. (1960) Sulfur isotopes and ore deposits. Econ. Geol., 55, pp. 73-100.
- Ault W.V. and Kulp J.L. (1969) Isotopic geochemistry of sulphur. Geochim. Cosmochim. Acta, 16, pp. 201-235.
- Barner, R.A. (1973) Pyrite formation in the oceans. Preecedings of symposium on hydrogeochemistry. In Gerson Ed., pp. 402-417.
- Barnes H. L. and Kullerud G. (1961). Equilibria in sulfur containing aqueons solutions in the system Fe-S-O and their correlation during ore deposition. Econ. Geol. v. 56, pp. 648-688.
- Barnes, H. L. (1979) Solubilities of ore minerals. In Barnes. Geochemistry of ore deposits, 2nd. edition, pp. 404-460.
- Buschendorf F., Nielsen H., Pochelt H., Ricke W W. (1963) Schwefel-Isotopen Untersuchungen om pyrit-Sphalerit baryt-lager Meggen/lenne (Deutschland) and an verschiedenen devon-evaporiten, Geuchim Cosmochim Acta v. 27, p. 501.

- Broecker, W.S. and Obersby V.M. (1971) Chemical equilibrium in the earth, Mc Grow Hill. New York, 318 p.
- Cloke P. L. (1973) In Ellis A. J. Chemical processes in hydrothermal system, a review, pp. 1-27. Proceedings of symposium on hydrogeochemistry and biogeochemistry, Clarke editor. New York, 662. p.
- Emenko, N. A. and Pankina R.G. (1971). The evolution of ocean salt composition on the basis of the  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  ratio in sulphate-Sulphur. 24nd Congrès g ol. Montreal, section 10, pp. 291-295.
- Ellis A. J. and Gigenback W. (1971). Hydrogen sulphide ionization and sulphur hydrolysis in high temperature solution. Geochim. Cosmochim. Acta, 35 pp. 247-260.
- Estep P. A., Rouach, J. J. and Karr Jr. (1968) Amm. Chem., 10, pp. 358; P.A. Estep.
- Feely H. W. and Kulp J. T. (1957) The origin of Gulf Coast Salt dome sulfur deposits. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 41, pp. 1802-1853.
- González Partida E. (1981) La Province filonienne Au-Ag de Taxco Guanajuato (Mexique). C.R.D.G. C. N. R.S. These de Dr. Ing. I. N. P. L. E. de S.G. 234 p.
- González Partida E. (1982) Estudio de la fase fluida y sus relaciones con la mineralización de Miahuatlán-Ixtapan del Oro, Edo. de M x. Soc. Geol. M x. Conv. Nac. (por salir)
- Helgenson H. C. (1969) Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperature and pressures. Amer. Journ. Sci, V. 269 pp. 729-804.
- Holster W.T. and Kaplan J. R. (1966) Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. Chem. Geol. I. pp. 93-135
- Ivanov, M. V., Grinencko V. A. et lein A. Y. (1968) Exogenetic formation of sulfuric acid in fumarola fields of volcanoes of the Kurie Islands. Trans. Geokhimiya, No. 11 p. 1388-1394.
- Igumnov, S. A. (1976) Sulfur isotope exchange between sulfide and sulfate in hydrothermal solutions. Geochemistry Internat, v.2., pp. 119-124
- Jensen M. L. (1959) Bacteriogenic sulfur isotopic ratios in geology. Beitrage zur mineral and Petro. 11 pp. 405-414.

- Hoepf, J. (1973) Stable isotope geochemistry, Springer Verlag, Berlin, 140 p.
- Kajiwara Y., Krouse H. R. (1971) Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems. *Lan. Journ Earth Sc.* 8, pp. 1397-1408.
- Kamada E., Sakai H. and Kishima N. (1980) Experimental Study of sulfur isotope exchange between  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{H}_2\text{S}$  (aqueous) at 400°C and 1000 bars pressure. *Okayama Univers. v. 50*, pp. 1-15
- Mekhtieva V. L. and Kondrateu R. M. (1964). Fractionation of stable sulfur isotopes during bacterial redox reactions. *Chemistry of the Earth Crust. A.P. Vinogradov Ed., v. 2*, pp. 642-657.
- Mottl M. J. and Holland H. D. (1978). Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by sea water. I. Experimental results for major and minor components of sea water. *Geochim Cosmochim. Acta V. 42* pp. 1103-1115.
- Mac Namara J. and Thode H. G. (1950). Comparaison of isotopic constitution of terrestrial and meteoric sulfur *Phus. Rev.* 79, pp. 307-308.
- Mottl, M. J., Holland H. D. and Core R. S. (1979). Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by sea water. II. Experimental results for Fe, Mn and sulfur species. *Geochim. Cosmochim. Acta v. 43*, pp. 869-884.
- Nakamoto K. (1963). Infrared spectra of inorganic and coordination compounds John Wiley at Sons. Ed., v. 1 p. 328.
- Nielsen H. and Ricke W. (1964). Schwefel-Isotopenverhältnisse von evaporiten aus Deutschland; ein Beitrag zur Kenntnis von S S in meerwasser-sulfat. *Geochim. Cosmochim. Acta, V. 28*, pp.577-591.
- Nielsen H. (1978). Sulfur isotopes. *Ind Handbook of Geochemistry*, K. H. Wedpfl. ed. (Springerverlag, Berlin), 16-B.
- Nier, A. U. Gulbransen E.A. (1939). Variations in the relative abundance of the carbon isotopes. *J. Amer. Chem. Soc.* 61.
- Ohmoto H. (1970). Influence of ph and  $f_{\text{O}_2}$  of hydrothermal fluids on the isotopic ratios of sulfur species *Geol. Soc. America. Ann., Mtg. M. Lwaukee Ahs.* p. 640.

- Ohomoto H. (1972). Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.* v. 67 pp. 551-578.
- Ohomoto H. and Rye R. (1979). Isotopes of sulfur and carbon. In Barnes ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 2nd. ed., pp. 509-567.
- Rosler H. J. Pilot J., Harzard und Kroger P. (1972). Isotopengeochemische untersuchungen (a.s.c.); and saliner und sapropeldimenten, mitter Europe. Report XIII Intern. Conf., C, pp. 89-100.
- Rye R. O. and Czamanske G. H. (1969). Experimental determination of sphalerite-galene sulfur isotope fractionation and application to the ores at Providence Mex. *Geol. Soc. America Ann. Mtg. (Milwaukee) Abs.*, pp. 195-196.
- Sangster D.F. (1968). Relative sulfur isotope abundances of ancient seas and stratabound sulphide deposits. *Geol. Assoc. Canada Proc.* v. 19, pp. 79-91.
- Sangster D.F. (1971). Sulfur isotopes, stratabound sulphide deposits and ancient seas. *Mining Geol. Japan*, spec. issue, v. 295-299.
- Sakai H. (1975). Fractionation of sulfur isotopes in nature. *Geochim. Cosmo. Acta.* v. 12 pp. 150-165.
- Sakai H. (1968). Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. *Geochem. Journ.*, v. 2 pp. 29-49.
- Sakai H. and Dickenson F.W. (1978). Experimental determination of the rate and equilibrium fractionation factors of sulfur isotope exchange between sulfate and sulfide in slightly acid solutions at 300°C and bars. *Earth and Planet. Sci. Letters*, 39, pp. 151-161
- Thode H. G., Monster J. and Dunford H. (1961). Sulphur isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 25 pp. 159-174.
- Thode H. G. and Monster J. (1965). Sulfur isotope geochemistry of petroleum evaporites and ancient seas. *Amer. Assoc. of Petroleum Geologists*, v. 4 pp. 367-377.
- Urey H. . (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journ Chem. Soc.*, pp. 562-581.
- Verble L. J. and Wallis R.F. (1969). Infrared studies of lattice vibrations in iron pyrite. *Phys. Rev.* v. 182 No. 3 pp. 783-789.

- Vinogradov A.P. Chupakin M. S. et Grinenko W.A. (1956).  
S/ S isotope variations in sulfures (en ruso)  
Geochimia v. 4, pp. 3.9.
- Vinogradov A.P. and Grinenko V.A. (1964). Causes for considerable  
variations in the isotopic composition of  
sedimentary sulfides. Chemistry of the Earth  
Crust. A.P. Vinogradov, Ed. V. 2 pp. 621-629.
- Weiting M. and Werble M. (1979). Cita en "The infra-red  
spectra of minerals V. C. Farmer Ed., 1974,  
mineralogical Society. Monograph. 4, 1 Vol. 539 p.  
Mineralogical Society, London.





## VIII. DECAIMIENTO RADIOACTIVO

### VIII.1. PRINCIPIOS GENERALES DEL DECAIMIENTO RADIOACTIVO.

Como se vio en el capítulo anterior, el fraccionamiento isotópico debido a procesos fisicoquímicos se restringe a los elementos ligeros ( $M < 40$ ) donde los productos resultantes son variaciones en las proporciones relativas de cada uno de los isótopos de un elemento, conservándose la identidad química de la sustancia. Por otra parte, en los elementos de masa atómica mayor también se han observado grandes variaciones en las abundancias de ciertos isótopos, variaciones que no pueden explicarse solamente por mecanismos fisico-químicos puesto que en ellas participa además, el proceso de radioactividad. Un ejemplo de variación del contenido isotópico de una sustancia se ilustra en la fig. 8.1 donde aparece la composición isotópica del Pb en una galeña y un Zircón.

La radioactividad es un fenómeno natural (también artificial) descubierto por Beckerel (1896) mediante el cual una sustancia emite partículas energéticas y/o radiación durante un proceso de decaimiento radioactivo. A su vez, el decaimiento radioactivo es la desintegración espontánea de los átomos de ciertos núclidos, los cuales pueden ser estables o inestables durante el decaimiento, hasta que llegue finalmente a un núclido estable. Por ejemplo, todos los isótopos de uranio son radioactivos, mientras que del potasio sólo algunos lo son. En la fig. 8.2 se muestran los núclidos de los principales elementos pesados.

Los mecanismos fundamentales del decaimiento radioactivo son cinco: decaimiento beta ( $\beta^-$ ), decaimiento por emisión de positrón ( $\beta^+$ ), decaimiento por captura electrónica (C.E), decaimiento en ramificación y decaimiento por emisión alfa ( $\alpha$ ). Estos

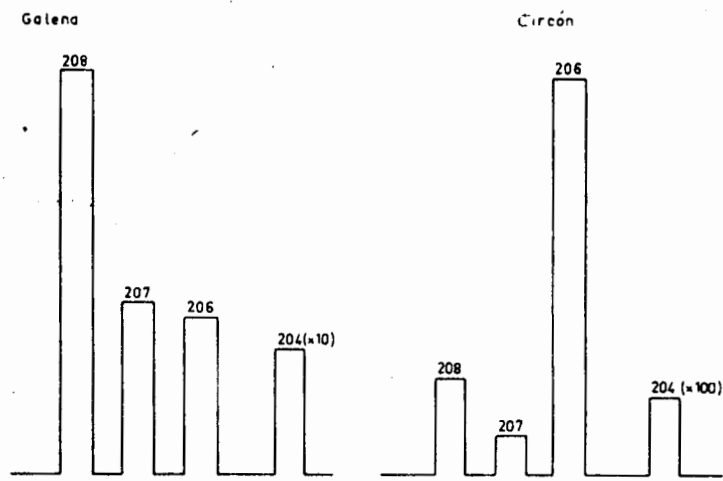


FIGURA 8.1. Composición isotópica del plomo en minerales de galena y circón. (Tomado de Allegre, 1981, p. 115).

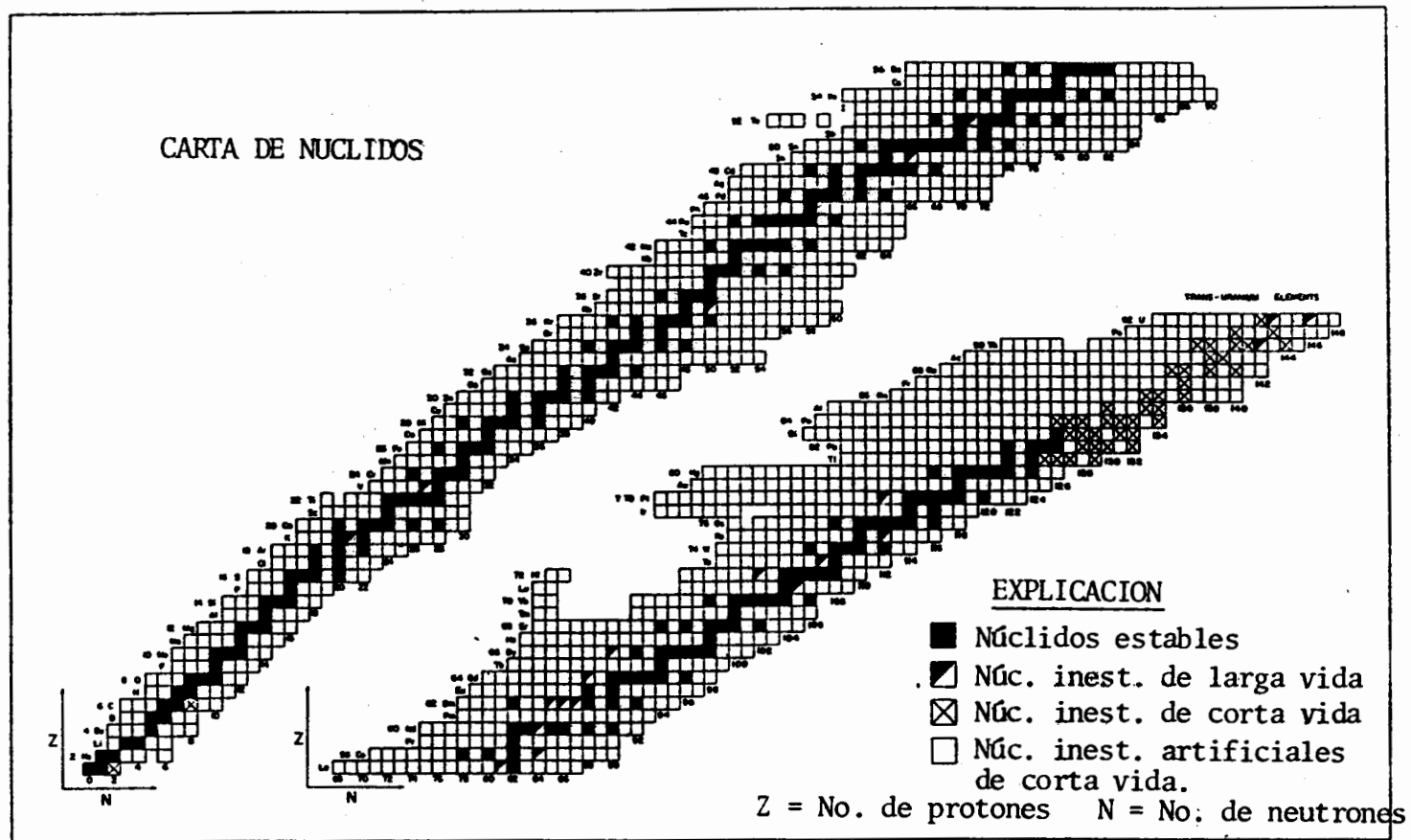


FIGURA 8.2. Carta de núclidos en coordenadas de Z y N. El diagrama no muestra todos los núclidos radiactivos de vida corta. (Tomada de Holden y Walker, 1972).

procesos pueden estar acompañados de otras radiaciones y emisiones como neutrinos, antineutrinos y rayos gama ( $\gamma$ ).

El decaimiento beta ( $\beta^-$ ) fue propuesto por Fermi en 1934. Los rayos  $\beta^-$  son emisiones de electrones provenientes del núcleo, los cuales fueron explicados como la transformación de un neutrón en un protón y un electrón, siendo lanzado este último como una partícula  $\beta^-$ . Téngase presente que estos electrones no son de la nube electrónica. El resultado de este proceso es que el número atómico de la sustancia se incrementa en uno y el número de neutrones disminuye en uno.

	No. Atómico	No. Neutrones	No. Masa
Núcleo Padre	Z	N	A = Z + N
Núcleo Hijo	Z + 1	N - 1	Z = (Z+1)+(N+1)

Durante el decaimiento beta, son emitidas otras partículas y radiaciones que permiten mantener el principio de conservación de la energía. Estas son los antineutrinos ( $\bar{\nu}$ ) los cuales no tienen carga y su masa es muy pequeña y las radiaciones gama ( $\gamma$ ), que son radiaciones electromagnéticas. Así, por ejemplo, el decaimiento del  $^{38}_{17}\text{Cl}$  en  $^{38}_{18}\text{Ar}$  (Fig.8.3) puede ocurrir por tres vías, todas con la emisión de partículas  $\beta^-$  con distintas energías. Como algunos de los núcleos formados quedan en estado excitado, el exceso de energía es emitido como radiaciones  $\gamma$  con valores discretos de energía.

El decaimiento por emisión de positrón ( $\beta^+$ ) consiste en la transformación de un protón en un neutrón y la emisión de un positrón, el cual es una partícula similar al electrón en masa pero de carga positiva. Como en el caso anterior pueden estar asociadas emisiones de neutrinos y rayos gama. El número atómico del núcleo padre se ve disminuido en uno, y el de neutrones incrementado es esta cantidad (Figura 8.4).

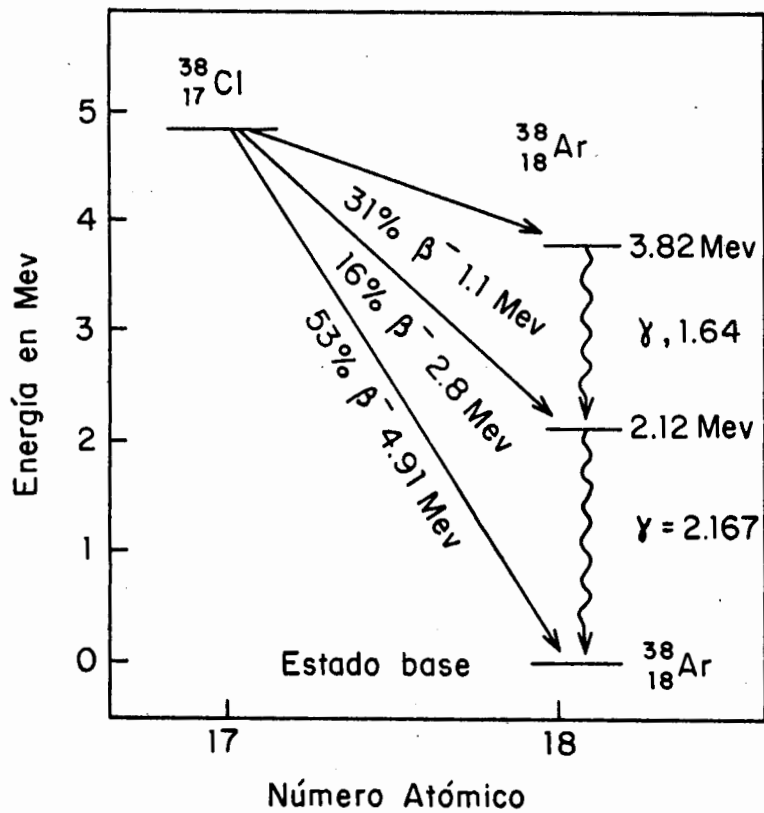


FIG. 8.3-A

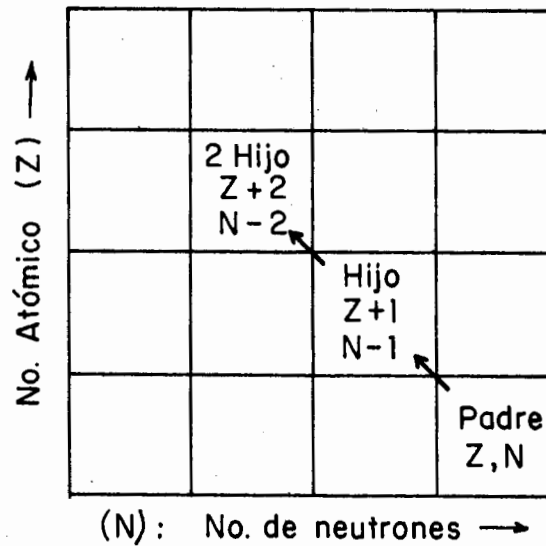


FIG. 8.3.-B

FIGURA 8.3. (A) Decaimiento del  $^{38}\text{Cl}$  en  $^{38}\text{Ar}$  por emisión de partículas beta.

(B) Balance de masa nuclear del caso anterior.

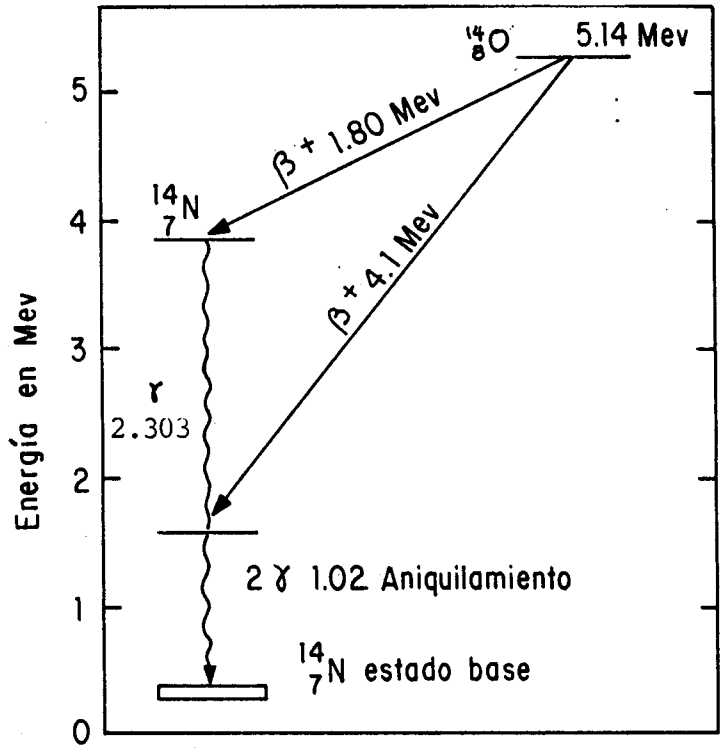


FIG. 8.4-A

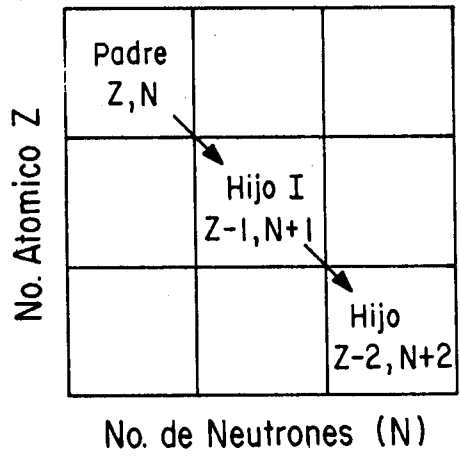
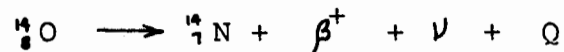


FIG. 8.4-B

FIGURA 8.4. (A) Decaimiento del  $^{14}_8\text{O}$  en  $^{14}_7\text{N}$  por emisión de positrón.  
 (B) Balance de masa nuclear del caso anterior.

	No. Atómico	No. Neutrones	No. Masa
Núcleo Padre	Z	N	A = Z + N
Núcleo Hijo	Z - 1	N + 1	A = (Z-1) + (N+1)

La Fig. 8.4 ilustra el decaimiento del  ${}^8_8\text{O}$  en  ${}^8_7\text{N}$  según la ecuación:



donde:

$\beta^+$  = positrón

$\nu$  = neutrino

Q = energía de decaimiento medida en millones de electrón-voltios (Mev).

El decaimiento por captura electrónica es otro proceso para aumentar en un neutrón al núcleo, por la entrada a éste de un electrón extranuclear el cual anula la carga de un protón, convirtiéndolo en neutrón.

	No. Protones	No. Neutrones	No. Masa
Núcleo Padre	Z	N	A = Z + N
Núcleo Hijo	Z - 1	N + 1	A = (Z-1) + (N+1)

Generalmente los electrones provienen de la capa K, más cercana al núcleo, cuya vacante es llenada por electrones de capas sucesivas. Durante este proceso electrónico son emitidos rayos X de diferentes energías según hayan sido los niveles de excitación alcanzados y las energías de los subniveles involucrados.

(Figuras 8.5 y 8.6).

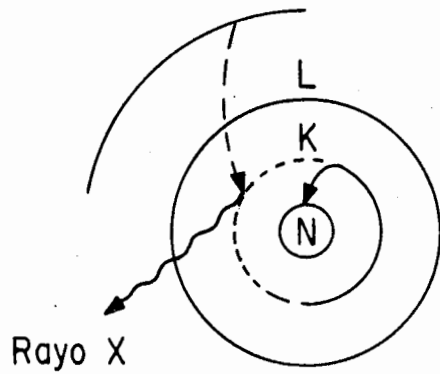


FIGURA 8.5. Esquema de la captura de un electrón de la capa K por núcleo. Durante el proceso hay emisión de rayos X.

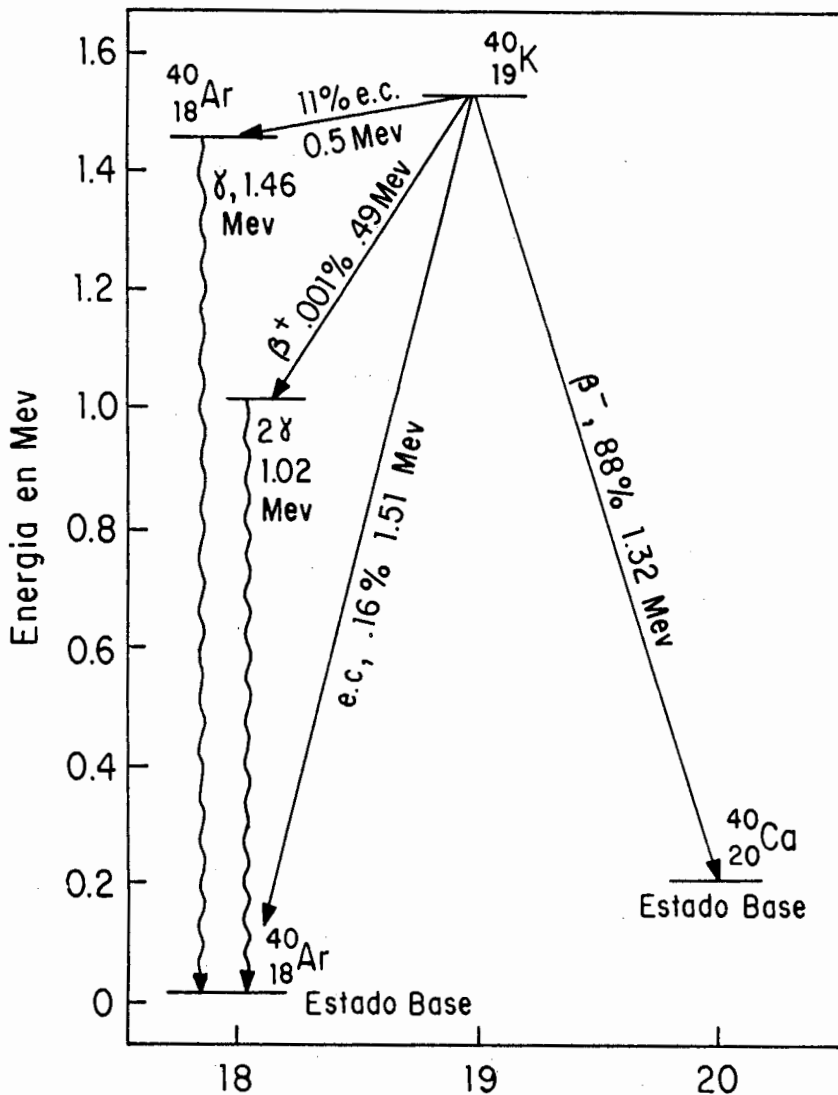


FIGURA 8.6. Decaimiento radiactivo del  $^{40}_{19}\text{Ca}$  en  $^{40}_{18}\text{Ar}$  por captura electrónica (E.C.). Se observa también el decaimiento del  $^{40}_{19}\text{K}$  en  $^{40}_{20}\text{Ca}$  por emisión beta.



En el decaimiento por emisión de partículas alfa, el núcleo atómico emite dos neutrones y dos protones, que al salir reducen en éste el número atómico en dos unidades y a la masa en cuatro. Las partículas alfa también se conocen como núcleos de helio.

	No. Atómico	No. Neutrones	No. Masa
Núcleo Padre	Z	N	A = Z + N
Núcleo Hijo	Z - 2	N - 2	A = Z+N-4

En la figura 8.7 se ilustra el decaimiento del torio 228 en radio 224 por emisión de partículas alfa de cuatro energías diferentes. Acompañan a la reacción la emisión de radiaciones gama entre algunas etapas hasta llegar al estado basal del radio 224.

## VIII.2 PRINCIPIOS DE LOS METODOS DE DATAACION

### 1. ECUACION FUNDAMENTAL DEL DECAIMIENTO RADIOACTIVO

La constancia de la velocidad de desintegración de los núclidos radioactivos se manifiesta por la proporcionalidad del número de núclidos que se desintegran en un intervalo de tiempo dado, en relación al número total de estos núclidos. La ley de desintegración radioactiva se define por

$$\frac{dN}{dt} = - \lambda N, \quad (8-1)$$

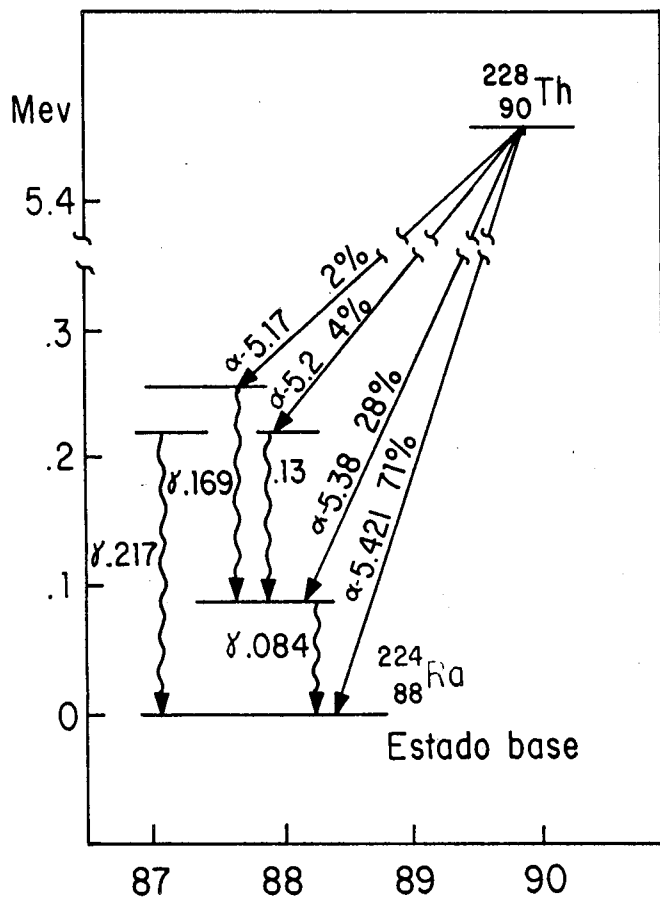
donde,

N = número de átomos padres

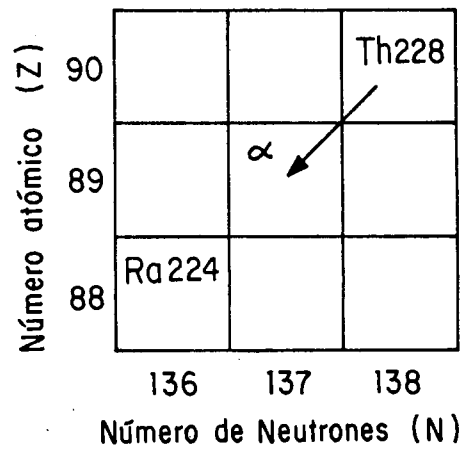
$\lambda$  = constante de decaimiento radioactivo

t = tiempo

Esta relación es estadística y no permite predecir en qué instante un núcleo cualquiera va a desintegrarse.



(A)



(B)

FIGURA 8.7. (A) Decaimiento radiactivo del  $^{228}_{90}\text{Th}$  en  $^{224}_{88}\text{Ra}$  por emisión de cuatro partículas alfa de distintas energías.

(B) Balance de masa nuclear del caso anterior.

La constante de decaimiento radiactivo puede definirse entonces como la fracción de un gran número de átomos de un elemento radioactivo que decae por unidad de tiempo. No depende de condiciones físicas ni químicas y no evoluciona con el tiempo. Las únicas excepciones son los fenómenos de captura electrónica (C.E.) y conversión interna durante la eyección de un electrón. El efecto de estos fenómenos es mínimo puesto que las variaciones de los niveles electrónicos profundos que intervienen en este proceso también son pequeñas.

El período o vida media ("half life") de un elemento se refiere al tiempo en el cual un número de núclidos ( $N_0$ ) es reducido a la mitad debido al decrecimiento radioactivo. Se simboliza por  $T$ ,  $t$  ó  $T_{1/2}$ .

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (\text{en unidades de tiempo}) \quad (8-2)$$

Puesto que  $\ln 2 = 0.693$ ,  $\lambda = 0.693 T$ , en unidades de tiempo<sup>-1</sup>. Algunas de las constantes de decaimiento ( $\lambda$ ) se muestran en la tabla 8.1. El período o vida media ( $T_{1/2}$ ) se calcula fácilmente. Por ejemplo, para el rubidio 87,  $\lambda = 1.42 \times 10^{-11}$  años<sup>-1</sup>; por tanto, su vida media será de 48,881.3 millones de años (m.a.)

La vida promedio ( $\theta$ ) ("average life") se define como la media de duración de vida o "tiempo de vida media"

$$\theta = \frac{1}{N_0} \cdot \int_{N=N_0}^{N=0} t dN = \frac{1}{N_0} \cdot \int_{t=0}^{t=\infty} N_0 e^{-\lambda t} dt = \frac{1}{\lambda}$$

donde:

$N$  = Número de átomos padres radiactivos presentes actualmente.

$N_0$  = Número de átomos padres radiactivos presentes originalmente en el sistema cuando  $t = 0$ .

$t$  = Tiempo.

$e$  = Exponencial.

TABLA 8.1 principales constantes de decaimiento usadas en geocronología.

Isótopo Padre	Isótopo Hijo	Const. de decaimiento ( $\lambda$ )	
$^{87}\text{Rb}$	$^{87}\text{Sr}$	$1.42 \times 10^{-11}$	años <sup>-1</sup>
$^{187}\text{Re}$	$^{187}\text{Os}$	$1.12 \times 10^{-11}$	años <sup>-1</sup>
$^{40}\text{K}$	$^{40}\text{Ca}$	$4.18 \times 10^{-11}$	años <sup>-1</sup>
$^{238}\text{U}$	$^{205}\text{Pb}$	$1.537 \times 10^{-10}$	años <sup>-1</sup>
$^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}$	$9.72 \times 10^{-10}$	años <sup>-1</sup>
$^{232}\text{Th}$	$^{208}\text{Pb}$	$4.99 \times 10^{-11}$	años <sup>-1</sup>

Los primeros métodos de datación usaron el conteo de eventos que obedecen una ley de la forma (8-1) que son producidos desde el instante inicial a determinar.

La ecuación (8-1) se integra como

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (8-3)$$

la cual da el número N de núclidos subsistentes al instante t en función del número de núclidos iniciales  $N_0$ .

El significado matemático (y físico) de la ecuación anterior es que la acumulación de descendientes a trazas de desintegración es más rápida al inicio del proceso (formación de la roca; tiempo = cero) y se hace infinitamente lenta cuando los parientes radioactivos han crecido casi totalmente.

Es conveniente hacer notar que en todo momento existen átomos padres, átomos hijos (radiogénicos) y átomos hijos incorporados,

estos últimos introducidos a la roca en el momento de su formación. De ahí que sea necesario distinguir unos de otros.

El número de átomos hijos radiogénicos (\*D) que se han formado por el decaimiento de un padre N en una especie de roca desde la fecha de su formación hace T años es

$$* D = N_0 - N \quad (8-4)$$

El número total de átomos hijos (D) en el espécimen será

$$D = D_0 + *D \quad (8-5)$$

donde  $D_0$  es el número de átomos hijos incorporados al espécimen al tiempo de su formación.

combinando (8-4) y (8-5) se tiene

$$D = D_0 + N_0 - N \quad (8-6)$$

Ahora, según la ecuación (8-3)

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

que también se puede expresar

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

se obtiene

$$D = D_0 + N (e^{\lambda t} - 1) \quad (8-7)$$

que es la ecuación fundamental de la geocronología y se puede aplicar a cualquier esquema de decaimiento. Por ejemplo, para el método de Rb-Sr, sólo hay que substituir  $^{87}\text{Rb}$  y  $^{87}\text{Sr}$  por D y N, respectivamente.

Una forma más general de la ecuación de decaimiento es

$$N_0 - N = N (e^{\lambda t} - 1) \quad (8-8)$$

la cual permite calcular  $t$  si se pueden medir la diferencia  $N_0 - N$  de las desintegraciones seguidas por los núcleos iniciales y el número  $N$  de núclidos subsistentes. Aunque una sola medida podría dar la edad de una roca, es preferible en algunos métodos analizar varias muestras de la misma edad, pero con concentraciones isotópicas diferentes.

## 2. CRONOMETROS UTILIZABLES EN CADA INTERVALO DE TIEMPO.

Existen dos clases de núclidos utilizables según el intervalo de tiempo esperado para una roca: los isótopos radioactivos "primitivos", existentes desde la formación de la tierra (Tabla 8.2) y los isótopos cosmogénicos que son generados de manera continua (Tabla 8.3). La diferencia entre las aplicaciones de estos dos grupos se debe ante todo a que los núclidos del segundo grupo tienen todos un período más corto que los núclidos primitivos (Tabla 8.4, última columna).

En función de los fenómenos nucleares que intervienen, se pueden distinguir tres grupos de métodos de datación. En el primero se mide el decrecimiento de los isótopos radiactivos por la acumulación de isótopos estables producto de los anteriores; comprende los métodos Sm-Nd, Rb-Sr, Re-Os, Lu-Hf, Th-Pb, K-Ar y Ar-Ar. En el segundo grupo se realiza el conteo de los eventos radiactivos diferentes a los de los núclidos estables producidos durante la desintegración; este método comprende a los isótopos radioactivos descendientes del uranio. El tercer grupo es el de los isótopos cosmogénicos. (Tabla 8.4).

Los cronómetros del primer grupo se utilizan exclusivamente para datar formaciones geológicas y eventos tectónicos antiguos. En la práctica no tienen un límite superior de empleo, pero en edades jóvenes las limitaciones provienen de la pequeña cantidad de núclidos estables formados en períodos muy cortos. Así, el método U-Th-Pb no se usa para algunos millones de años, caso contrario al de los métodos de argón donde las determinaciones del gas pueden utilizarse hasta para el ins-

TABLA 8.2 NUCLEOIDES PRIMITIVOS UTILIZADOS EN GEOCRONOMETRIA.

NUCLEO	NATURALEZA Y % DE DESINTEGRACION, ENERGIA MAXIMA.	ISOTOPO FINAL ESTABLE	CONSTANTE Y POR-CIENTO DE DESINTEGRACION.	PERIODO	RELACIONES ISOTOPICAS EN GEOCRONOMETRIA	OBSERVACIONES
I. NUCLIDOS EXISTENTES DESDE LA FORMACION DE LA TIERRA						
$^{147}_{62}\text{Sm}$	$\alpha$ 2.15 MeV	$^{143}_{62}\text{Nd}$	$6.54 \times 10^{-12} \text{a}^{-1}$	$1.06 \times 10^{11} \text{a}$		(1)
$^{87}_{37}\text{Rb}$	$\beta^-$ 0.27 MeV	$^{87}_{38}\text{Sr}$	$1.42 \times 10^{-11} \text{a}^{-1}$	$4.88 \times 10^{10} \text{a}$	$^{86}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}=2.59265$ $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=0.1194$ $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.056584$	(2)
$^{187}_{75}\text{Re}$	$\beta^-$ 0.001 MeV	$^{187}_{76}\text{Os}$	$1.52 \times 10^{-11} \text{a}^{-1}$	$4.56 \times 10^{10} \text{a}$	$^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}=0.83$ Primordial	(1)
$^{176}_{71}\text{Lu}$	$\beta^-$ (97±1%) 0.43 MeV C.E. (3±1%)	$^{176}_{70}\text{Yb}$ $^{176}_{71}\text{Hf}$	$1.94 \times 10^{-11} \text{a}^{-1}$ [Solo para $\beta^-$ Se desprecia la C.E.]	$3.57 \times 10^{10} \text{a}$		(1)
$^{232}_{90}\text{Th}$	$\alpha$ 4.01 MeV	$^{208}_{82}\text{Pb}$	$4.9475 \times 10^{-11} \text{a}^{-1}$	$1.40 \times 10^{10} \text{a}$		(2)
$^{238}_{92}\text{U}$	$\alpha$ 4.19 MeV  Fisión Espontánea - 200 MeV	Productos de Fisión	$1.55125 \times 10^{-10} \text{a}^{-1}$	$4.47 \times 10^9 \text{a}$	$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}=137.88$ [Precisión probablemente excesiva]	(2)
			$7.03 \times 10^{-17} \text{a}^{-1}$	$9.85 \times 10^{15} \text{a}$		(1)
$^{40}_{19}\text{K}$	$\text{CE y } \beta^+$ (11.2%) $\beta^-$ (88.8%) 1.32 MeV	$^{40}_{18}\text{Ar}$ $^{40}_{20}\text{Ca}$	$0.581 \times 10^{-10} \text{a}^{-1}$	$1.25 \times 10^9 \text{a}$	$^{40}\text{Ar} = 99.600\%$ $^{38}\text{Ar} = 0.063\%$ $^{36}\text{Ar} = 0.337\%$ $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295.5$ $^{39}\text{K} = 93.2581\%$ $^{40}\text{K} = 0.01167\%$ $^{41}\text{K} = 6.7302\%$	(2)
			$4.962 \times 10^{-10} \text{a}^{-1}$ $5.543 \times 10^{-10} \text{a}^{-1}$			
$^{235}_{92}\text{U}$	$\alpha$ 4.39 MeV  Fisión Espontánea - 200 MeV	Productos de Fisión	$9.8485 \times 10^{-10} \text{a}^{-1}$	$7.03 \times 10^8 \text{a}$		(1)
			$3.65 \times 10^{-18} \text{a}^{-1}$	$1.9 \times 10^{17} \text{a}$		
II. NUCLIDOS DESCENDIENTES DE LOS PRECEDENTES						
Productos de Filación del $^{238}_{92}\text{Th}$ $^{238}_{92}\text{U}$ y $^{235}_{92}\text{U}$ $^{210}_{82}\text{Pb}$	$\beta$ 0.017 MeV	$^{206}_{82}\text{Pb}$	$3.39 \times 10^{-2} \text{a}^{-1}$	20.4a		

(1) Valor dado en el texto

(2) Valor normalizado por Steiger y Jager (1977)

TABLA 8.3 COSMONUCLIDOS UTILIZADOS PARA MEDIR EL TIEMPO

NUCLEO	TASA MEDIA DE FORMACION EN M POR AÑO. [MODO DE FORMACION]. (*)	DESINTEGRACION Y ENERGIA MAX. EN MeV	ISOTOPO FINAL ESTABLE	CONSTANTE DE DESINTEGRACION	PERIODO	OBSERVACIONES
${}^9_4\text{Be}$	$1.26 \times 10^{10}$ átomos $\times$ $\text{m}^2 \text{a}^{-1}$ Protón y neutrón sobre ${}^{14}_7\text{N}$ y ${}^{16}_8\text{O}$ [Con producción parásita de ${}^7_4\text{Be}$ ].	$\beta^-$ 0.555 C.E., $\gamma$ 0.477	${}^{10}_5\text{B}$ ${}^7_3\text{Li}$	$4.62 \times 10^{-7} \text{a}^{-1}$ $1.2 \times 10^{-2} \text{d}^{-1}$	$1.5 \times 10^6$ a. 53.4 a.	No se utiliza en datación.
${}^{26}_{13}\text{Al}$	$4.8 \times 10^7$ átomos $\times$ $\text{m}^2 \text{a}^{-1}$ [ ${}^{26}_{13}\text{Al} = {}^9_4\text{Be} \times 3.8 \times 10^{-3}$ ]	$\beta^+$ 1.16	${}^{26}_{12}\text{Mg}$	$9.67 \times 10^{-7} \text{a}^{-1}$	$7.16 \times 10^5$ a	
${}^{36}_{17}\text{Cl}$	$4.5$ a $6.5 \times 10^8$ átomos $\times$ $\text{m}^2 \text{a}^{-1}$	$\beta^-$ 0.714	${}^{36}_{18}\text{Ar}$	$2.3 \times 10^{-6} \text{a}^{-1}$	$3.01 \times 10^5$ a	Periodo a precisar.
${}^{41}_{20}\text{Ca}$	${}^{41}\text{Ca}/{}^{40}\text{Ca} = 8 \times 10^{-15}$ saturado. Captura de neutrones térmicos por ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ ( $\tau=440$ mb)	CE Pura 0.427	${}^{41}_{19}\text{K}$	$6.93 \times 10^{-6} \text{a}^{-1}$	$10^5$ a	Detectado por radiación X de 3.5 KeV.
${}^{14}_6\text{C}$	En promedio $7 \times 10^4$ átomos $\times$ $\text{m}^2 \text{a}^{-1}$ ${}^{14}_6\text{C} = {}^{14}_7\text{N} + {}^1_0\text{n} + {}^{14}_6\text{C} + {}^1_1\text{H}$	$\beta^-$ 0.155	${}^{14}_7\text{N}$	$1.209 \times 10^{-4} \text{a}^{-1}$ [ $1.244 \times 10^{-4} \text{a}^{-1}$ i por convención]	$5.730 \times 10^3$ a ( $5.571 \times 10^3$ a)	$5.568 \times 10^3$ a; por convención para los cálculos.
${}^{39}_{18}\text{Ar}$	$4.2 \times 10^{11}$ átomos $\times$ $\text{m}^2 \text{a}^{-1}$ (0.112 dpm/litro de aire) (Acción de los rayos cósmicos sobre el argón)	$\beta^-$ 0.57	${}^{39}_{19}\text{K}$	$2.57 \times 10^{-3} \text{a}^{-1}$	$2.69 \times 10^2$ a	
${}^{32}_{14}\text{Si}$	$5 \times 10^4$ átomos $\times$ $\text{m}^2 \text{a}^{-1}$ (Radiación cósmica sobre el argón 40)	$\beta^-$ 0.1	${}^{32}_{16}\text{S}$	$6.93 \times 10^{-3} \text{a}^{-1}$	$10^2$ a	Pseudo periodo de 300 años Intermediario ${}^{214}_{82}\text{Pb}$ ( $\beta^-$ ; 1.7 MeV; $\tau=14.3$ d)
${}^3_1\text{H}$	$1.3 \times 10^{11}$ átomos $\times$ $\text{m}^2 \text{a}^{-1}$ ${}^3_1\text{H} = {}^1_0\text{n} + {}^{14}_7\text{N} + {}^{12}_6\text{C} + {}^1_1\text{T}$	$\beta^-$ 0.018	${}^3_2\text{He}$	$5.57 \times 10^{-2} \text{a}^{-1}$	12.43 a	



TABLA 8.4 ALGUNOS METODOS DE DATACION POR FENOMENOS NUCLEARES.

METODOS	LIMITES DE MEDICION		APLICACIONES Y OBSERVACIONES
	INFERIOR	SUPERIOR	
$^{147}_{62}\text{Sm}$ - $^{143}_{60}\text{Nd}$	<350X10 <sup>6</sup> años	4.5X10 <sup>9</sup> años	A rocas muy antiguas Crecimiento de la corteza Geoquímica del neodimio
$^{87}_{37}\text{Rb}$ - $^{87}_{38}\text{Sr}$	8 X 10 <sup>6</sup> años	3 X 10 <sup>9</sup> años	Gran método clásico Aplicado perfectamente a rocas magnéticas y ortoderivadas.
$^{187}_{75}\text{Re}$ - $^{187}_{76}\text{Os}$	algunos 10 <sup>6</sup> años	4.5 X 10 <sup>9</sup> años	Medida in situ de las mineralizaciones (y no de minerales asociados).
$^{176}_{71}\text{Lu}$ - $^{176}_{72}\text{Hf}$	no citado	3.7 X 10 <sup>9</sup> años	Trazos de la evolución planetaria Determinación de $\lambda$ $^{176}\text{Lu}$
$^{92}_{90}\text{U}$ - $^{208}_{82}\text{Pb}$	algunos 10 <sup>6</sup> años	3.0 a 4.5x10 <sup>9</sup> años	Gran método clásico Datación de yacimientos de uranio de todo tipo.
Desequilibrio radioactivo de la familia del uranio	o	350 000 años	Niveles marinos y paleoclimas sobre los continentes: concreciones calcáreas y rocas ígneas Arqueología: huesos y dientes
$^{40}_{19}\text{K}$ - $^{40}_{18}\text{Ar}$	<10 <sup>4</sup> años y actual.	4.5 x 10 <sup>9</sup> años	Gran método clásico para rocas totales y numerosos sistemas : hornblenda, biotita, feldespatos, glauconita, etc.

tante cero (días). En la medida en que los espectrómetros de masas sean capaces de registrar concentraciones cada vez más pequeñas, el empleo de los geocronómetros de este grupo se podrá destinar a edades más recientes.

El segundo grupo de cronómetros no permite datar eventos antiguos como el anterior ya que usa períodos más cortos, o emplea testigos de decrecimiento en los que la irradiación es menos durable que los isótopos estables. La sensibilidad de los métodos de detección abre grandes posibilidades hacia edades recientes.

Los isótopos cosmogénicos permiten datar intervalos de tiempo limitados superiormente por el tipo de decrecimiento, e inferiormente por la variación de las mediciones y la incertidumbre debida al efecto de los rayos cósmicos. La hipótesis fundamental del método es que los cosmonúclidos son producidos o introducidos en la atmósfera a una velocidad constante y deben evaluarse caso por caso.

### 3. LOS PRINCIPIOS DE MEDICION

#### a. Medida de No-N, número de núclidos iniciales desintegrados:

1) Se puede contar el número de núclidos descendientes directos producidos desde que éstos son estables. Esta es la base del método potasio-argón y rubidio-estroncio.

2) Cuando los primeros descendientes son radiactivos se pueden contar también los núclidos terminales de las cadenas de desintegración si los períodos de núclidos intermediarios son cortos en relación a aquellos que sirven de base al cronómetro. Este es el caso de los métodos U-Th-Pb.

3) El número No-N puede ser evaluado por el número o la intensidad de las trazas dejadas por la desintegración y las radiaciones asociadas en la muestra.

Este principio es la base de los métodos de trazas de fisión, termolumiscencia y señales de la resonancia de espín electrónica.

b. Medida del número N de núclidos radiactivos restantes

1) El método más común y el más antiguo es el conteo de la de sintegración por unidad de tiempo conociendo la constante  $\lambda$ , o trabajando por calibración con una muestra de referencia. Cuando los isótopos radiactivos tienen concentraciones bajas, ésta debe aumentarse antes de proceder al conteo, siendo nece sario determinar el rendimiento de esta operación por procedi mientos separados.

2) Para elementos con períodos suficientemente largos, o mediante técnicas muy sensibles, la medida de N es más precisa que el conteo. Este es el caso, desde hace mucho tiempo, de la determinación de isótopos de uranio y plutonio por espectrometría de masas clásica. En los últimos años, el uso de dispositivos de medidas selectivas de masas y de aceleradores ha permitido extender los dominios de medidas directas a isótopos de mucho más corto período, notablemente los isótopos cosmogénicos y particularmente el  $^{14}\text{C}$ . La sensibilidad de este método ha permitido disminuir en muchos casos el número de muestras a estudiar.

3) Para ciertos isótopos se procede a la medida de un descendiente de vida más corta y período lo suficientemente breve para que esté en equilibrio el átomo padre. Este es el caso del  $^{32}\text{Si}$ , medido por su descendiente el  $^{32}\text{P}$ , o del  $^{210}\text{Pb}$  medi do por el  $^{210}\text{Po}$ .

4) En el caso de tritio, se calcula N tomando en cuenta el nú mero de núclidos y su descendiente estable  $^4\text{He}$  producido en un cierto tiempo.

#### 4. LA INSTRUMENTACION

El número de impulsos relacionados con la detección de partículas en un intervalo de tiempo dado debe ser conocido con bastante precisión. Para lograrse ésta debe ser de tal magnitud que produzca un mínimo de partículas superior al límite de sensibilidad del aparato.

##### a. El conteo

Los conteos son empleados preferentemente para elementos de vida corta cuya concentración química es fiable. Para alcanzar las concentraciones requeridas muchas veces deben seguirse procesos de reconcentración química e, inclusive, isotópica (caso del tritio en relación al hidrógeno). Estos procedimientos son delicados pues pueden ocurrir pérdidas isotópicas a causa de fraccionamientos de diversa índole; por su parte el uso de trazadores radioactivos facilita la evaluación de rendimientos de separación química.

El objetivo final del conteo es obtener las actividades específicas absolutas de los radionúclidos, las cuales difieren según sea el tipo de radiaciones que emitan éstos. Para isótopos que emiten radiaciones alfa, la técnica de preparación de la fuente presenta algunos problemas ya que puede presentarse contaminación por radiaciones. Para las partículas beta (prácticamente todos los isótopos de la tabla 8.3) se han diseñado dispositivos específicos destinados a mediciones de bajas actividades de radiación como las del tritio y carbono 14. Por último, los contadores gama tienen menos problemas en la detección pero como se manejan isótopos de muy baja abundancia y volúmenes grandes de roca, debe operarse con prudencia y precauciones y los reactivos ser de gran pureza.

##### b. Posibilidades de contaminación por radioelementos artificiales.

Dentro de la atmósfera se están incorporando permanentemente varios tipos de isótopos, unos naturales (por la radiación cósmica) y otros artificiales debidos a experimentos e industria nucleares. En la tabla 8.5, se muestran los aportes anuales de algunos isótopos útiles en datación; en ella puede verse por ejemplo, que los valores de  $^{210}\text{Pb}$  introducidos artificialmente en la atmósfera está muy por abajo de los aportes naturales; por el contrario, las cantidades de tritio y de  $^{14}\text{C}$  producidas por las centrales nucleares y los ensayos atómicos sobrepasan en varios grados de magnitud a las producidas naturalmente, constituyendo entonces una fuente de contaminación para los isótopos mencionados.

Otro tipo posible de contaminación se deriva del tratamiento previo que se le hace a la muestra antes de introducirse al espectrómetro de masas, el cual para su operación sólo requiere de pocos microgramos o picogramos de muestra. Debido al alto riesgo de contaminación por los reactivos utilizados así como por polvo atmosférico es necesario efectuar las operaciones en las llamadas "salas blancas", las cuales disponen de puertas perfectamente aisladas, los fluidos (especialmente el aire y el agua) son cuidadosamente purificados y filtrados, y la presión interior es de tipo positiva.

### c. Instrumentos de medición

El instrumento de medición clásico es el espectrómetro de masas. En estos equipos se puede determinar la relación de abundancia de un isótopo radiogénico en relación al isótopo estable del mismo elemento; también se puede medir la abundancia de un isótopo trazador introducido artificialmente en el caso de dilución isotópica.

Otros sistemas de detección isotópica son: espectrómetro de resonancia de spín (RSE) o superespectrómetros de resonancia paramagnética electrónica (RPE), con los cuales se pueden detectar los electrones y los fenómenos paramagnéticos creados

bajo radiación; los microscopios ópticos que se utilizan en la medida de trazas de fisión; los hornos de detección usados en termoluminiscencia; los aparatos de electrodeposición procedente a la espectrometría, y los electrolisores necesarios para la concentración de tritio.

En los últimos años se ha introducido la utilización de aceleradores. Estos aparatos que originalmente fueron destinados para experimentos de física nuclear han sido modificados para que puedan medir isótopos radiogénicos mediante variaciones en la fuente y la adición de selectores de masa. El problema a resolver es el de medir ciertos núclidos en presencia de núclidos vecinos, a veces  $10^8$  a  $10^{10}$  veces más abundantes, o también, para separar nucleoides de la misma masa pero de naturaleza química diferente.

TABLA 8.5. Aportes anuales de algunos elementos dentro de la atmósfera terrestre (en Curies).

NUCLIDOS	NATURALES	ACTIVIDADES NUCLEARES		COMBUSTION DE CARBON
		Ensayos y producción de armas	Producción de energía eléctrica	
$^3_1\text{H}$	$2 \times 10^6$	$2.7 \times 10^8$	$1.5 \times 10^6$	-
$^{14}_6\text{C}$	$3.8 \times 10^4$	$1.7 \times 10^5$	$3.4 \times 10^3$	-
$^{210}_{82}\text{Pb}$	$4.9 \times 10^5$	5.4	$2.0 \times 10^2$	$6.6 \times 10^2$

### VIII.3. EL METODO POTASIO-ARGON

#### 1. INTRODUCCION

Los principios del método potasio-argón fueron establecidos por Aldrich y Nier (1948). Desde entonces, la técnica ha sido de uso común en razón de la diversidad del material geológico que permite datar, y de su bajo costo en relación a otras técnicas como rubidio-estroncio, uranio-plomo o samario-neodimio.

Desde su aparición, los resultados aportados por los relojes geológicos han sido ampliamente aceptados teniendo siempre en cuenta el contexto geológico de éstos. La primera etapa de esta actitud consiste en saber leer con provecho las diferentes columnas de una tabla de resultados, razón por la cual se verán en detalle los métodos y las técnicas analíticas.

Cuando se dispone de un resultado geocronométrico, lo más natural es conocer su significado; se examinará entonces el funcionamiento del reloj potasio-argón en su caso más general. Por otro lado, es posible que la edad calculada esté en desacuerdo con el contexto geológico; en consecuencia, deberán discutirse los problemas que surgen por el exceso y pérdida de argón. Por último, para concluir, se propondrá una guía práctica de uso en geología.

#### 2. PRINCIPIOS GENERALES Y TECNICAS ANALITICAS

##### a. Principios generales

El principio general del método potasio-argón es muy simple: el potasio 40, uno de los isótopos de K, es radioactivo (período:  $1.25 \times 10^9$  años) y se desintegra el argón 40. Si la

constante de desintegración es conocida y si las cantidades de isótopos padres e hijos son medidas de manera precisa, es posible calcular una edad.

La desintegración radioactiva del  $^{40}\text{K}$  produce un 88.8% de  $^{40}\text{Ca}$  por emisión  $\beta^-$  a partir del núcleo, por la transformación de un neutrón en protón. (Fig. 8.6 ). El 11.2% restante se convierte en  $^{40}\text{Ar}$  siguiendo tres procesos diferentes. En la más frecuente (11%) un electrón de la capa K es capturado, creándose un neutrón a expensas de un protón cuya carga es anulada por el electrón mencionado. El átomo de  $^{40}\text{Ar}$  así producido, se encuentra en un estado de excitación del cual pasa rápidamente al estado fundamental emitiendo radiación gama. Otro proceso consiste en captura electrónica sin emisión gama; es poco común (0.16%) y puede ocasionar un error en la medida de las constantes de desintegración del  $^{40}\text{K}$  que se determinan por conteo gama o beta. El tercer mecanismo de transformación  $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar}$  resulta de la emisión de un positrón ( $\beta^+$ ) efecto que produce la transformación de un protón en neutrón; este modelo de desintegración es aún más raro que el segundo (0.001%).

El decaimiento del  $^{40}\text{K}$  permite en realidad la creación de dos geocronómetros, el K-Ar y el K-Ca aunque este último prácticamente no se utiliza. El  $^{40}\text{Ca}$  es el isótopo natural más abundante de este elemento mientras que el  $^{40}\text{K}$  es el menos abundante de los del potasio como lo indica la tabla 8.6; en consecuencia, las variaciones isotópicas del calcio radiogénico son despreciadas en la mayoría de los casos.

La determinación de  $^{40}\text{K}$  en un sistema dado se facilita grandemente si su composición isotópica presenta un valor uniforme. Para obtener la cantidad de  $^{40}\text{K}$  en una muestra sólo es necesario medir el porcentaje total de potasio y conocer su composición isotópica. Pero si se toma en cuenta que el potasio tiene



TABLA 8.6. Constantes utilizadas en cronometría por potasio-argón

	CONSTANTE NUEVAS (Steiger y Jaeger 1977)	CONSTANTES ANTIGUAS (Wetherill, 1966)
40	$0.581 \times 10^{-10}$ años <sup>-1</sup>	$0.585 \times 10^{-10}$ años <sup>-1</sup>
40	$4.962 \times 10^{-10}$ años <sup>-1</sup>	$4.72 \times 10^{-10}$ años <sup>-1</sup>
<sup>39</sup> K	93.2581 %	93.08 %
<sup>40</sup> K	0.01167%	0.0119 %
<sup>41</sup> K	6.7302 %	6.91 %
<sup>40</sup> Ar	99.600 %	} Argón atmosférico
<sup>38</sup> Ar	0.063 %	
<sup>36</sup> Ar	0.337 %	

una masa ligera, surge la duda sobre la uniformidad en la composición isotópica y sobre los posibles fraccionamientos que pueda sufrir este elemento tal como ocurre con otros isótopos ligeros como el azufre y el oxígeno. Las medidas efectuadas sobre diversos materiales terrestres y meteoríticos han demostrado que pueden ser consideradas como uniformes (Bournett, et al., 1966). La única excepción la constituye las partes superficiales de ciertos meteoritos que han sido sometidos a bombardeo cósmico.

La cantidad de <sup>40</sup>Ar producido "in situ" por el proceso de desintegración se puede obtener con precisión sólo si se efectúan correcciones del <sup>40</sup>Ar atmosférico (no radiogénico), que ha sido absorbido por la superficie de cristal o procede de contaminación analítica.

Examinando la tabla 8.6 y la figura 8.7 es fácil comprender que las determinaciones precisas de la abundancia natural del  $^{40}\text{K}$  y su constante de desintegración en  $^{40}\text{Ar}$  han tenido sus problemas. Los valores utilizados actualmente para el cálculo de edades son los recomendados por Steiger y Jaeger (1977). Los propuestos con anterioridad por Wetherill (1966) que figuran también en la tabla son conocidos bajo el nombre de constante antigua.

Desde el punto de vista práctico es necesario entonces, recalcular los resultados publicados antes 1977.

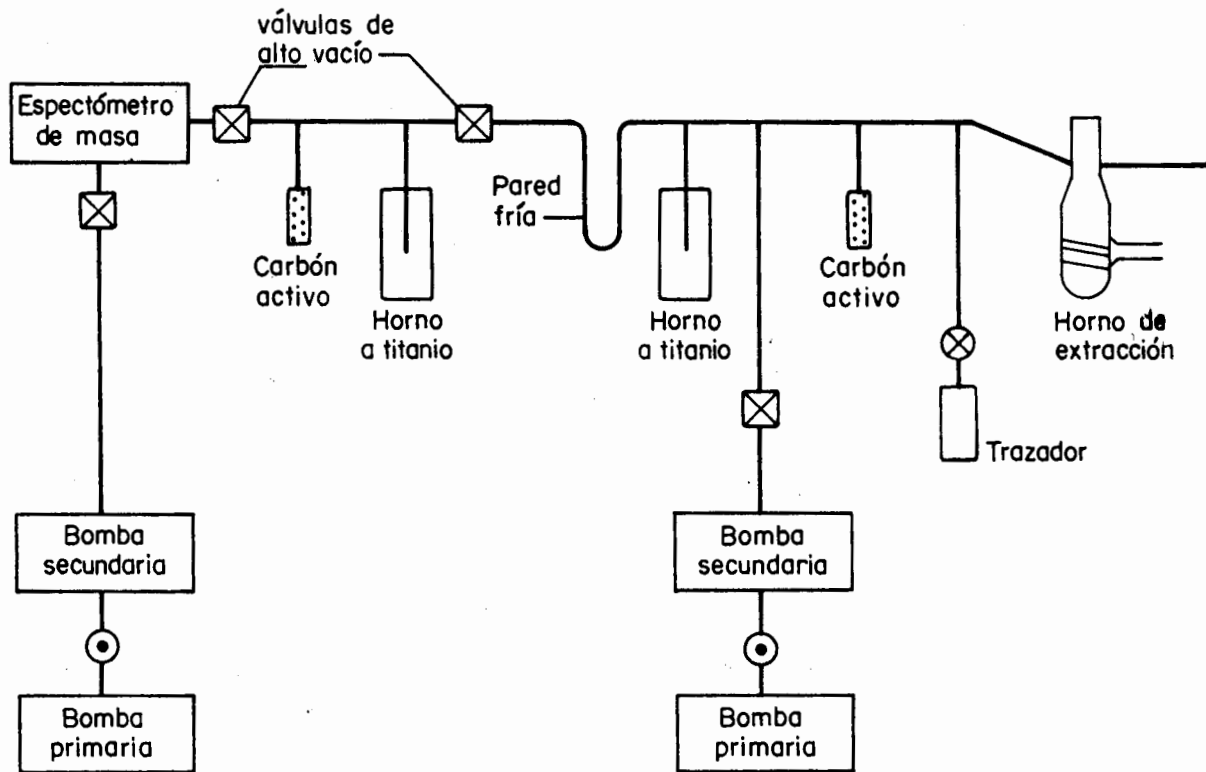


FIGURA 8.8. Sistema de extracción y medición de argón. Los hornos de titanio a altas temperaturas atrapan el  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  ( $850^\circ\text{C}$ ) y el  $\text{H}_2$  ( $350-450^\circ\text{C}$ ). El carbón activado actúa como filtro molecular absorbiendo los gases extraídos por los hornos. La trampa en forma de "U" está enfriada a  $-190^\circ\text{C}$  por nitrógeno líquido; su fin es atrapar los hidrocarburos que contuviese la muestra sin retener el argón.

Examinemos ahora la ecuación de la edad y las hipótesis formuladas para obtener un resultado geológico significativo.

$${}^{40}\text{Ar} + {}^{40}\text{Ca} \rightarrow {}^{40}\text{K}(e^{\lambda t} - 1)$$

donde  ${}^{40}\text{Ar}$  y  ${}^{40}\text{Ca}$  son los isótopos producidos por la desintegración "in situ" del  ${}^{40}\text{K}$  cuya constante de decaimiento es  $\lambda$ . La constante  $\lambda$  tiene dos componentes, una debida a la desintegración de  ${}^{40}\text{K}$  en  ${}^{40}\text{Ar}$ , denominada  $\lambda_{\text{E}}$ , y otra por la desintegración de  ${}^{40}\text{K}$  en  ${}^{40}\text{Ca}$ , llamada  $\lambda_{\text{B}}$ . Entonces,

$$\lambda = \lambda_{\text{E}} + \lambda_{\text{B}} \quad (8-10)$$

$${}^{40}\text{Ar} + {}^{40}\text{Ar} \frac{\lambda_{\text{B}}}{\lambda_{\text{E}}} = {}^{40}\text{K} [e^{(\lambda_{\text{E}} + \lambda_{\text{B}})t} - 1]$$

$${}^{40}\text{Ar} = {}^{40}\text{K} \frac{\lambda_{\text{E}}}{\lambda_{\text{E}} + \lambda_{\text{B}}} [e^{(\lambda_{\text{E}} + \lambda_{\text{B}})t} - 1]$$

de donde:

$$t = \frac{1}{\lambda_{\text{E}} + \lambda_{\text{B}}} \log_e \left[ \frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{40}\text{K}} \cdot \frac{\lambda_{\text{E}} + \lambda_{\text{B}}}{\lambda_{\text{E}}} + 1 \right] \quad (8-11)$$

Para que la ecuación de edad tenga significado geológico deben cumplirse un número de hipótesis:

- Los términos  $\lambda_{\text{E}}$  y  $\lambda_{\text{B}}$  son constantes.
- La composición isotópica del potasio es idéntica no importando el sistema considerado.
- El argón en el sistema no puede tener dos orígenes, radiogénico y atmosférico.
- Para el potasio y el argón el sistema debe ser cerrado desde el inicio del evento geológico que se va a datar.
- Ningún exceso de argón debe ser introducido en el mineral, ya sea en el momento de su formación o de un evento metamórfico subsecuente.
- La presencia de argón atmosférico debe corregirse adecuadamente.

## b. Técnica analítica

Para calcular la edad por medio de la ecuación (8-11) sólo es necesario medir la concentración de  $^{40}\text{Ar}$  radiogénico y de  $^{40}\text{K}$  en un sistema dado. Los métodos analíticos que permiten hacerlo serán brevemente descritos.

### 1) Análisis del argón.

Actualmente, el valor de  $^{40}\text{Ar}$  radiogénico de muestras medidas en casi todos los laboratorios se realiza por dilución isotópica y espectrometría de masas. Las particularidades y variantes de este método se pueden consultar en Cassagnol, et al. (1979 y 1982).

Los lineamientos a seguir en el análisis de argón son: en un crisol de molibdeno en el interior de un sistema de vacío se funde una cantidad conocida de mineral ; la fusión se efectúa la mayoría de las veces con un horno de alta frecuencia; cuando ésta se termina, se mezcla una cantidad conocida de argón enriquecido en el isótopo 38 (más de 99%) con el gas extraído de la muestra. Este es el principio de "dilución isotópica". Esta mezcla es purificada extrayéndole los gases químicamente activos como el  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$ ; al final de este paso sólo queda una mezcla de gases inertes, incluyendo al argón, la cual es introducida en la fuente de un espectrómetro de masas. Las relaciones  $\frac{^{40}\text{Ar}}{^{38}\text{Ar}}$  y  $\frac{^{38}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}$  son determinadas generalmente en forma

estadística; esto significa que las válvulas están unidas directamente al espectrómetro de masas y las bombas están cerradas, aunque esto puede ocasionar efectos de "memoria". A continuación se mide la composición isotópica de la muestra, de la cual se puede calcular fácilmente la proporción de argón radiogénico puesto que se conocen las composiciones isotópicas del argón atmosférico y del trazador inyectado. En la figura 8.9 se muestra un esquema de cómo se puede calcular la cantidad de  $^{40}\text{Ar}$  radiogénico (tomada de Dalrymple y Lanphere, 1969).

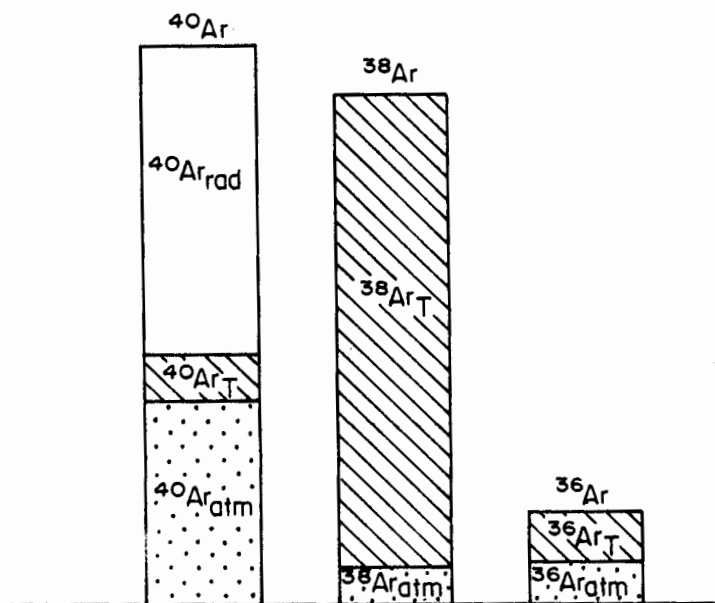


FIGURA 8.9. El argón analizado por el espectrómetro está formado por tres componentes: argón radiogénico ( $Ar_{rad}$ ), argón trazador ( $Ar_T$ ) y argón por contaminación atmosférica ( $Ar_{atm}$ ). El diagrama no está a escala. (Tomado de Dalrymple y Lanphere, 1969).

La ecuación general que permite el cálculo del  $^{40}\text{Ar}$  radiogénico es

$$^{40}\text{Ar}_{\text{rad}} = ^{38}\text{Ar}_T \left\{ \left( \frac{^{40}\text{Ar}}{^{38}\text{Ar}} \right)_M - \left( \frac{^{40}\text{Ar}}{^{38}\text{Ar}} \right)_T - \left[ \frac{1 - (^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_M (^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_T}{(^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_M (^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_T - 1} \right] \left[ \left( \frac{^{40}\text{Ar}}{^{38}\text{Ar}} \right)_a - \left( \frac{^{40}\text{Ar}}{^{38}\text{Ar}} \right)_M \right] \right\} \quad (8-12)$$

donde:  $^{40}\text{Ar}_{\text{radiog}}$  = número de átomos de argón 40 radiogénico de la muestra

$^{38}\text{Ar}_T$  = número de átomos de argón 38 del trazador

$( )_M$  = relaciones medidas

$( )_a$  = relaciones atmosféricas

## 2) Análisis del potasio

Las concentraciones del potasio pueden ser determinadas a partir de alguno de los métodos siguientes: espectrometría de flama, absorción atómica, actividad neutrónica, dilución isotópica y espectrometría de masas. Para detalles sobre estas técnicas véase Dalrymple y Lanphere (1969). La precisión obtenida en estos métodos es aceptable para valores  $\text{K}_2\text{O}$  iguales o mayores a 0.1%. En caso de concentraciones menores, para obtener resultados correctos deberá recurrirse a técnicas de dilución isotópica y espectrometría de masas.

## 3) Los errores analíticos

La cifra  $\pm$  que se escribe a continuación de la edad calculada es un factor de error que depende de la reproductividad. Idealmente, el experimentador debería efectuar una diez medidas sobre cada muestra cosa que no es posible por razones del tiempo

po y costo; por ello, se han ideado mecanismos que permitan calcular el grado de imprecisión de la medida.

La causa principal de error que afecta la precisión proviene de la corrección del argón atmosférico ya que éste debe ser sustraído del argón total para conocer el radiogénico:

$${}^{40}\text{Ar}_{\text{rad}} = {}^{40}\text{Ar}_{\text{total}} - {}^{40}\text{Ar}_{\text{atm}} \quad (8-13)$$

Si la cantidad de  ${}^{40}\text{Ar}$  atmosférico es pequeña, la incertidumbre del valor de  ${}^{40}\text{Ar}$  radiogénico también lo será (Fig. 8-10). Por el contrario, si la cantidad de argón atmosférico es alta, la incertidumbre sobre el radiogénico será importante.

La mayoría de los experimentadores utilizan la fórmula propuesta por Cox y Dalrymple (1967) para calcular el error. El valor obtenido es estimación de desplazamiento de la precisión analítica:

$$\sigma = \left[ (\sigma_K)^2 + (\sigma_x)^2 + \left( \sigma \frac{40}{38} \right)^2 \left( \frac{1}{r} \right)^2 + \sigma \left( \frac{36}{38} \right)^2 \left( \frac{1-r}{r} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (8-14)$$

$\sigma_K$  = desplazamiento (diferencia) tipo de los análisis de potasio

$\sigma_x$  = desplazamiento (diferencia) tipo de la calibración del trazador de argón.

$\frac{\sigma_{40}}{38}$  = desplazamiento (diferencia) tipo de la relación  $\frac{{}^{40}\text{Ar}}{38\text{Ar}}$  medida

$\frac{\sigma_{36}}{38}$  = desplazamiento (diferencia) tipo de la relación  $\frac{{}^{36}\text{Ar}}{38\text{Ar}}$  medida

$r$  = fracción de  ${}^{40}\text{Ar}$  radiogénico:

Dalrymple y Lanphere (1969) proponen una serie de curvas (Fig. 8-11) o de  $\sigma$  extrapolados en función de  $r$ , después de haber estimado  $\sigma_K = 0.5\%$ ,  $\sigma_x = 0.3\%$  y  $\frac{\sigma_{40}}{38} = 0.2\%$  para diferentes

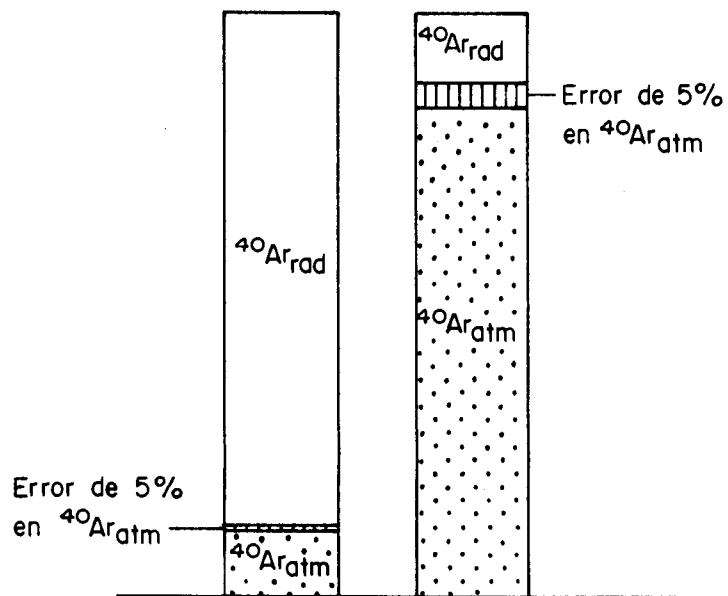


FIGURA 8.10. Si la cantidad de  $^{40}\text{Ar}_{\text{atm}}$  es pequeña, la incertidumbre en el valor de  $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$  también lo será. Cuando la cantidad de  $^{40}\text{Ar}_{\text{atm}}$  es alta, aumenta la incertidumbre del  $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$ . (Tomado de Dalrymple y Lanphere, 1969).



DESPLAZAMIENTO TIPO ( $\sigma$ ) EN %

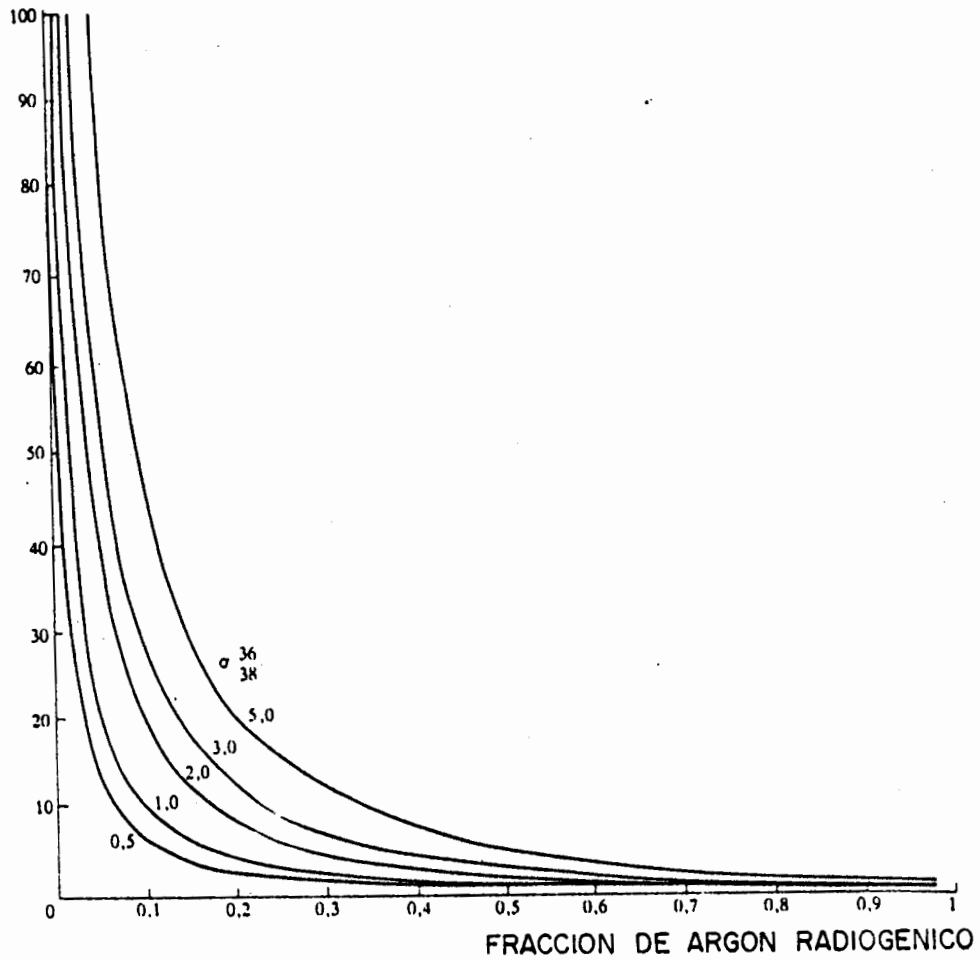


FIGURA 8.11. Desplazamiento tipo en % ( $\sigma$ ) sobre una edad K-Ar en función de la fracción de argón radiogénico para diferentes valores de  $\sigma_{36/38}$ . Las curvas están calculadas a partir de la ecuación 8-14 para  $\sigma_K = 0.5\%$ ,  $\sigma_X = 0.3\%$  y  $\sigma_{38}^{40} = 0.2\%$ . (Tomado de Cox y Dalrymple, 1967).

valores de  $\sigma$   $\frac{36}{38}$ . Cuando el porcentaje de  $Ar$  radiog es inferior a 10% el error analítico es muy grande.

4) Tabla de resultados

Los resultados de una datación K-Ar se presentan en forma de tabla. La tabla 8.7 es un ejemplo para el caso concreto del "Granito de Crêtes", Francia, donde el mineral analizado fue una biotita.

TABLA 8.7. Ejemplo de una tabla de resultados por potasio-argón.

MUESTRA	MINERAL	K <sub>2</sub> O (% peso)	$\frac{^{40}Ar \text{ (radiog)}}{Ar \text{ (total)}} \times 100$	$^{40}Ar$ (radiog) $\times 10^{-11}$ mol/g	EDAD (m.a.)
Granito de Creta.	Biotita	8.60	98.4	463.6	340 $\pm$ 10
$= 0.581 \times 10^{-10}$ años <sup>-1</sup> $= 4.962 \times 10^{-10}$ años <sup>-1</sup> $^{40}K/K_{total} = 1.167 \times 10^{-4}$ mol/mol					

La primera columna muestra la localización geográfica de la muestra; la segunda indica el mineral analizado, en este caso biotita; la tercera corresponde al valor de potasio bajo la forma K<sub>2</sub>O o de K; la cuarta refleja el grado de contaminación por el argón atmosférico, en este ejemplo casi despreciable por lo cual la medida tiene buena precisión; la última columna es la edad calculada en millones de años (m.a.). En un renglón anexo se colocan las constantes utilizadas. El  $\pm$  se obtiene según el procedimiento indicado anteriormente.

## 5) Límites de edad del método

- Límite superior: no existe puesto que se trata de un reloj de tipo acumulativo.

- Límite inferior: es debido fundamentalmente a la contaminación por argón atmosférico. El sanidino es el mineral que permite datar las rocas más jóvenes.

## 3. FUNCIONAMIENTO DEL RELOJ POTASIO-ARGON

El principio de funcionamiento del reloj potasio-argón se examinará en primer término. Luego se explicará la noción esencial de la temperatura de bloqueo para después discutir los aspectos de aplicación teórica y práctica.

### a) Principios.

1) Caso en que la muestra tiene una historia geológica simple. El potasio-argón es un reloj de acumulación. Cuando un átomo de potasio 40 se desintegra en argón 40, este último es atrapado en el interior de la red cristalina de aquellos minerales llamados "retenedores", considerados como convenientes para determinaciones potasio-argón.

La temperatura a la cual un mineral puede soportar una difusión importante es del orden de 200°C.

El principio de funcionamiento del reloj potasio-argón se muestra en la figura 8.12 tomada de Dalrymple y Lanphere (1969). Estos autores escogieron un modelo de cristalización magmática dentro del que se distinguen tres etapas para el establecimiento de un reloj ideal. La primera etapa está dominada por el fenómeno de difusión del argón que no se queda en la red cristalina. La etapa intermedia corresponde al inicio del enfriamiento

to y de acumulación parcial del argón. La etapa final manifiesta una retención completa de este gas. Como puede observarse, la etapa crítica es la intermedia ya que depende en primer lugar de la duración del fenómeno geológico implicado y enseguida de la naturaleza del sistema analizado. Si el proceso responsable es rápido, como por ejemplo el volcanismo, la duración de la etapa intermedia se puede considerar como nula, razón por la cual, las edades medidas en diferentes minerales serán idénticas y reflejarán el momento de cristalización del magma. Por el contrario, en el caso de un proceso lento, como el enfriamiento de un batolito granítico o de un episodio metamórfico, la duración de la segunda etapa va a depender no solamente de la naturaleza del fenómeno geológico en cuestión, sino también de la naturaleza de los diversos minerales constituyentes de la roca; esto ha dado lugar, para los procesos lentos, a la noción de temperatura de bloqueo o de cierre (Armstrong, 1966) donde la edad medida no corresponde a la de una cristalización, sino a una edad llamada de enfriamiento

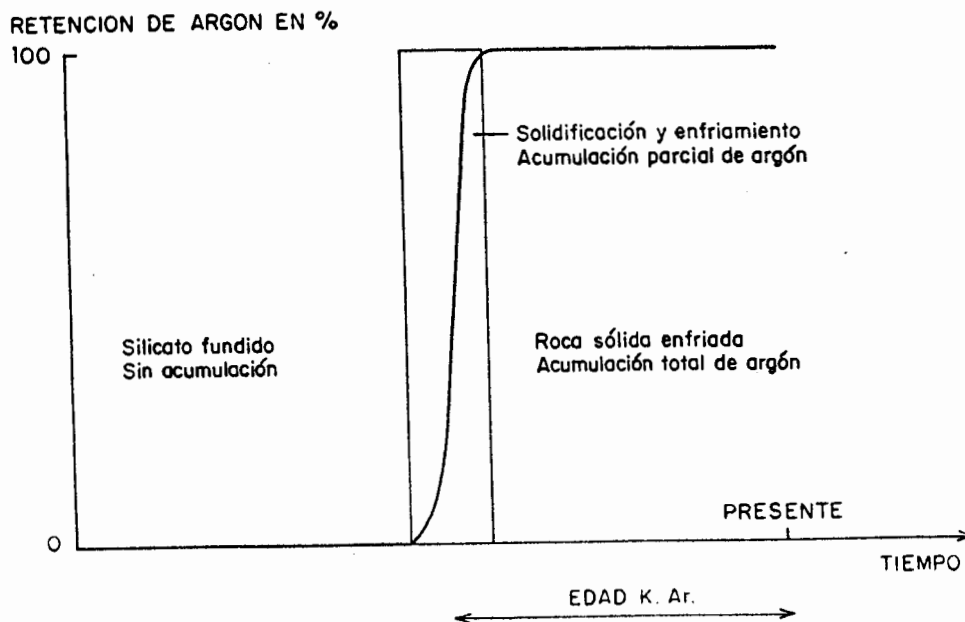


FIGURA 8.12. Principio del funcionamiento del reloj potasio-argón en una roca ígnea. (Tomado de Dalrymple y Lanphere, 1969).

("cooling age"). Harrison y Mac Dougall (1980) han ilustrado muy bien esta noción a partir de un estudio de intrusiones graníticas de Nueva Zelanda; mientras las hornblendas y biotitas de estas rocas dan edades de  $112.9 \pm 1.6$  m.a. y  $107 \pm 3.2$  m.a., respectivamente, los feldespatos potásicos de la misma formación tienen edades de 90 m.a. Estas diferencias de edades reflejan las diferentes temperaturas de bloqueo para los minerales mencionados. Y, por tanto, pueden reflejar la historia térmica del intrusivo.

2) Caso en que la muestra tiene una historia geológica compleja.

El funcionamiento del reloj K-Ar en una roca que ha sido sometida a una historia politérmica se ilustra en la fig. 8.13. Puede observarse que la presencia de eventos térmicos subsiguientes ocasionan una pérdida parcial de argón. La edad calculada no tendrá ningún significado geológico.

En resumen, el funcionamiento del reloj K-Ar depende a la vez de la historia térmica de las rocas estudiadas y de las capacidades de los diferentes minerales para retener el argón.

b) Aspectos teóricos de la noción de temperatura de bloqueo.

Los aspectos teóricos de la temperatura de bloqueo han sido estudiados por Dodson (1973 y 1979). En la figura 8.14 se ilustra este concepto para un elemento radiogénico como argón 40. A temperaturas cercanas a la de cristalización ( $T_a$ ) el argón se difunde rápidamente a partir de su formación por desintegración radioactiva; al momento del enfriamiento se llega a un dominio de temperatura transicional ( $T_a$ - $T_b$ ) acumulándose parte del argón dentro del mineral; finalmente, a temperaturas más bajas ( $T_b$ ) las pérdidas son mínimas y el elemento radiogénico se acumula. Cuando se calcula una edad, se efectúa en efecto una extrapolación de una parte de la curva de acumulación hacia el eje del tiempo. La figura mencionada muestra entonces

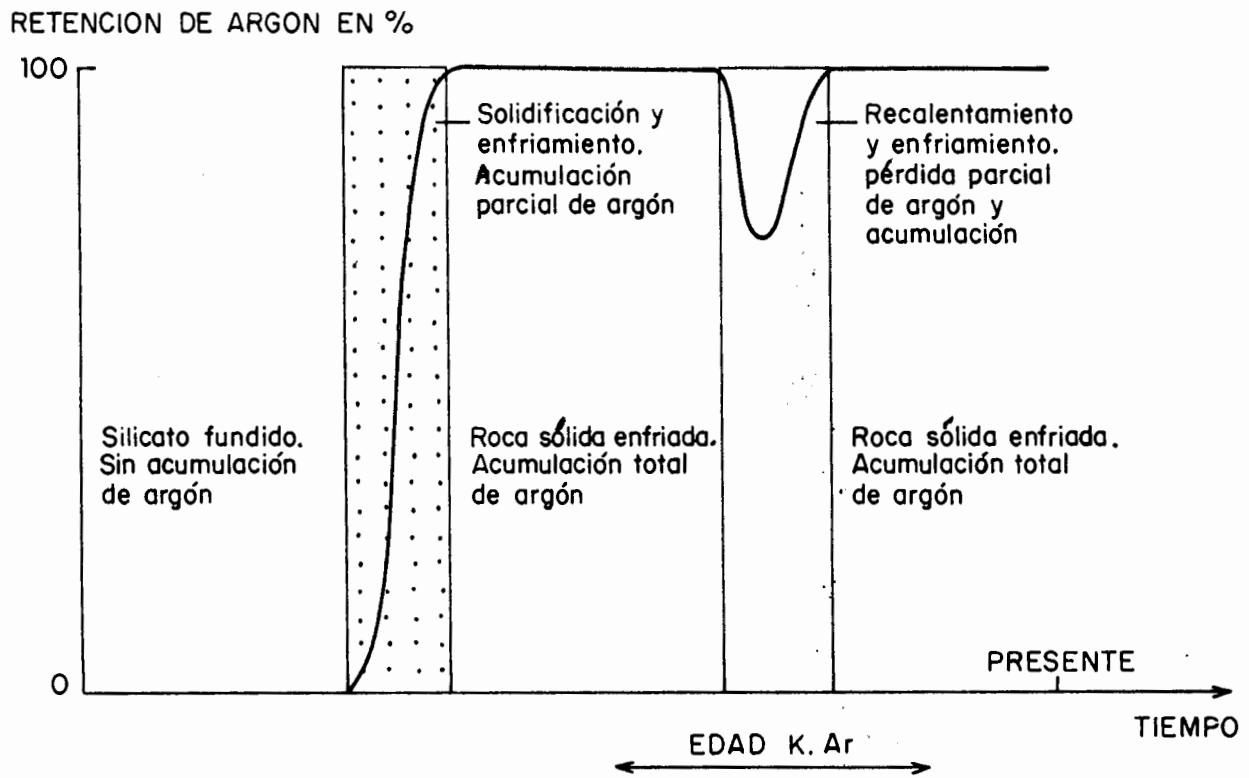


FIGURA 8.13. Principio del funcionamiento del reloj potasio-argón en una roca ígnea sujeta a recalentamiento después de su cristalización. (Tomado de Dalrymple y Lanphere, 1969).

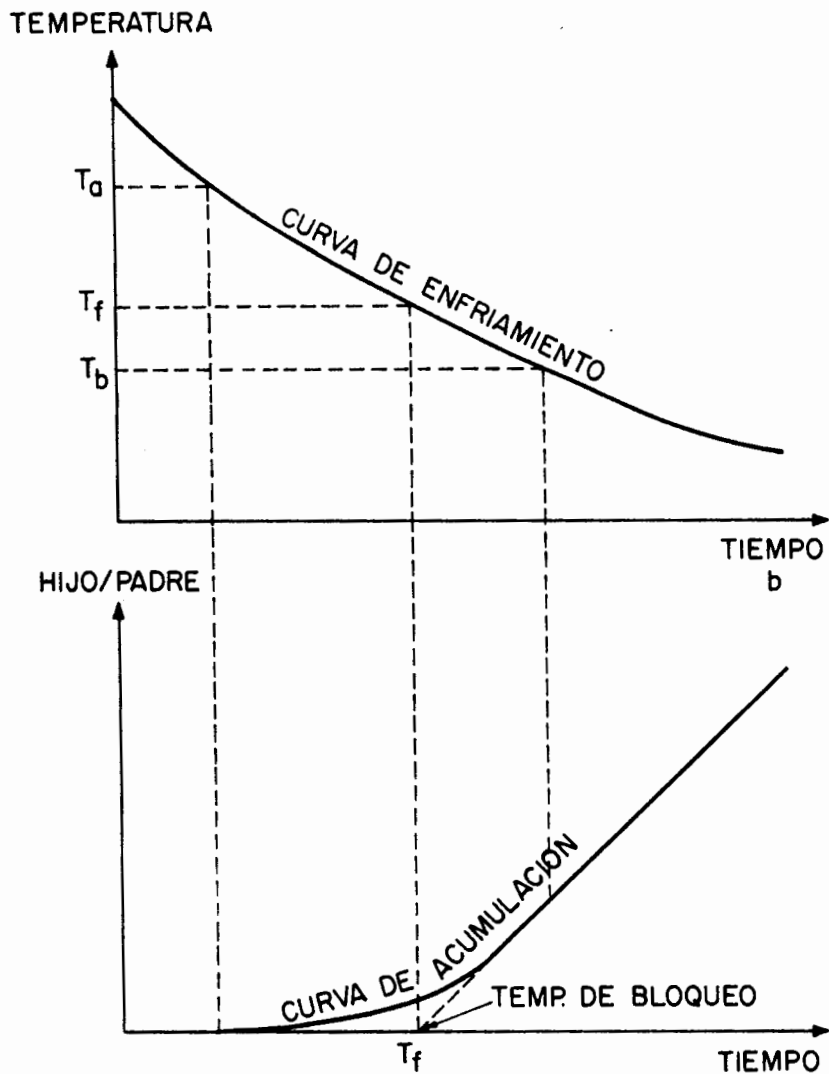


FIGURA 8.14. Concepto de temperatura de bloqueo.

(A) Curva de enfriamiento.

(B) Curva de acumulación. ( $T_a$  y  $T_b$  son límites naturales de un estado transitorio.

Las líneas discontinuas indican los límites aproximativos del estado transitorio para una historia térmica dada.

Cuando se calcula una edad en un mineral determinado se extrapola la curva de acumulación hacia el eje del tiempo. La temperatura de bloqueo corresponde a la del mineral en el instante indicado por su edad aparente. Cuando la velocidad de enfriamiento es lenta, la duración del estado transitorio será mayor produciéndose la pérdida parcial o total del argón. En consecuencia, la edad aparente será menor, así como la temperatura de bloqueo.

que la temperatura de bloqueo ( $T_f$ ) no es un evento estrictamente definido, aunque se puede tomar ésta como la temperatura del sistema cuya edad está siendo calculada. Por otro lado, el examen de esta misma figura permite imaginar fácilmente que la temperatura de bloqueo de un mineral determinado depende de la velocidad de enfriamiento; si ésta es lenta, será mayor el tiempo durante el cual hay pérdida de argón, razón por la cual la edad calculada será menor.

c) Aspectos prácticos de la noción de temperatura de bloqueo

Por lo visto anteriormente, la temperatura de bloqueo no tiene un valor preciso ya que varía según el contexto geológico y la historia térmica de la región. Los valores de temperatura de bloqueo determinados por diversos métodos varían ligeramente de un contexto a otro. Examinemos a continuación las temperaturas de bloqueo de los minerales más usados en K-Ar:

+ Hornblenda:  $530 \pm 40^\circ\text{C}$  (Harrison y Mac Dougall, 1980).

+ Biotita:  $300 \pm 50^\circ\text{C}$  (Wagner, et al., 1977).

$280 \pm 40^\circ\text{C}$  (Harrison y Mac Dougall, 1980).

+ Muscovitas:  $350 \pm 50^\circ\text{C}$  (Purdy y Jaeger, 1976), determinadas en condiciones de P-T de metamorfismo.

+ Feldespatos potásicos de baja temperatura:  $150 \pm 30^\circ\text{C}$  (Foland, 1974; Albarède, et al., 1978; Harrison y Mac Dougall, 1980). El error tan grande de estos valores depende del grado de pertitización y de la historia térmica de las regiones estudiadas. Posteriormente, Harrison y Mac Dougall (1982) determinaron una temperatura de bloqueo de  $132 \pm 13^\circ\text{C}$ .

+ Plagioclasas: debido a su compleja estructura no se disponen



de estimaciones correctas. Berger y York (1981) sugieren que podrían ser vecinas a las de los feldespatos potásicos.

#### 4. EXCESOS Y PERDIDAS DE ARGON

##### a. Excesos de Argón

Una de las hipótesis fundamentales de este método es que el material no contiene argón radiogénico en otras cantidades que no sean las producidas "in situ" por la desintegración del potasio 40. Puede suceder a veces que las edades calculadas sean mayores a la edad real. Se habla entonces de un exceso de argón. Según Damon (1970) cuando la edad es anormalmente más antigua existe la presencia de argón extraño cuyo origen puede ser heredado (producido en el interior de los minerales antes del evento que se desea datar) o ser el resultado de una adhesión de argón en la superficie del mineral. Este proceso ha sido puesto en evidencia por Karpinskaya, et al. (1961). Evidentemente, el método de K-Ar clásico no permite hacer una distinción entre estos dos tipos; para hacerlo es indispensable emplear el método con una desgasificación progresiva.

Los fenómenos de incorporación de argón de la superficie del cristal a su interior presentan algunos casos especiales:

- + Silosilicatos: minerales como berilo, cordierita y turmalina presentan redes cristalinas que contienen muchas vacantes donde alojan al argón. Estos minerales no deben ser utilizados para datación.
  
- + Piroxenos: varios autores (Hart y Dodd, 1962; Mac Dougall y Green, 1964; Kirsten y Muller, 1967) han detectado excesos de argón en piroxenos de rocas metamórficas, básicas y ultramáficas. Estos excesos son fáciles de observarse puesto que los contenidos

de potasio de rocas de este tipo son muy bajos ( $K_2O < 0.1\%$ ).

- + Olivino: este mineral tiene concentraciones de potasio de algunas ppm. El exceso de argón es muy frecuente. No se usa en esta técnica.
  
- + Plagioclasa: Los casos de exceso de argón en plagioclasas de origen metamórfico o magmático son numerosos. Como este mineral se usa en dataciones de rocas magmáticas es muy conveniente disponer de varias muestras de una misma serie magmática. La existencia de exceso de argón en este caso depende de la naturaleza y edad de las rocas encajonantes; mientras sean más antiguas, mayor es la posibilidad de liberación de argón por efectos térmicos.
  
- + Feldespatos alcalinos: en razón del alto valor del  $K_2O$  en estos minerales, tanto los de baja temperatura (ortoclasa y microclina) como los de alta (sanidino) presentan frecuentemente excesos de argón, los cuales no afectan los cálculos.
  
- + Micas: Giletti (1971) ha comprobado excesos de argón en biotitas, pero, al igual que el caso anterior, por ser minerales con alto potasio, no se modifican significativamente las edades.
  
- + Anfíboles: debido a la gran retentividad del argón, los anfíboles son uno de los cronómetros K-Ar más fiables razón por la cual son bastante utilizados. Es recomendable realizar diferentes medidas en rocas cogenéticas y analiza otros minerales (ej. micas) asociados.

+ Roca total: el análisis K-Ar en roca total es de uso frecuente para el fechamiento de basaltos recientes. Ozima y Kuda (1972) determinaron excesos de argón en vidrios basálticos submarinos. Se constata, entonces, que las "pillow-lavas" emplazadas bajo una fuerte presión hidrostática tienen una concentración elevada en argón 40 en los bordes vitrificados que decrece rápidamente hacia el interior. Esta distribución del argón se explica por el hecho de que la velocidad de enfriamiento es menor hacia el interior de la pillow-lava, por cuya razón es recomendable utilizar solo las porciones holocristalinas del centro de la pillow para su datación.

#### b. Las pérdidas de argón

Las pérdidas de argón tienen por efecto dar edades geológicas más jóvenes. Si la pérdida es completa, el reloj K-Ar es llevado a cero y reflejará el evento que causó el fenómeno. En muchas ocasiones la pérdida es incompleta y la edad calculada no refleja ningún evento geológico como se señaló en la figura 8.13.

Entre los factores que provocan las pérdidas de argón se pueden mencionar:

- 1) Incapacidad de una red cristalina para retener el argón. Ciertos minerales como las plagioclasas perfiticas, aún a temperatura ambiente, retienen mal el argón (Reynolds, 1957).
- 2) Fusión parcial. Este fenómeno hace que el reloj K-Ar se regrese a cero.
- 3) Metamorfismo. El metamorfismo de alta temperatura produce en la mayoría de los minerales una pérdida de argón. Si el fenómeno es de corta duración la pérdida es parcial. En ocasio-

siones el argón liberado puede ser reintroducido en el cristal por difusión.

4) Alteración hidrotermal y supergénica. La alteración libera parcialmente el argón produciendo edades anómalas.

5) Recalentamiento. Un recalentamiento prolongado a temperaturas de algunos cientos de grados causan la pérdida de argón. Este tipo de recalentamiento puede ser producido por la introducción de diques y cuerpos similares, o por una entumescencia térmica poco elevada. Recuérdese que recalentamiento no es si nónimo de metamorfismo.

6) Efectos tectónicos. Los procesos tectónicos pueden ocasionar pérdidas de argón en ciertos minerales. Maluski (1978) ha estudiado en detalle la influencia de la deformación alpina sobre el batolito calco-alcalino de Córcega en donde demostró que los anfíboles, biotitas y feldespatos sujetos a deformación perdieron parte importante del argón radiogénico.

7) Por preparación de la muestra. Gentner y Kley (1957) han demostrado que los despatos potásicos y las biotitas molidos a menos de 100  $\mu$ m implican una pérdida de argón radiogénico que puede llegar hasta el 50% si se pulveriza hasta 5-10  $\mu$ m.

Los mecanismos de pérdida del argón se pueden resumir en dos aspectos fundamentales: la difusión y la capacidad retentiva de un mineral por este gas (o temperatura de bloqueo). Lo anterior significa que cuanto mayor sea la temperatura de bloqueo, mayor será la retentividad. Para aplicar esta aseveración nos referiremos al ejemplo clásico de K-Ar de Hanson y Gast (1937). El complejo granítico de Snowbank (Minnesota, U.S.A.) cuya composición va de cuarzomonzónita a diorita y es cortado por un gabro. La edad del granito es  $2.6 \times 10^9$  años y la del gabro  $1 \times 10^9$  años. Hanson y Gast determinaron las edades aparentes de varios minerales del granito provenientes de muestras tomadas a distancias variadas del contacto granito-

gabro. La idea fue la siguiente: puesto que la intrusión del gabro se produjo a elevada temperatura y baja presión, existió entonces energía suficiente para liberar el argón radiogénico de los cristales del granito, produciéndose su difusión. La intensidad de este proceso se ve incrementada ya que el argón, por ser un gas noble, está unido a la red cristalina únicamente por fuerzas de Van der Waals las cuales son muy débiles. El argón una vez liberado se incorpora a la atmósfera a través de las fracturas naturales de la roca. Los resultados obtenidos por estos autores ilustran la retentividad relativa de la hornblenda, muscovita, biotita y feldespatos potásico (Fig. 8.15).

## 5. LAS ISOCRONAS POTASIO-ARGON

Se han hecho diversos intentos para encontrar una edad geológicamente significativa cuando el sistema analizado ha estado sometido a excesos o pérdidas de argón. Uno de estos intentos es la construcción de isocronas  $^{40}\text{Ar}-^{40}\text{K}$  ó  $\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right) - \left(\frac{^{40}\text{K}}{^{36}\text{Ar}}\right)$ .

### a. Isocrona $^{40}\text{Ar}-^{40}\text{K}$ (figura 8.16)

La concentración aparente de  $^{40}\text{Ar}$  radiogénico se grafica en función del  $^{40}\text{K}$  expresado en %. El contenido de  $^{40}\text{Ar}$  se obtiene bajo el supuesto de que el  $^{40}\text{Ar}$  no radiogénico tiene un origen atmosférico. En el caso ideal donde los sistemas cogenéticos no presentan ni pérdida ni exceso de argón, los puntos definen una recta que pasa por el origen, y cuya inclinación es proporcional al tiempo. En el caso en donde las muestras presentan una misma cantidad en exceso o pérdida, los puntos definen una recta donde la inclinación corresponde a la edad geológica verdadera, y la ordenada al origen, el exceso o pérdida. La ecuación de la isocrona es, entonces

$$(^{40}\text{Ar})_{\text{medido}} - (^{40}\text{Ar})_{\text{atm}} = ^{40}\text{Ar}_0 + \frac{\lambda_\epsilon}{\lambda_\epsilon + \lambda_\beta} \cdot ^{40}\text{K} \left[ e^{(\lambda_\epsilon + \lambda_\beta)t} - 1 \right] \quad (8-15)$$

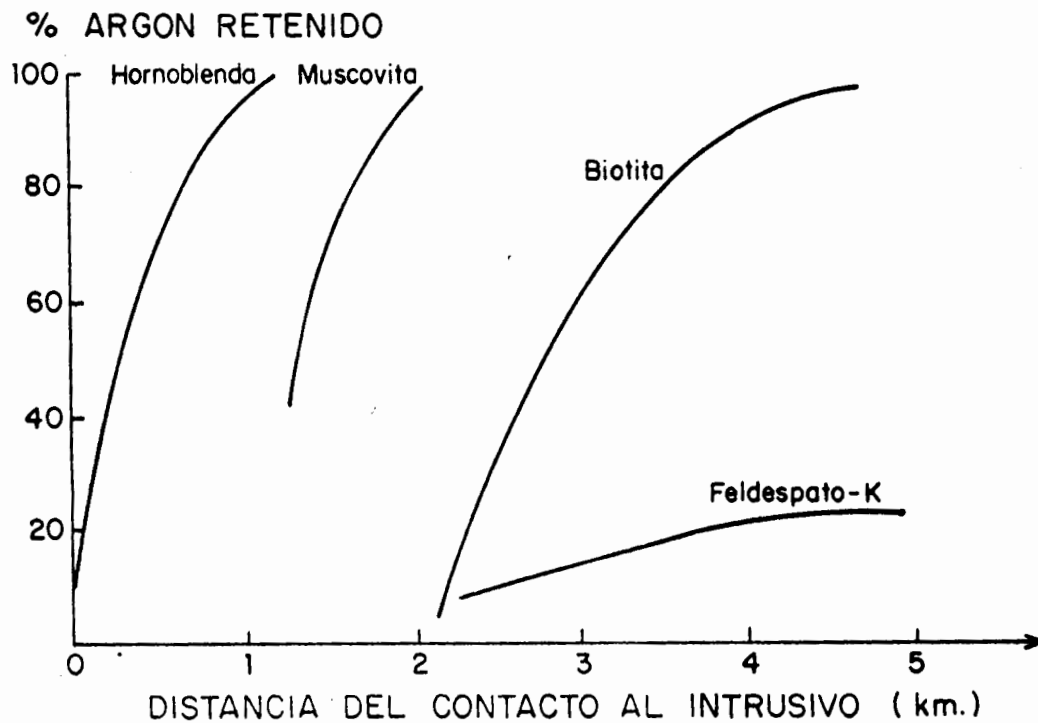


FIGURA 8.15. Curvas de retención de argón en los principales minerales del stock de Snowbank, Minnesota, en función de la distancia de ungapro que lo intrusiona. (Tomado de Hanson y Gast, 1967).

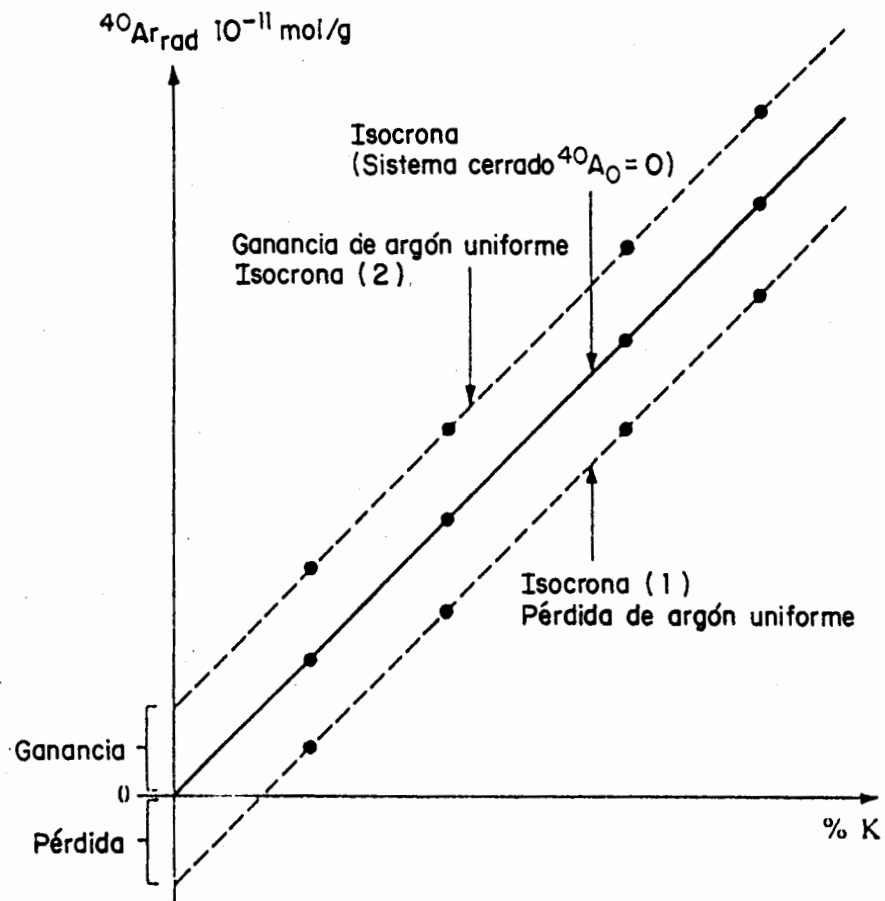


FIGURA 8.16. Isocrona  $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$  vs.  $^{40}\text{K}$ .

donde

$${}^{40}\text{Ar}_0 = \text{Ar}_{\text{exceso}} - \text{Ar}_{\text{difusión}}$$

La ecuación es de la forma  $Y = b + mx$

En el caso ideal  ${}^{40}\text{Ar}_0 = 0$ . Las edades calculadas a partir de la ecuación datan el evento geológico.

Si  ${}^{40}\text{Ar}_0 > 0$ , existe un exceso de argón. Las edades calculadas para cada muestra serán superiores al evento geológico que se desea datar. La edad dada por la inclinación de la recta tendrá significado geológico sólo si  ${}^{40}\text{Ar}_0$  es idéntico para todos los sistemas.

Si  ${}^{40}\text{Ar}_0 < 0$ , existe una pérdida de argón por difusión. Cada edad calculada es inferior a la edad real. Como en el caso anterior, la edad indicada por la pendiente de la recta tendrá significado geológico si  $\text{Ar}_0$  es idéntico para todos los sistemas.

b. La isocrona  $\left(\frac{{}^{40}\text{Ar}_m}{{}^{36}\text{Ar}_m}\right) - \left(\frac{{}^{40}\text{K}}{{}^{36}\text{Ar}_m}\right)$  (figura 8-17)

Esta isocrona se basa en el mismo principio que el método Rb-Sr. Las relaciones  ${}^{40}\text{Ar}_{\text{medido}} / {}^{36}\text{Ar}_{\text{medido}}$  se grafican en función de  ${}^{40}\text{K} / {}^{36}\text{Ar}_{\text{medido}}$ . Cabe señalar que se ha eliminado la contribución del trazador en la relación  ${}^{40}\text{Ar}_m / {}^{36}\text{Ar}_m$ .

La ecuación de la isocrona es la siguiente :

$$\frac{{}^{40}\text{Ar}_m}{{}^{36}\text{Ar}_m} = \frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}_m} \cdot \frac{\lambda \epsilon}{\lambda \epsilon + \lambda \beta} \left[ e^{(\lambda \epsilon + \lambda \beta)t} - 1 \right] + \frac{{}^{40}\text{Ar}_a}{{}^{36}\text{Ar}_m} + \frac{{}^{40}\text{Ar}_e}{{}^{36}\text{Ar}_m} + \frac{{}^{40}\text{Ar}_d}{{}^{36}\text{Ar}_m} \quad (8-16)$$

x
a
c
e
d



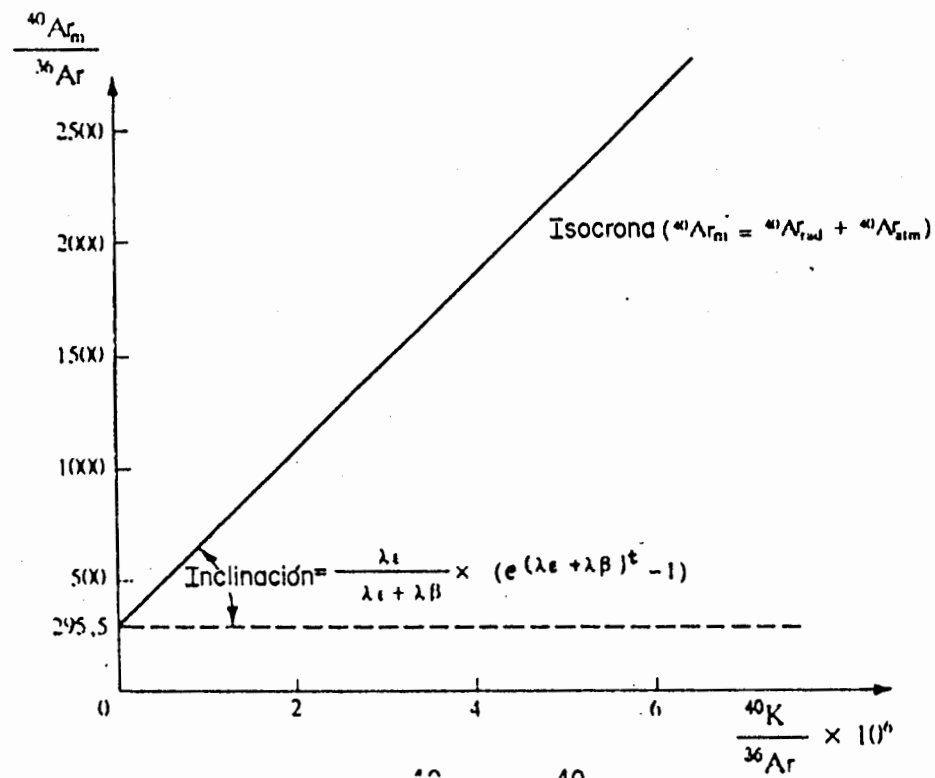


FIGURA 8.17. Isocrona  $\frac{^{40}\text{K}}{^{36}\text{Ar}}$  vs.  $\frac{^{40}\text{Ar}_m}{^{36}\text{Ar}}$

NOTA:  $^{40}\text{Ar}_m$  = Argón 40 medido

$^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$  = Argón 40 radiogénico

$^{40}\text{Ar}_{\text{atm}}$  = Argón 40 atmosférico

La ecuación es de la forma  $y = ax + x + e + d$

$^{40}\text{Ar}_a$  = argón 40 atmosférico

$^{40}\text{Ar}_e$  = argón 40 en exceso

$^{40}\text{Ar}_d$  = argón 40 perdido por difusión

La inclinación de la recta es proporcional a la edad; la ordenada al origen, indicada por la relación  $\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}$  es el exceso de argón de una serie de muestras. En el caso ideal, aquel donde no existe ni exceso ni pérdida, la ordenada al origen es 295.5 la cual corresponde a la relación  $\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}$  del argón atmosférico. La isocrona que da una edad geológicamente significativa debe cumplir:

$$-\frac{^{40}\text{Ar}_e}{^{36}\text{Ar}_m} - \frac{^{40}\text{Ar}_d}{^{36}\text{Ar}_m} = 0$$

es decir,

$$-c + e - d = \text{constante}$$

El modelo de isocrona planteado, idéntico en apariencia al rubidio-estroncio, es en realidad muy diferente. En el caso del rubidio-estroncio existen solo dos componentes en el estroncio, uno radiogénico y el otro inicial. El argón, por el contrario, puede presentar tres componentes, uno radiogénico, otro atmosférico y, eventualmente, uno inicial. A primera vista, cuando el tercer componente está presente, parece poco probable que la relación  $c + e - d = \text{constante}$  sea satisfecha para sistemas cogenéticos diferentes.

## 6. USO DEL METODO POTASIO-ARGON EN GEOLOGIA

Cualquier geólogo que utilice edades K-Ar se puede preguntar: ¿Cuáles son los cronómetros fiables y los límites de empleo del método? ¿Qué significado geológico tendrá el resultado y

cuáles son las causas posibles de una edad "anormal"? En los párrafos siguientes se tratará de responder a estas preguntas.

a. Los cronómetros K-Ar fiables

Para que un cronómetro K-Ar sea usado debe reunir las siguientes condiciones:

- Debe retener el argón a temperaturas geológicas normales, es decir, entre 100 y 200°C.
- Ser resistente a la alteración hidrotermal y supergénica.
- Contener suficiente potasio para permitir las determinaciones de K-Ar, es decir, no es suficiente que el potasio sea un catión esencial.

Examinemos ahora en forma sistemática los principales cronómetros utilizados:

1) Rocas Igneas:

+ Feldespatos potásicos: los feldespatos potásicos de "baja temperatura" (ortoclasa y microclina) de las rocas plutónicas tienen una larga reputación de no ser utilizables en K-Ar. Varios trabajos recientes (Foland, 1974; Maluski; 1978 y Albaré de, et al., 1978) han mostrado que estos dos minerales pueden dar edades geológicamente significativas en regiones que no han sido perturbadas después del evento que se piensa datar. Puesto que los minerales mencionados tienen temperaturas de bloqueo del orden de 150°C son muy sensibles a eventos perturbadores de poca intensidad sean térmicos o termomecánicos que de otra manera pasarían inadvertidos mineralógica y geocronométricamente.

Por su parte, el sanidino y la ortoclasa por ser minerales

de alta temperatura retienen muy bien el argón, siendo desde varios puntos el reloj K-Ar ideal. Se les utiliza para datar rocas muy recientes.

+ Plagioclasas: como en el caso anterior, es conveniente distinguir las plagioclasas de altas y bajas temperaturas. Los resultados son más satisfactorios en rocas volcánicas que en plutónicas. Es conveniente ser prudentes con las dataciones de estos minerales pues son muy sensibles a los fenómenos tectónicos perdiendo argón (Montigny, et al., 1982).

+ Feldespatoides: los cronómetros más fiables y más utilizados son la nefelina y la leucita.

+ Biotita: la biotita junto con la hornblenda son los cronómetros K-Ar más utilizados ya que tienen valores elevados de potasio, alta retentividad de argón y temperaturas de bloqueo de 300°C.

+ Muscovita: como la biotita, es un cronómetro muy bueno por su alta retentividad de argón y por su estabilidad en las alteraciones supergénicas.

+ Flogopita y lepidolita: la flogopita presenta las mismas características que la biotita en K-Ar. La lepidolita es más rara y presenta desventajas en razón de contener litio.

+ Anfíboles: la hornblenda es un mineral muy útil en K-Ar ya que se encuentra presente en muchas rocas volcánicas, plutónicas y metamórficas, retiene bien el argón y sus concentraciones de potasio no dan problemas excepto en rocas de menos de 10 m.a. La única reserva que se le puede hacer es que presenta con frecuencia exceso de argón (Roddik y Farrar, 1971). Otros anfíboles como la actinolita y la glauconita tienen iguales propiedades que la hornblenda. Para la glauconita cabe mencionar que su baja concentración en potasio (0.2% en K<sub>2</sub>O) y exceso de argón constituyen un problema en la determi-

nación de edades.

+ Piroxenos: se encuentran en rocas volcánicas, plutónicas y metamórficas; contienen menos de 0.1% de  $K_2O$  por lo que es muy difícil datar rocas muy recientes. El exceso de argón ha sido notado por varios investigadores (Mart y Dodd, 1962; Mac Dougall, 1963; Dalrymple, et al., 1975 y otros).

+ Roca total: los análisis de roca total en granitos no se consideran muy fiables puesto que las temperaturas de bloqueo de sus constituyentes registran una edad de enfriamiento y no de cristalización. Por el contrario, en rocas basálticas el potasio se encuentra dentro de la fase intersticial y no dentro de los fenocristales, con lo cual se retiene bien el argón. En el caso de que la matriz sea vítrea, el problema es más delicado ya que algunos tienden a perder el argón y otros lo contienen en exceso. Cuando se dispone de un buen número de muestras es conveniente desechar aquellas que contengan vidrio.

## 2) Rocas sedimentarias:

+ Glauconita: El único mineral que se utiliza rutinariamente para la datación de rocas sedimentarias es la glauconita. Es bueno recalcar que no todos los minerales verdes considerados como glauconita lo son. D'Odin (1975) reseñó los criterios necesarios para seleccionar la glauconita como cronómetro K-Ar confiable; entre ellos figuran: criterios estructurales, la muestra debe ser fresca y estar exenta de movimientos tectónicos; si es posible, la roca que contiene el mineral deberá tener menos de 300m de sobrecarga, aunque los resultados en glauconitas a 1500 m han sido buenos. Otros criterios son de naturaleza sedimentológica: es un hecho que las glauconitas que provienen de un medio arcilloso proporcionan mejores resultados que aquellas provenientes de un medio carbonatado. El sedimento ideal debe contener más de 10% de glauconita en una fracción de tamaño superior a 200 micras, menos de 10% de carbona-

tos y menos de 10% de caolín en la fracción arcillosa. El último grupo de criterios concierne a la preparación y purificación de la muestra: cada fracción de glauconita es pasada a Rayos X ya que se ha comprobado que existe una relación entre el espaciamiento de las hojas y el valor en potasio; una excelente glauconita contiene entre 8 y 8.5% de  $K_2O$ , una buena entre 7.5 y 8.0%, y aquellas con menos de 7% deben usarse con reservas.

+ Illitas, esmectitas y atapulgitas: la utilización de K-Ar en estos minerales es delicada puesto que tienen una memoria detrítica, indicando edades más antiguas, pero si son de neoformación se consideran como buenos geocronómetros. La dificultad radica en tener buenos criterios para demostrar si el mineral es detrítico o de neoformación; además, debe recordarse que la alteración meteórica puede provocar pérdida de argón.

+ Zeolitas: Bernat, et al. (1970) realizaron algunas tentativas pero éstas resultaron poco fructuosas.

+ Sulfatos: la alun  $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$  es el único sulfato que puede dar resultados por K-Ar satisfactorios. Silberman y Ashley (1970) verificaron su fiabilidad.

#### b. Preparación de las Muestras

Durante el proceso de separación de minerales deben tenerse en cuenta dos reglas importantes: la primera es la de obtener minerales puros a fin de que las alícuotas destinadas a potasio y argón sean idénticas y, por otra parte, que las fases ricas en potasio no contaminen a las que tienen menos; la segunda regla es la de utilizar minerales con una talla de  $80\mu m$  y evitar la heterogeneidad en los granos.

## 7. EVALUACION DE EDADES POTASIO-ARGON

Para juzgar la calidad de una edad por K-Ar es necesario contar con varias medidas, puesto que con un único valor la probabilidad de tener un error es del 20% la cual se reduce grandemente si se aumenta el número de determinaciones.

Lo ideal es disponer, sobre un conjunto de muestras, de edades absolutas obtenidas por otros métodos como el uranio-plomo, rubidio-estroncio, samario-neodimio o las trazas de fisión, con los cuales se puedan hacer contrastaciones. Por razones de costo esto no siempre es posible.

Otro aspecto importante lo constituye las observaciones de campo como son las relaciones estratigráficas de rocas volcánicas dentro de secuencias sedimentarias; las relaciones estructurales y geométricas de cuerpos intrusivos en general con la roca encajonante. Por tanto, es conveniente contar con un control paleontológico, cuando sea posible, de las rocas sedimentarias que sirven de encajonante a rocas ígneas.

Teniendo en cuenta los aspectos anteriores, una determinación va a considerarse como "anormal" cuando aparezca discordante o inconsistente con los resultados geológicos obtenidos por otras fuentes, de las cuales se tiene plena certeza. En tal caso, o bien, se reconsideran los conocimientos geológicos que se tengan de la zona en cuestión, o la edad reportada por K-Ar no es correcta. A este último respecto, las causas imputables a una mala datación podrían ser:

### a. Errores aleatorios

Los errores aleatorios pueden deberse a errores analíticos, a un conocimiento dudoso del contexto geológico o a un muestreo dudoso.

Los errores analíticos cometidos en el laboratorio pueden detectarse en la mayoría de los casos durante el avance del proceso al aparecer datos intermedios cuyos valores son anormales; en este caso el error se corrige reiniciando el análisis. En otras ocasiones el error no se detecta durante el proceso sino cuando se comparan los resultados obtenidos en diversos minerales de una misma roca.

El conocimiento insuficiente del contexto geológico es una de las causas más frecuentes de discrepancias entre geólogos y geocronometristas, pues muchas veces las edades paleontológicas de referencia tienen bastante imprecisión o las interpretaciones geológicas no han sido correctas.

Algunas muestras no son tomadas en su lugar de origen apareciendo dudas en el muestreo. De manera general sería ideal que el geólogo y el geocronometrista procedieran en conjunto el muestreo. La interpretación de los resultados tendría en este caso poca controversia. No es raro que aparezcan muestras mal numeradas; este incidente se puede reparar con la libreta de campo.

b. Las edades son muy jóvenes

La aparición de edades muy jóvenes es debida a condiciones geológicas que inducen pérdidas de argón o a una falla de conocimiento concerniente a las propiedades retentivas de algunos minerales del argón. Los déficits de argón se pueden explicar por:

1) El material no retiene argón: como ya se ha visto, algunos minerales no retienen el argón mientras que otros lo hacen excelentemente. A este respecto se conocen bastante bien las características retentivas relativas de los minerales más comu-



nes, mismas que deberán tenerse en cuenta al realizarse una determinación o al interpretar un resultado.

2) Eventos térmicos post-formación: el recalentamiento de una roca después de su cristalización implica pérdidas de argón. Un evento de tal tipo puede ser puesto en evidencia mediante el análisis de diferentes minerales de una misma roca. El par ideal es la biotita hornblenda ya que ésta última retiene bien el argón mientras que la primera lo pierde fácilmente.

3) Alteración: las alteraciones de alta o baja temperatura desordenan la red cristalina provocando pérdidas de argón. En la mayoría de los casos la alteración puede reconocerse fácilmente en el microscopio o megascópicamente, razón por la cual la muestra debe ser eliminada.

4) Ganancia de potasio: se utiliza este tipo de argumento para explicar edades muy jóvenes pues se ha comprobado que existen intercambios de sodio potasio a altas y bajas temperaturas, producidas entre fluidos y minerales como los feldespatos. En la mayoría de los casos estos fenómenos vienen acompañados de transformaciones mineralógicas observables microscópicamente.

c. Las edades parecen muy elevadas

1) Exceso de argón 40: se trata del argón introducido en la red cristalina durante o después de la formación de la roca. En incisos anteriores ya se vieron los minerales que pueden presentar esta anomalía.

2) Argón heredado o contaminado: este argón proviene de xenolitos más antiguos. El problema es muy serio y bastante frecuente en rocas volcánicas como las tobas.

3) Pérdida de potasio: este proceso también se ha argumentado para explicar edades elevadas. El mecanismo es ante todo de intercambio iónico del potasio por otro catión.

#### CONCLUSION

El método potasio-argón se aplica con éxito a un gran número de minerales: hornblenda, biotita, feldespatos y glauconita; e igualmente, sobre roca total. Permite datar eventos geológicos recientes y muy antiguos debido al periodo de desintegración relativamente corto, con costos modestos en relación a otros métodos.

#### VIII.4. EL METODO DE DATACION RUBIDIO-ESTRONCIO

##### 1. PRINCIPIOS

##### a) El sistema Rb-Sr y la Ecuación de Decaimiento

La desintegración radiactiva del  $^{87}\text{Rb}$  en  $^{87}\text{Sr}$  ha permitido la utilización de este sistema en las ciencias de la tierra bajo dos aspectos fundamentales: como trazador isotópico y como un método de datación de eventos geológicos.

La obtención de edades se desprende de la ley de la radioactividad manifestada con la fórmula (8-17).

$$D = D_0 + N(e^{\lambda t} - 1) \quad (8-17)$$

donde D= cantidad del isótopo radiogénico presente actualmente,

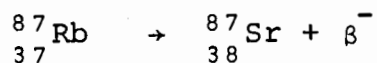
$D_0$ = cantidad del isótopo radiogénico inicialmente presente,

N= cantidad del isótopo radioactivo presente actualmente,

$\lambda$ = constante de desintegración, y

t= tiempo transcurrido.

En lo que concierne al Rb-Sr, el isótopo radiactivo es el  $^{87}\text{Rb}$  y el radiogénico el  $^{87}\text{Sr}$  relacionados por la ecuación



Sustituyendo los isótopos correspondientes en la ecuación (8-17) se tendrá:

$$({}^{87}\text{Sr})_m = ({}^{87}\text{Sr})_i + ({}^{87}\text{Rb})_m (e^{\lambda t} - 1)$$

donde  $({}^{87}\text{Sr})_m$  = valor actual medido  
 $({}^{87}\text{Rb})_m$  = valor actual medido  
 $({}^{87}\text{Sr})_i$  = valor inicial desconocido

Puesto que en el laboratorio se miden relaciones en lugar de valores absolutos, las determinaciones se hacen con respecto al isótopo no radiogénico  $^{86}\text{Sr}$ , el cual es estable, por lo cual  ${}^{86}\text{Sr}_m = {}^{86}\text{Sr}_i$

$$\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_m = \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_i + \left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_m \cdot (e^{\lambda t} - 1) \quad (8-18)$$

lo que conduce a:

$$t = \frac{1}{\lambda} \log \left[ 1 + \frac{\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_m - \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_i}{\left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_m} \right], \quad (8-19)$$

fórmula que permite calcular la edad t.

El análisis de la fórmula (8-19) permite señalar algunas características de ventaja y desventaja. Se observa que el cálculo de t depende de:

- La constante de desintegración  $\lambda$  del  $^{87}\text{Rb}$  que tiene un valor acordado internacionalmente (Steger y Jager, 1977) de

$$\lambda^{87}\text{Rb} = 1.42 \times 10^{-11} \text{ años}^{-1}$$

que corresponde a un periodo o una vida media de

$$T = 48.8 \times 10^9 \text{ años.}$$

El periodo de desintegración del  $^{87}\text{Rb}$  es suficientemente grande (cerca de 50 mil m.a.) para permitir la datación sobre una gran parte de la escala de tiempo geológico. Sin embargo, para edades jóvenes (<10 millones de años) el largo periodo de desintegración limita el empleo del método.

- De la precisión obtenida en la medida de la relación  $\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)$  y en el procesamiento del Rb y el Sr, del cual depende la relación  $\left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}}\right)$ ; esta precisión aumenta con el mejoramiento de

las técnicas y actualmente no se presentan problemas para este método.

- De la manera de conocer el valor de la relación  $\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)$  la cual no es medible en el laboratorio. Las dos formas de conocerlo son: dando un valor arbitrario a la relación o calculándolo.

- Del comportamiento geoquímico del Rb y el Sr. En efecto, para que la determinación de la edad  $t$  es necesario que el sistema no haya sufrido ninguna modificación en las cantidades radioactivas y radiogénicas distintas de las que proceden del fenómeno de radioactividad del  $^{87}\text{Rb}$ . En otros términos, el sistema debe ser "cerrado" para el Rb y el Sr. Recuérdese que el sistema cerrado depende del medio mismo, de su historia geológica, su volumen, etc. Esto llama la atención sobretodo en la importancia del muestreo y el procesamiento de las muestras.

## b) Características geoquímicas del Rb-Sr

El Rb y el Sr se presentan al estado de elementos traza (<0.5%) en los distintos tipos de roca aunque son relativamente abundantes en relación a otros elementos. Las concentraciones de Rb, por ejemplo, en rocas ultrabásicas son de algunas partes por millón (ppm) y de algunas centenas de ppm en rocas graníticas.

En el  $\text{Rb}^+$  y el  $\text{K}^+$  son metales alcalinos que tienen radios iónicos con valores muy próximos: 1.48 Å y 1.33 Å respectivamente; lo cual hace que sus propiedades fisicoquímicas sean también similares. Así, el Rb se dispersa fácilmente en un medio potásico (biotita, muscovita, feldespato potásico, entre otros) pero sin formar minerales propios.

El  $\text{Sr}^{2+}$  y el  $\text{Ca}^{2+}$  son metales alcalino-térreos cuyos radios iónicos también son próximos: 1.13 Å y 0.99 Å respectivamente, siendo esta una de las razones por las cuales el estroncio reemplaza fácilmente al calcio en muchos minerales cálcicos, principalmente las plagioclasas, estableciéndose así una estrecha relación entre el método de Rb-Sr y la geoquímica de elementos mayores. Por ejemplo, dado que las relaciones Rb/Sr y K/Ca sufren variaciones (fraccionamientos) en el transcurso de la diferenciación magmática (fusión parcial y cristalización fraccionada), éstas son muy útiles en geocronología para la obtención de isocronas, lo cual permite trabajar sobre diferentes minerales pertenecientes a una misma roca. Por el contrario, la relativa independencia geoquímica entre el Rb y el Sr tiene por consecuencia la tendencia a reaccionar diferentemente uno en relación al otro en el transcurso de procesos como alteración y metamorfismo.

## 2. PRESENTACION E INTERPRETACION DE RESULTADOS

### a. Edades convencionales

1) Principios de las edades convencionales. Regresando a la ecuación (8-19) se constata que la relación  $\left(\frac{87\text{Sr}}{86\text{Sr}}\right)_i$  es el único

término que no se puede medir directamente. Esta dificultad puede salvarse escogiendo, por ejemplo, un valor arbitrario para esta relación, obteniendo con ello lo que se conoce como edad convencional. Este método tiene la ventaja de que se puede obtener una edad con solo una muestra, hablándose entonces de edades puntuales. Son varios los valores utilizados por convención para el estroncio inicial; por ejemplo,  $\left(\frac{87\text{Sr}}{86\text{Sr}}\right) = 0.712$

(medido en el agua de mar, donde la relación  $\frac{\text{Rb}}{\text{Sr}} \rightarrow 0$ , o más recientemente el de  $\frac{87\text{Sr}}{86\text{Sr}} = 0.705$  que corresponde a la relación

isotópica inicial media de las rocas ígneas. No obstante, cualquier valor que se seleccione no dejará de ser arbitrario, lo cual disminuye el valor del resultado. Claro está, existen varios casos en que la asignación de un valor arbitrario no afecta en mucho el resultado final. Uno de ellos es cuando la relación de  $\left(\frac{87\text{Sr}}{86\text{Sr}}\right)_m$  es mucho más grande que la de  $\left(\frac{87\text{Sr}}{86\text{Sr}}\right)_i$ .

Como ejemplo puede citarse una datación en biotita de una roca ígnea, realizada por Duthoy (1977), que dio los siguientes resultados:

$$\left(\frac{87\text{Rb}}{86\text{Sr}}\right)_m = 111 \quad \text{y} \quad \left(\frac{87\text{Sr}}{86\text{Sr}}\right)_m = 1.20$$

Escogiendo  $\left(\frac{87\text{Sr}}{86\text{Sr}}\right) = 0.712$  se obtiene  $t = 309$  m.a.

Escogiendo  $\left( \frac{87\text{Sr}}{86\text{Sr}} \right) = 0.705$  se obtiene  $t = 313$  m.a.

Los resultados anteriores muestran una diferencia mínima con respecto al valor arbitrario seleccionado.

2) Elementos de interpretación de edades convencionales. El gran número de análisis efectuados en minerales de rocas magmáticas y metamórficas por Rb-Sr ha demostrado que los resultados no corresponden siempre a la época de emplazamiento o a la de cristalización de las formaciones estudiadas. Estas constataciones han permitido pensar en un comportamiento dentro de un sistema abierto de los elementos en cuestión. En particular, las pérdidas de Sr radiogénico, que son las más frecuentes, se pueden explicar por la mayor movilidad de estos átomos dentro de las estructuras cristalográficas ya que ocupan posiciones cristalográficas anormales. Esta movilidad se ve también favorecida por la tendencia del Sr de sustituir al Rb, por su tamaño más pequeño con respecto a éste y por su carga electropositiva superior (+2 en lugar de +1).

La movilidad de los átomos radiogénicos los hace más susceptibles de ser afectados por fenómenos posteriores, como térmicos, por ejemplo. Como se vio en el capítulo anterior, cada especie mineral se comporta en un sistema cerrado abajo de la temperatura de bloqueo, pudiéndose establecer una jerarquía de diferentes minerales en relación a su resistencia a un evento térmico. En efecto, las temperaturas de bloqueo son muy inferiores a las temperaturas de formación del mineral, razón por la cual la edad aparente calculada no es la de cristalización. La diferencia entre la edad real y la medida en ocasiones puede ser muy grande; esto se ha explicado en dos formas: i) o bien, el mineral se enfría lentamente ("slow cooling") después de su cristalización, midiéndose una edad muy diferente a la de cristalización que más bien sería la de un emplaza

miento, el final de un evento metamórfico, un levantamiento regional, etc.; o bien, ii) que el mineral haya sido recalentado después de un primer enfriamiento, a una temperatura superior a la temperatura de cierre ("overprinting"); la edad media constituye entonces un límite inferior y está relacionada al último fenómeno.

Las nociones anteriores pueden constituir una guía para la discusión de resultados de tipo convencional, pero es importante señalar que la temperatura no es el único parámetro que interviene en el comportamiento de los minerales en un sistema cerrado sino que existe una variedad de fenómenos (químicos) que pueden provocar la movilidad de los elementos, entre ellos la lixiviación.

b. Isocronas:

1) Principios:

Si se observa la ecuación (8-18)

$$\left(\frac{87\text{Sr}}{86\text{Sr}}\right)_m = \left(\frac{87\text{Sr}}{86\text{Sr}}\right)_i + \left(\frac{87\text{Rb}}{86\text{Sr}}\right)_m \cdot (e^{\lambda t} - 1)$$

se ve que corresponde a la ecuación de una recta de la forma  $y = b + xa$  bajo la condición de que  $t$  sea constante (Nicolayson, 1961). Esta constante permite evitar caer en la inconveniencia de atribuir un valor arbitrario (convencional) a la relación de estroncio inicial, sino mejor calculado trabajando sobre un conjunto de muestras. En efecto, si  $b$  (valor del estroncio isotópico inicial) es conocido para todas las muestras analizadas, éstas definirán una recta en un diagrama de coordenadas  $x = \left(\frac{87\text{Rb}}{86\text{Sr}}\right)_m$ ,  $y = \left(\frac{87\text{Sr}}{86\text{Sr}}\right)_m$ , con pendiente  $a = e^{\lambda t} - 1$ ,

proporcional a la edad  $t$  del conjunto. La intersección de la recta con el eje de las ordenadas define un punto  $b$  correspon



diente a la relación  $\left(\frac{87\text{Sr}}{86\text{Sr}}\right)_i$ . Una recta con los elementos anteriores se denomina isocrona (fig. 8-18).

Las condiciones teóricas para establecer una isocrona son:

i) t debe ser una constante, es decir, todas las muestras deben tener una misma edad y comportarse en un sistema cerrado con respecto al Rb y al Sr.

ii) b debe ser común para todas las muestras. Esto significa que todas deben haber tenido en un cierto momento de la historia una constitución isotópica del Sr idéntica. Esta noción equivale al carácter cogenético que deben exhibir las muestras.

iii) Los puntos representados deben definir una recta. Como dos puntos definen siempre una recta es necesario analizar más de dos muestras. A partir de esto, la calidad de una isocrona dependerá del número de muestras analizadas, de su distribución en el plano coordinado y de la rigurosidad de su alineamiento. La calidad de la isocrona podrá evaluarse con los criterios estadísticos habituales como el "índice de desviación ponderada".

## 2) Elementos de interpretación de isocronas:

La interpretación de isocronas depende directamente de cómo se obtienen éstas. En términos generales existen dos formas de obtenerlas: mediante el análisis de rocas totales pertenecientes a un mismo evento geológico o con el análisis de distintos minerales pertenecientes a una misma roca.

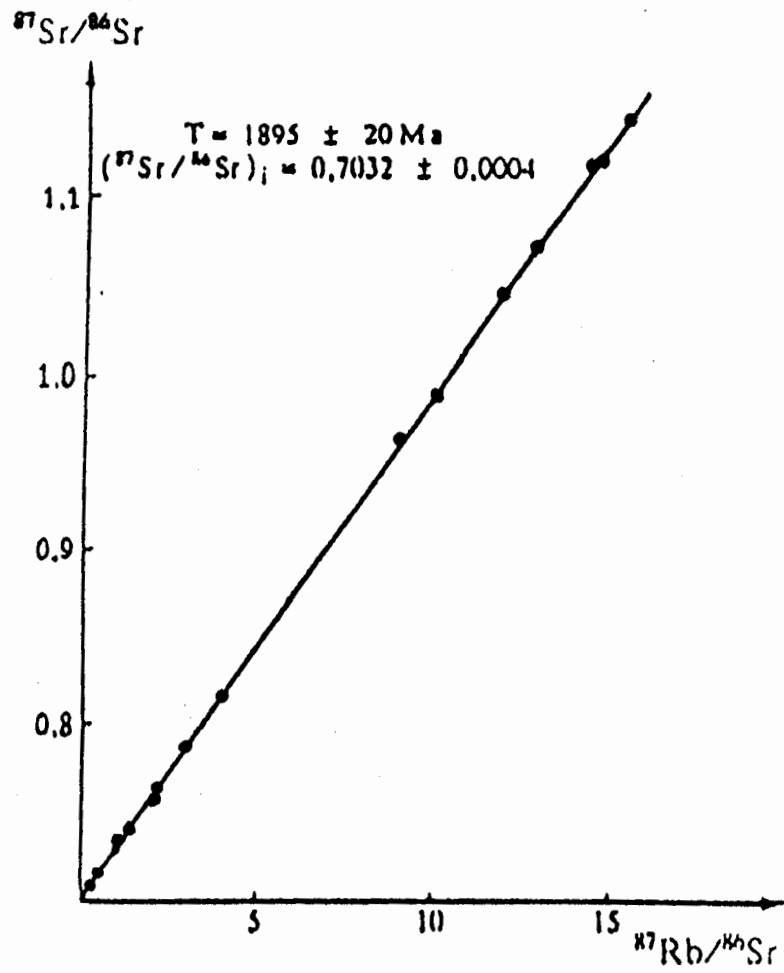


FIGURA 8-18. Isocrona de rocas totales.  
 Ejemplo del Granito de Maroc, Africa del Norte  
 (Tomado de Charlot, 1978).

### \*Isocrona de Roca Total

Existen varias condiciones para la construcción de una isocrona con roca total. La premisa fundamental es que las rocas totales analizadas tengan la misma edad, es decir,  $t = \text{constante}$ . De manera simple se puede satisfacer esta condición cuando las muestras pertenecen a una misma formación geológica ígnea. En el caso de rocas sedimentarias o metamórficas la contemporaneidad de las muestras es un tanto incierta porque ella depende de la duración de la sedimentación o del metamorfismo.

Una segunda condición es que las muestras analizadas deben comportarse en un sistema cerrado. A este respecto son importantes el volumen de muestra recogido y la escala del muestreo ya que como dentro de una misma roca coexisten minerales donadores y retenedores de Sr radiogénico, la abundancia de tales minerales dentro de la muestra afectará positiva o negativamente la cantidad de Sr radiogénico medido. Así, por ejemplo, las micas son buenos donadores de Sr, mientras que los feldespatos y los apatitos son aceptadores.

La tercera condición de una isocrona en roca total es que tenga la misma constitución isotópica inicial. La homogeneidad de la constitución isotópica en el interior de una formación geológica puede producirse en un sistema líquido o en uno sólido. En el líquido se puede lograr por mezcla de estroncios de constituciones isotópicas diferentes mientras que en el sólido los intercambios se realizan por procesos de difusión isotópica. Cada uno de estos mecanismos o la unión de estos está presente en alguno de los eventos que se desea datar. Así, en rocas magmáticas la homogenización isotópica se puede realizar al momento del emplazamiento, dadas una viscosidad y una temperatura altas; en rocas sedimentarias el mecanismo predominante es el de difusión isotópica aunque su velocidad estará

relacionada con la granulometría; por último, en las rocas metamórficas es posible la interacción de difusión isotópica y mezcla por fluidos, dependientes ambos de la mineralogía original y de la intensidad y tipo de evento metamórfico.

La última condición para la elaboración de la isocrona de roca total es que las muestras analizadas deben producir, dentro de los márgenes de error estadístico, un alineamiento en el diagrama  $\left(\frac{87\text{Sr}}{86\text{Sr}}\right)$  vs.  $\left(\frac{87\text{Rb}}{86\text{Sr}}\right)_m$ . De esta condición surgen algunas

ambigüedades. Examinemos el caso de falsas isocronas de las cuales las más frecuentes son tres: falso alineamiento, rectas mezcladas y efecto de envejecimiento.

+ Falso alineamiento: se ha dicho que por dos puntos se puede hacer pasar una recta; este alineamiento no tiene valor de isocrona pero puede tener un significado geológico en el caso de edades convencionales. Cuando se dispone de 5 o más puntos, es posible establecer isocronas bastante distintas entre sí, si seleccionamos al azar combinaciones de tres puntos. Esto es equivalente a si en lugar de las cinco o más muestras sólo se hubieran tomado tres; de ahí la obtención de distintos alineamientos para un mismo conjunto de datos. Este error disminuye conforme se incrementa el número de muestras analizadas.

+ Rectas mezcladas: en el caso de mezclas binarias de dos constituyentes en cualquier proporción que tienen una composición isotópica diferente, los análisis de rocas totales presentan diferentes proporciones de mezclas que pueden definir una recta en el diagrama  $\left(\frac{87\text{Sr}}{86\text{Sr}}\right)$  vs.  $\left(\frac{87\text{Rb}}{86\text{Sr}}\right)$  (fig. 8-19). Esta recta no es

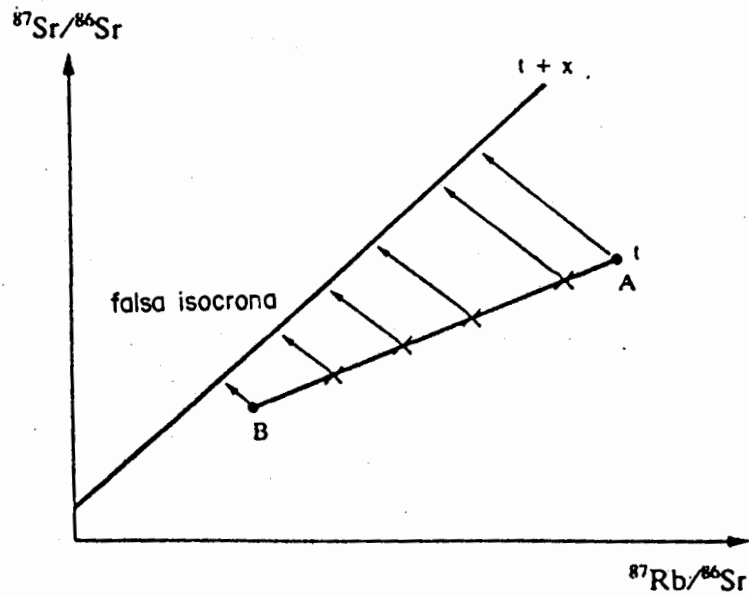


FIGURA 8.19. Recta de una mezcla: ejemplo teórico. En el tiempo  $t$ , dos constituyentes A y B se mezclan en todas proporciones. Las muestras representan diferentes proporciones de la mezcla definiendo una recta con inclinación. En el tiempo  $t + x$  (al momento de efectuar la medida), el alineamiento observado en el diagrama Rb-Sr no tiene el valor de una isocrona. Es decir no es una edad significativa y no proporciona el valor de una constitución isotópica inicial del Sr.

una isocrona puesto que nunca existió una homogenización isotópica en el sistema. La detección de rectas mezcladas se puede realizar mediante algunas pruebas como las propuestas por Allegre y Dars (1965), Langmur, et al., 1978, entre otros.

+ Efecto de envejecimiento: no obstante que una isocrona tenga un magnífico alineamiento, éste puede ser debido a efectos de envejecimiento (Peucat, 1982). En dataciones efectuadas por Peucat (1983) en granitos emplazados en épocas diferentes entre 380 y 330 m.a. se ha observado que la heterogeneidad isotópica al inicio va decreciendo progresivamente conforme se incrementa la edad. Este incremento también se refleja en el índice de calidad de la datación, el cual tiene una desviación media de 101 al inicio (360 m.a.) y de sólo 2.9 al final (3 000 m.a.) (fig. 8-20 ). Así, una dispersión real bien marcada al inicio termina por ser enmascarada con el tiempo. Es decir, que para periodos muy antiguos se pueden tener isocronas falsas (no hay homogenización isotópica) a partir de rocas que no tienen la misma edad ni el mismo origen.

#### \*Isocrona de minerales

La isocrona de minerales utiliza como muestra varios minerales provenientes de una misma roca. Con este método se asegura la condición primordial de cogenetismo de las muestras que a su vez garantiza una constitución isotópica común del Sr al momento de la cristalización y una edad común. Aún más, como al momento de la cristalización el Sr y el Rb se reparten entre los diversos minerales de la roca, lo cual facilita una distribución de valores más amplia en las abscisas siguiendo un orden creciente: apatito, plagioclasa, feldespato potásico, muscovita y biotita (fig. 8-21 ).

La obtención de la isocrona depende fundamentalmente de la condición de comportamiento en un sistema cerrado ya que los diferentes minerales no tienen todos la misma temperatura de bloqueo. Esto último no constituye un impedimento sino al con

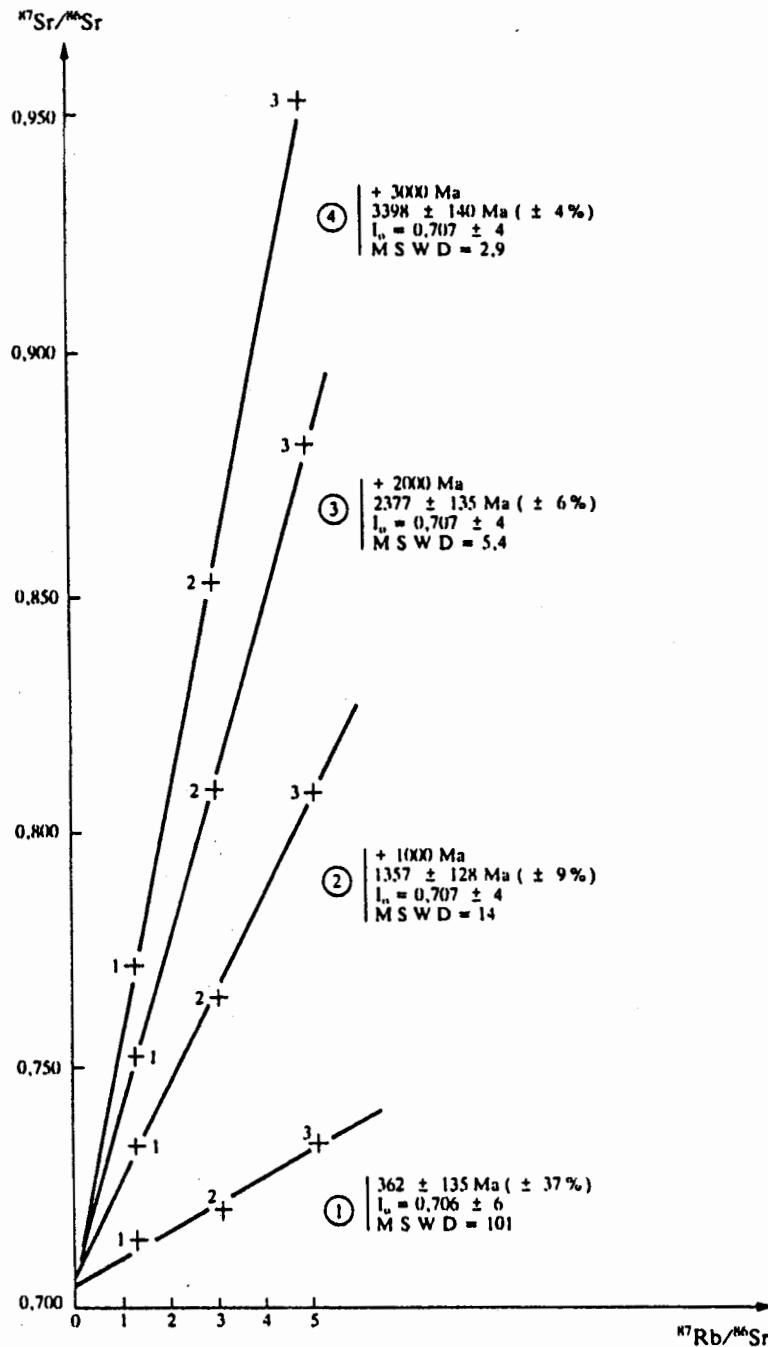


FIGURA 8.20. Efecto de envejecimiento: ejemplo teórico. Los intrusivos escogidos, representados por los puntos 1, 2, 3 y 4 no tienen la misma edad ni composición isotópica. La edad calculada en 1 está afectada por un error importante ( $\pm 37\%$ ); el índice de desviación ponderada es alto (101). El modelo muestra que para edades calculadas en los intrusivos 2, 3 y 4 (1.000, 2.000 y 3.000 m.a., respectivamente), la dispersión termina por enmascarse con errores de menos del 4% para el sitio 4. (Tomado de Peucat, 1983).

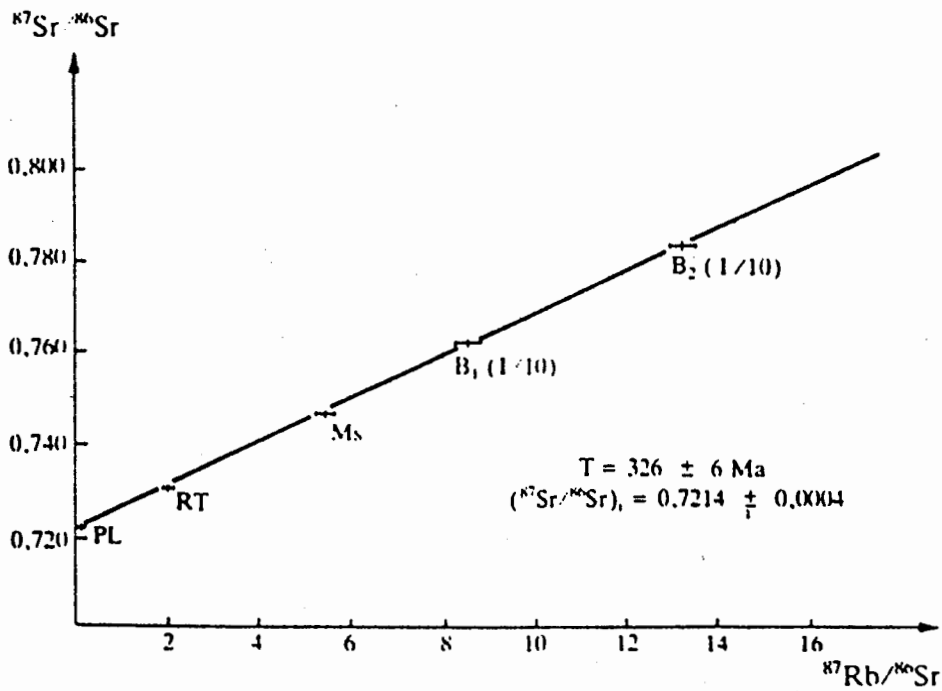


FIGURA 8.21. Isocrona de minerales. Ejemplo de un gneis de dos micas en Limousin, Francia. PL = plagioclasa; Ms = muscovita; B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub> = biotitas de purezas diferentes RT=roca total. (Tomado de Bernard y Greffiths, 1975).



trario, la isocrona no podría construirse si todos los minerales se formaran a un mismo tiempo caso en el cual no existiría un suficiente fraccionamiento de los elementos en cada una de las fases minerales de la roca y, por ende, una separación de los puntos coordinados.

### 3. FORMA DE TRABAJO

#### a. El Muestreo

El muestreo para datación por el método Rb-Sr necesita en todos los casos de la competencia de un geólogo. Su intervención se realiza después que los estudios de campo hallan definido el objeto a datar y el propósito de la datación, es decir, el evento geológico del cual se desea conocer la edad.

Las muestras a escoger deben ser perfectamente sanas, es decir, exclusivamente reveladoras del proceso petrogenético; no debe presentar alteración meteórica o de otras; el volumen (10 a 50 Kg) se escoge según la granulometría de la roca y la escala a la que se tomó la muestra (ej. escala de un banco de explotación). Los xenolitos, las zonas de contacto, los bordes de los granitos, así como las zonas tectonizadas (fallas, fracturas) deben evitarse. Las diversas fases de la roca podrán ser muestreadas. Las muestras deberán de preferencia ser reducidas en el campo a un tamaño que permita su transporte y su molienda; deberá empacarse bien para evitar su contaminación con otras muestras o materiales. Cada muestra deberá ser descrita perfectamente en la libreta de campo y ser cartografiada. Siempre es conveniente conservarse un testigo para lámina delgada u otras pruebas.

#### b. Procedimiento Experimental

En el laboratorio las muestras de rocas totales son molidas (con máquina y disco) y "cuarteadas". Esta operación consiste en dividir el polvo de manera sucesiva hasta obtener la cantidad deseada de una fracción que representa la muestra. La frac-

ción destinada para el análisis será reducida a polvo de menos de 200 mallas en un mortero de ágata.

En el caso de análisis de minerales la muestra cuarteada es molida hasta la liberación de los granos. El polvo obtenido es tamizado y las fracciones granulométricas obtenidas son tratadas por los métodos clásicos de separación de minerales: mesa vibradora, diferencia de densidades, separación electromagnética, etc. En todo momento deben extremarse los cuidados para no incurrir en contaminaciones, pérdidas de muestra, etc.

A continuación se procede al análisis preliminar de Rb y Sr por métodos como absorción atómica o fluorescencia de rayos X, los cuales permitirán seleccionar las muestras que presenten una suficiente separación de puntos en el eje de las abscisas. Esta práctica además de seleccionar las muestras sirve de guía para cuantificar el "spike" (trazador cuya composición isotópica y pureza son conocidas) que debe mezclarse a la muestra al momento de la dilución isotópica, que servirá de indicador para controlar sus valores de Rb y Sr medidos en el espectrómetro de masas.

El Rb y Sr se extraen atacando una muestra de unos 100 mg de polvo con ácido fluorperclórico. A esta solución se le agrega una solución mixta de Rb y Sr de referencia ( $^{84}\text{Sr}$  enriquecido al 99.98% y  $^{87}\text{Rb}$  enriquecido al 98%). El Rb se precipita como perclorato y se separa por centrifugación. El Sr se extrae en columnas de resinas de intercambio iónico. Las concentraciones finales obtenidas son de 5 nanogramos para el Sr y cantidades aún menores para el Rb, de ahí la necesidad de que los laboratorios cuenten con atmósferas filtradas y se trabaje con reactivos ultrapuros. Las muestras así tratadas son analizadas en el espectrómetro de masas donde la ionización se realiza en filamentos de tántalo oxidado. La calidad de la medida se verifica efectuando varias mediciones de la misma muestra o por comparación con estándares externos en los que se conocen perfectamente las características isotópicas de Rb y Sr.

Finalmente, se grafican los puntos obtenidos en un diagrama  $\left(\frac{87\text{Sr}}{86\text{Sr}}\right)$  vs.  $\left(\frac{87\text{Pb}}{86\text{Sr}}\right)$ . El alineamiento gráfico se calcula por el método de mínimos cuadrados. La constatación de un alineamiento correcto será verificado por un índice de desviación media ponderada de valor bajo.

## VIII.5. EL METODO DE DATACION SAMARIO-NEODIMIO

### 1. INTRODUCCION

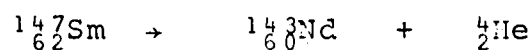
El desarrollo del método Sm-Nd es una consecuencia directa de la investigación cosmoquímica y notablemente del estudio de los meteoritos (Notsu, et al., 1973; Lugmair, et al., 1975 b; Nakamura, et al., 1976). El objetivo de este capítulo es poner en relieve sus ventajas y limitaciones en el dominio de la geocronología.

### 2. PRINCIPIOS

El samario y el neodimio pertenecen al grupo de los lantánidos y cada uno tiene varios isótopos:

SAMARIO (Z=62)	NEODIMIO (Z=60)
$^{144}\text{Sm}$	$^{142}\text{Nd}$
$^{147}\text{Sm}$	$^{143}\text{Nd}$
$^{148}\text{Sm}$	$^{144}\text{Nd}$
$^{149}\text{Sm}$	$^{145}\text{Nd}$
$^{150}\text{Sm}$	$^{146}\text{Nd}$
$^{152}\text{Sm}$	$^{148}\text{Nd}$
$^{154}\text{Sm}$	$^{150}\text{Nd}$

El  $^{147}_{62}\text{Sm}$  es radioactivo y se desintegra en  $^{143}_{60}\text{Nd}$  estable, según la siguiente reacción nuclear.



El periodo T del  $^{147}_{62}\text{Sm}$  es de  $1.06 \times 10^{11}$  años (Gupta y Farlane, 1970) que corresponde a una constante de desintegración de  $\lambda = 6.54 \times 10^{-12}$  años $^{-1}$ , la cual tiene un valor muy pequeño. Por ello, el método Sm-Nd es uno de los más apropiados para medir edades antiguas. En algunos casos es posible medir edades jóvenes de hasta 100 m.a.

El Sm y Nd forman parte de los lantánidos y en consecuencia es conveniente recordar algunas características fisicoquímicas importantes de este grupo, sobretodo su comportamiento en el transcurso de los procesos geológicos y su abundancia en los diferentes tipos de rocas.

### 3. CARACTERISTICAS GEOQUIMIAS IMPORTANTES DE LAS TIERRAS RARAS O LANTANIDOS

La familia de los lantánidos agrupa 15 elementos (véase tabla 8.8) que se distinguen por una configuración electrónica caracterizada por la presencia de dos capa insaturadas (5d y 5f) y de una capa saturada (6s). Esta estructura electrónica particular determina la coherencia geoquímica del grupo. Estos elementos son en general trivalentes a excepción del europio y del cerio que pueden ser respectivamente divalente y tetravalentes. El radio iónico de las tierras raras disminuye del lantano al lutecio (de 1.06 Å a 0.86 Å). Este Sm y Nd tienen radios iónicos muy cercanos (0.96 Å y 1.0 Å) lo que junto con la valencia común hace que estos elementos sean prácticamente isoquímicos; así, las relaciones  $\frac{\text{Sm}}{\text{Nd}}$  son poco diferentes, varían en un orden máximo de 3 en los diversos sistemas geológicos y se modifican muy poco bajo la acción de los agentes dinámicos externos.

En la corteza terrestre así como en los condritos, los lantánidos están en proporciones relativamente variables los unos con respecto a los otros. Los elementos con número atómico par son siempre más abundantes que los de número impar y la proporción de elementos en la corteza decrece conforme el número ató

Tabla 8.8. Características químicas y distribución de los lantánidos en algunas rocas de la corteza terrestre

No. Atom.	Elemento	Símbolo	Configuración	CONTENIDO PROMEDIO					
				Corteza Terrestre	R. Ultrab.	R. basalt.	Granitos	Sienitas	Sienitas nefeline
39	Itrio	Y	-4d5s <sup>2</sup>	33	0.X	21	35	20	255
57	Lantano	La	-5d6s <sup>2</sup>	30	0.X	15	45	70	282
58	Cerio	Ce	-4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	60	0.X	48	81	161	547
59	Praseodimio	Pr	-4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	8.2	0.X	4.6	7.7	15	65
60	Neodimio	Nd	-4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	28	0.X	20	33	65	252
61	Prometio	Pm	-4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	No se ha encontrado naturaleza					
62	Samario	Sm	-4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	60	0.X	5.3	8.8	18	54
63	Europio	Eu	-4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	1.2	0.X	8	1.4	2.8	12.6
64	Gadolinio	Gd	-4f <sup>7</sup> 5d6s <sup>2</sup>	5.4	0.X	5.3	8.8	18	47.5
65	Terbio	Tb	-4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	0.9	0.X	0.8	1.4	2.8	12
66	Disproseo	Dy	-4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	3.0	0.X	3.8	6.2	13	47.9
67	Holmio	Ho	-4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	1.2	0.X	1.1	1.8	3.5	13.1
68	Erbio	Er	-4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	2.8	0.X	2.1	3.5	7.0	25.3
69	Tulio	Tm	-4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	0.5	0.X	0.2	0.3	0.6	5.0
70	Yterbio	Yb	-4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	3.4	0.X	2.1	3.5	7.0	23.8
71	Lutecio	Lu	-4f <sup>14</sup> 5d6s <sup>2</sup>	0.5	0.X	0.6	1.1	2.1	6.0

mico aumenta. Esto da por resultado una relación de abundancia relativa de forma zigzagueante difícil de usar en la práctica (fig. 8-22 ). Para salvar este inconveniente, Coryell, et al. (1976) propuso una "normalización" mediante el recálculo  $\frac{\text{Roca}}{\text{Condrito}}$  - lantánidos; la cual permite la obtención de curvas más regulares. Estos "espectros de tierras raras" son con frecuencia características para las grandes familias de rocas, por lo cual podrían ser usados para su identificación (fig. 8-23 ).

Los lantánidos se distribuyen en todas las rocas como elementos traza. Generalmente se encuentran en los minerales substituyendo a los iones mayores (Al, Ca, Mg, etc) formando soluciones sólidas, siendo esta la razón de su gran dispersión en las rocas. En las rocas basálticas se localizan principalmente en los clinopirorenos, anfíboles y granates; en las graníticas se encuentran, entre otros, en los feldespatos y las micas. Una parte importante de los lantánidos puede concentrarse como elemento mayor (>1%) en algunos minerales accesorios de los granitos como alunita, monacita, xenotima, tantalita, columbita, etc. De aquí es evidente la necesidad de tomar muestras representativas (varios Kg).

Los lantánidos son elementos poco solubles en agua, inclusive en aguas termales. Por ejemplo, la concentración de Nd en el agua de mar sólo alcanza  $3 \times 10^{-6}$  ppm (Hogdahl, et al., 1968). Por esta baja solubilidad, la pareja Sm-Nd será resistente de manera general a la lixiviación aunque en condiciones particulares pueden ser removidos por algunos fluidos como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, etc. (Mysen, 1977; Wentland y Harrison, 1979).

En el medio sólido los lantánidos no se difunden fácilmente debido esto a que tienen altas densidades de carga (densidad de carga =  $\frac{\text{carga del elemento}}{\text{radio atómico}}$  y un número atómico grande (Z=57 a 71). Estas características conducen a una relativa

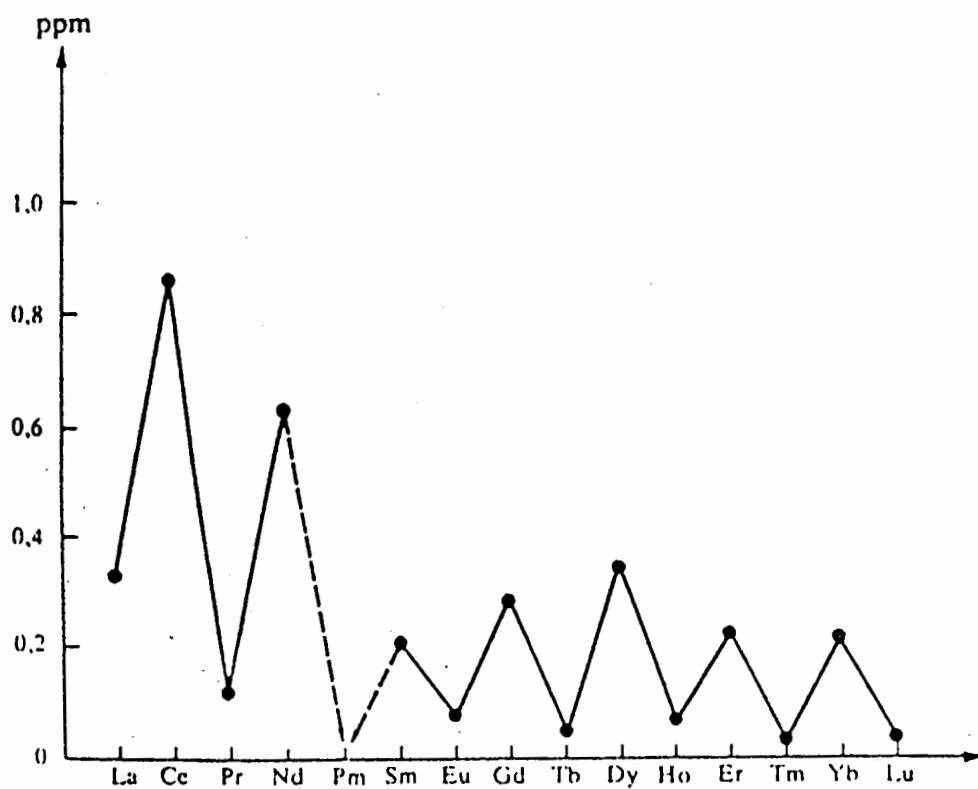


FIGURA 8.22. Abundancia de los lantánidos en los condritos. (Tomado de Nakamura, 1974).

### ROCA/CONDRIAS

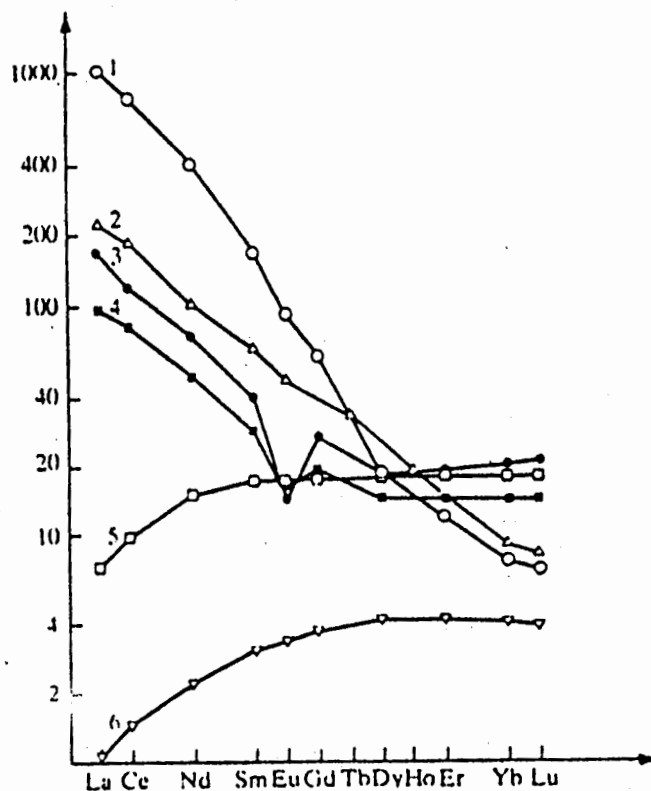


FIGURA 8.23. Diagrama de Coryell, et al., 1963. Espectros de lantánidos que caracterizan a los grandes tipos de rocas: 1. Basaltos potásicos; 2. Basaltos alcalinos; 3. Granitos; 4. Sedimentos de Norteamérica ; 5. Basaltos mid-oceánicos; 6. Komatitas. (Tomado de Cauvel, 1982).



insensibilidad de la pareja Sm-Nd a las influencias térmicas, reforzando su inmovilidad a escala de roca total.

#### 4. GEOCRONOLOGIA POR SAMARIO-NEODIMIO

El método Sm-Nd permite teóricamente obtener dataciones por tres formas:

- Edades convencionales
- Isocronas de minerales o roca total
- Edades modales

##### a. Edades Convencionales

Tal como en el método Rb-Sr se puede en principio calcular edades convencionales asignando un valor a la relación  $\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Sm}}$  de la fórmula general de datación:

$$t = \frac{1}{\lambda} \log \left[ 1 + \frac{\left( \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_m - \left( \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_i}{\left( \frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}} \right)_m} \right] \quad (8-20)$$

##### b. Edades por Isocrona

A partir de la fórmula

$$\left( \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_m = \left( \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_i + \left( \frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}} \right)_m (e^{\lambda t} - 1) \quad (8-21)$$

que es una recta del tipo  $y = b + xa$ , si  $t$  es una constante, el método Sm-Nd permite obtener una isocrona. Pero tomando en cuenta las características geoquímicas de los lantánidos es posible ver los inconvenientes y ventajas del método de isocronas.

1) Isocrona de roca total. La principal ventaja del método Sm-Nd reside en su carácter refractario, su insolubilidad y de ma

nera general la inertidad. Así, por ser el sistema Sm-Nd muy difícilmente perturbado, la obtención de una isocrona en roca total permite inclusive datar la diferenciación magmática aún en presencia de metamorfismos de alto grado (facies granulita). Los resultados actuales sugieren que a la escala de roca total los lantánidos son inmóviles o poco móviles (Jacobson y Wasserburg, 1978; De Paolo, et al., 1982; Jahn y Zhang, 1984) mientras que el Rb y el U son más afectados.

En contraposición a las ventajas del Sm-Nd descritas en el párrafo anterior, el comportamiento geoquímico del sistema es en sí mismo un obstáculo para la obtención de isocronas en rocas total ya que las relaciones  $\left(\frac{\text{Sm}}{\text{Nd}}\right)$  no varían mucho. La solución práctica de este problema es utilizar rocas de composición química diferente (ácidas y básicas) para obtener las abscisas. El nuevo problema que presenta esto es que las rocas podrían no ser cogenéticas con lo cual la isocrona no tendría validez.

2) Isocrona de minerales. Los diferentes minerales de una misma roca permiten obtener una isocrona siempre que las relaciones  $\left(\frac{\text{Sm}}{\text{Nd}}\right)$  sean lo suficientemente variadas. En este caso la hipótesis de cogenetismo es verificado lo que pone en ventaja este método al de roca total. Para minerales magmáticos la edad obtenida será la de cristalización. Si se trata de minerales metamórficos, como el Sm y el Nd son resitribuidos durante la recristalización, el metamorfismo es el que será datado. En el caso del Rb-Sr, las isocronas de minerales pueden ser gravemente afectadas por la movilidad del Sr o por la presencia de minerales donadores, aceptadores, etc.; estos fenómenos son menos importantes para el Sm-Nd en razón de su poca movilidad.

### c. Edades Modelos

1) Principios. A partir de un conjunto de hipótesis coherentes de un "modelo" es posible poner en funcionamiento un método de datación que es particularmente usado en el método Sm-Nd. Las edades obtenidas son llamadas edades ICE (Intercept with

Chondritic Evolution) o edades CHUR (Chondritic Uniform Reservoir).

El principio es el siguiente: los estudios del Meteorito Juvinas realizados por Lugmair, et al. (1975a) permitieron determinar los siguientes parámetros:

- edad: 4560 millones de años.
- Composición isotópica del Nd para esta edad =  $\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right) = 0.50677 \pm 0.00010$ .
- Relación  $\left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right) = 0.1967$  (dato de Jacobson y Wasserburg, 1980).

Estos datos junto con los de otros meteoritos condriticos facilitaron la elaboración de una curva de evolución isotópica de Nd en los condritos, dentro de la que también se han incluido datos de basaltos recientes (fig. 8-24 )

Ahora, las relaciones iniciales de Nd  $\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_i$  de muchas ro-

cas de corteza terrestre, tanto de origen ígneo intrusivo como extrusivo, caen razonablemente bien sobre esta curva (error menor al 5%) por lo cual se ha concluido que existe dentro de nuestro planeta un reservorio químico de naturaleza condritica asignado presumiblemente al manto. Entonces, puesto que muchas de las rocas analizadas provienen directa o indirectamente (fusión parcial) del manto, es posible calcular una edad para cualquier roca proveniente de este reservorio.

En efecto, al momento de su génesis una roca tiene una constitución isotópica inicial idéntica a la de CHUR. Se tiene entonces:

$$\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{CHUR}} = \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{CHUR}} + \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{CHUR}} \cdot (e^{\lambda t} - 1) \quad (8-22)$$

que corresponde a la recta de evolución isotópica de CHUR

$$y, \quad \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{muestra}} = \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{muestra}} + \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{muestra}} \cdot (e^{\lambda t} - 1) \quad (8-23)$$

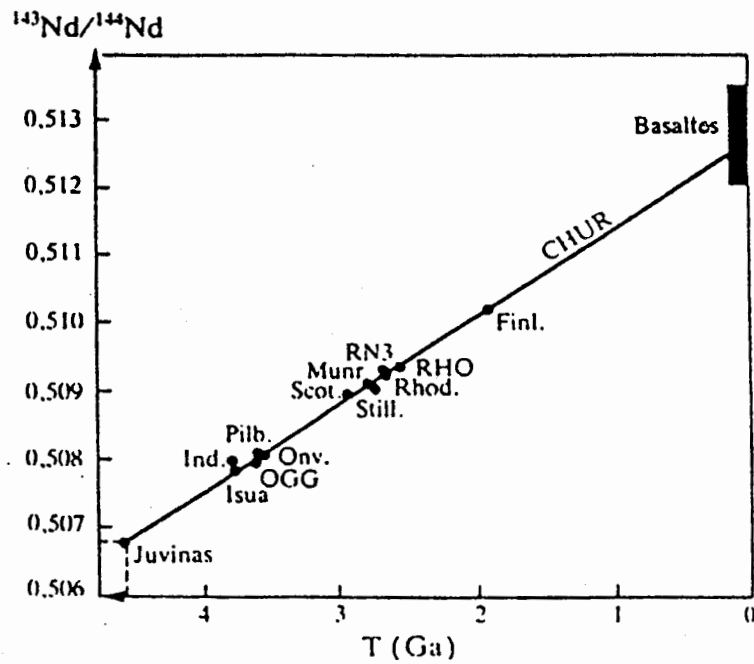


FIGURA 8.24. Recta de evolución de los condritos (CHUR) y alineamientos de los valores isotópicos iniciales en algunas rocas arqueanas. (Tomado de Chauvel, 1982).

que es la recta de evolución isotópica de una muestra. En la intersección de estas dos rectas se cumple que

$$\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{CHUR } i} = \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{muestra } i}$$

de donde

$$T_{\text{CHUR}} = \frac{1}{\lambda} \log \left[ 1 + \frac{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{CHUR } o} - \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{muestra } o}}{\left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{CHUR } o} - \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{\text{muestra } o}} \right]$$

La determinación de una edad modelo  $T_{\text{CHUR}}$  se ilustra en la figura 8-25.

2) Discusión del modelo. Dos puntos deben señalarse:

El primero concierne al significado geocronológico de las edades modelo; éstas pueden ser muy diferentes según el tipo de roca en la que se haya hecho la determinación, ya se trate de rocas derivadas directamente del manto como los basaltos, o de rocas intermedias o ácidas diferenciadas.

Sin entrar en mucho detalle, en el caso de rocas básicas las edades modelo calculadas podrán ser significativas en cuanto a su emplazamiento y cristalización. Para las rocas ácidas, por el contrario, las edades modelo obtenidas podrán ser muy diferentes a las edades de cristalización y de emplazamiento debido a que no provienen directamente del manto. Para estas rocas las edades de emplazamiento y cristalización deberán ser determinadas por isocronas de rocas totales o por isocronas de minerales. Claro está, no quiere decir que las edades modelo no tengan significado en rocas ácidas; por ejemplo, en los granitos estas edades corresponden a la edad de extracción del magma fuera del manto. Si por otro método se logra conocer la edad de cristalización podría obtenerse la velocidad o el tiempo que tardó dicho magma desde su formación has-

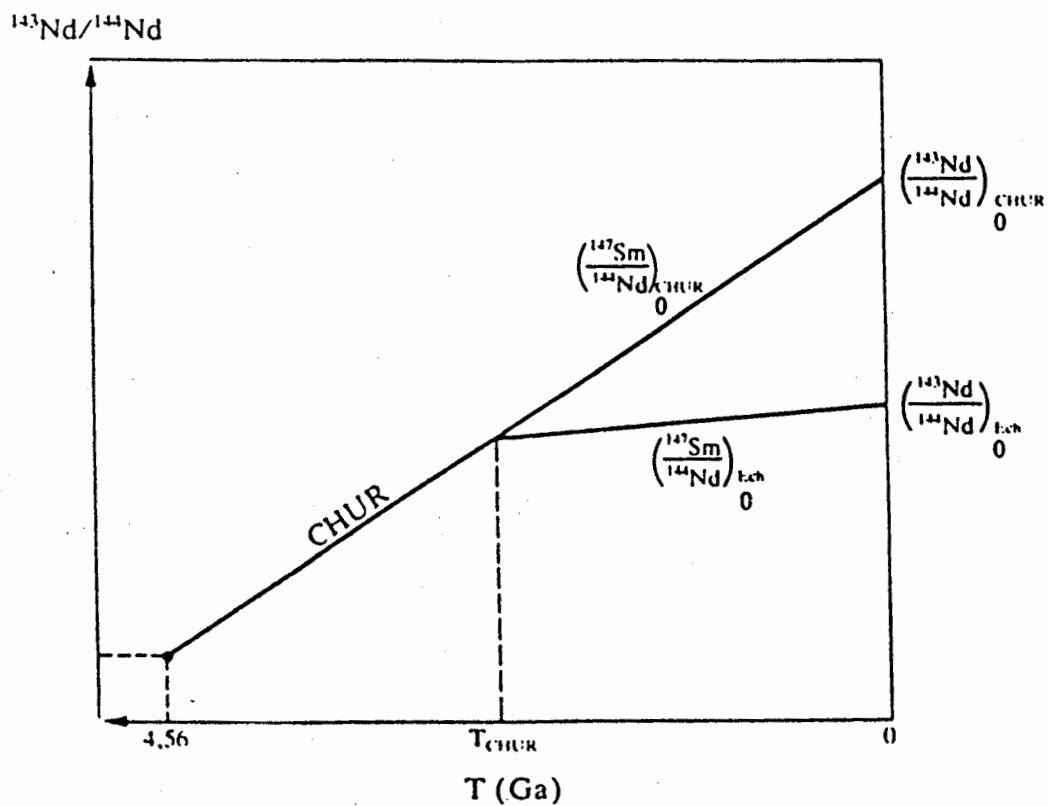


FIGURA 8.25. Diagramas  $\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}$  vs. Tiempo para la determinación de edades modelo  $T_{\text{CHUR}}$ .

ta su emplazamiento. Este mismo contraste de edades podría servir de guía para conocer la formación y evolución de la corteza continental pues las coherencias o incoherencias entre ellas podrían interpretarse como indicadores de intensidad de reciclaje de la corteza antigua implicada en su génesis.

El segundo punto concierne al concepto de reservorio mantálico (que proviene del manto) condrítico. Hay que tener en cuenta que el manto terrestre no ha evolucionado en la misma forma que los cuerpos condríticos en cuanto a la relación Sm/Nd se refiere. Algunas porciones tienen una relación Sm/Nd > condritos, es decir, un empobrecimiento relativo en lantánidos ligeros. Para probarlo, basta considerar estas relaciones en los basaltos mid-oceánicos actuales (MORB) los cuales se derivan de una fuente que se ha empobrecido en estos elementos desde hace mucho tiempo dada su continua actividad. Se nota entonces el peligro que puede tener el darle mucho significado a las edades modelo calculadas en relación a un reservorio mantálico condrítico, sobre todo cuando los resultados geoquímicos permiten suponer que la roca se ha derivado de un manto empobrecido. En tales casos es preferible calcular edades modelo en relación a un reservorio mantálico empobrecido. Estas edades se conocen como  $T_{DM}$  (DM = "Depleted Mantle"; manto empobrecido).

3) Notaciones sistemáticas: en el método Sm-Nd ha sugerido la necesidad de normalizar las determinaciones con respecto a los condritos. La nomenclatura utilizada es la siguiente:

$$I_{Nd}^{juvinas} = \frac{\left( \frac{^{143}Nd}{^{144}Nd} \right)_{CHUR}}{\left( \frac{^{143}Nd}{^{144}Nd} \right)_i} = \text{Relación inicial de CHUR} = 0.50677$$

$$I_{Nd}^{CHUR} = \frac{\left( \frac{^{143}Nd}{^{144}Nd} \right)_{CHUR}}{\left( \frac{^{143}Nd}{^{144}Nd} \right)_0} = \text{Relación actual de CHUR} = 0.51264$$

(los valores varían en la literatura de 0.512636 a 0.512643)

$$I_{Nd_0}^{Muestra} = \left( \frac{^{143}Nd}{^{144}Nd} \right)_{Muestra} = \text{Relación actual medida en la muestra}$$

$$\left( \frac{^{147}Sm}{^{144}Nd} \right)_{Muestra} = \text{Relación actual de CHUR} = 0.1967$$

$$\left( \frac{^{147}Sm}{^{144}Nd} \right)_{Muestra} = \text{Relación actual medida en la muestra}$$

$$I_{Nd_T}^{chur} = I_{Nd_0}^{chur} - \left( \frac{^{147}Sm}{^{144}Nd} \right)_{CHUR} [e^{\lambda t} - 1] = \text{Representa la relación de CHUR no actual sino a la edad (T) de la muestra.}$$

$$\epsilon_{Nd_0}^{chur} = \frac{I_{Nd_0}^{Muestra} - I_{Nd_0}^{Chur}}{I_{Nd_0}^{Chur}} \times 10^4$$

$$\epsilon_{Nd_T}^{chur} = \frac{I_{Nd_T}^{Muestra} - I_{Nd_T}^{Chur}}{I_{Nd_T}^{Chur}} \times 10^4$$

$\epsilon_{Nd_0}^{Chur}$  y  $\epsilon_{Nd_T}^{Chur}$  representan las desviaciones de la relación

$\left( \frac{^{143}Nd}{^{144}Nd} \right)$  con respecto a la relación de CHUR para el tiempo actual (o) y T respectivamente.

Finalmente, la edad modelo calculada en relación a CHUR es:

$$T_{Chur} = \frac{1}{\lambda} \log \left[ 1 + \frac{I_{Nd_0}^{Chur} - I_{Nd_0}^{Muestra}}{\left( \frac{^{147}Sm}{^{144}Nd} \right)_{Chur} - \left( \frac{^{147}Sm}{^{144}Nd} \right)_{muestra}} \right] \quad (8-20)$$

## 5. DOMINIOS DE APLICACION EN GEOLOGIA

En contraste con los numerosos resultados de isocronas por Rb-Sr, las de Sm-Nd en minerales o roca total son muy pocos.



Por un lado esto es explicable por lo reciente de la técnica, y por otro porque se aplica preferentemente a rocas muy antiguas con historias geológicas complejas.

La isocrona publicada por Janh, Gran y Glikson (1982) para rocas komatíticas metamorfizadas a la facies de esquistos verdes pertenecientes al grupo Onverwacht, Africa del Sur, dio una edad de  $3560 \pm 240$  m.a. que se interpreta como la edad del volcanismo (fig. 8-26). Como comparación, los resultados por Rb-Sr para estas mismas rocas volcánicas ultrabásicas, aparecen como puntos dispersos en el diagrama sin ser posible dibujar la isocrona. Esto ilustra la diferencia de comportamiento de estos dos sistemas durante el metamorfismo. Conviene señalar aquí que la mayoría de las isocronas de roca total por Sm-Nd se han obtenido en formaciones arqueanas (>2600 m.a.) y proterozoicas (>550 m.a.). Se pueden dar otros ejemplos en los trabajos de Hamilton, et al. (1977, 1978, 1979 a, 1979b, 1980); Zindler, et al. (1981a); Gruan, et al. (1985); Dupré, et al. (1984) y muchos otros.

Un caso conocido es el de las migmatitas de Noruega estudiadas por Jacobsen y Wasserburg (1978), el cual se trata de un ejemplo de rocas de composición química muy variada (granítica a diorítica) sometidas a un alto metamorfismo (facies anfibolita a granulita). Cinco de las siete rocas analizadas cayeron dentro del límite de error en una isocrona de 2640 m.a.; las otras dos muestras no tuvieron la misma edad ni el mismo origen y no se alinearon a la isocrona (fig. 8-27). Estas últimas también fueron datadas por Rb-Sr y U-Pb dando una edad de 2600 m.a. pero se rejuvenecieron en 1.8 m.a. en la facies granulita. Los autores concluyeron que el sistema Sm-Nd no tuvo fraccionamiento durante el metamorfismo granulítico. Este ejemplo muestra bien la utilidad del método Sm-Nd en la datación de eventos primarios con perturbaciones secundarias muy intensas.

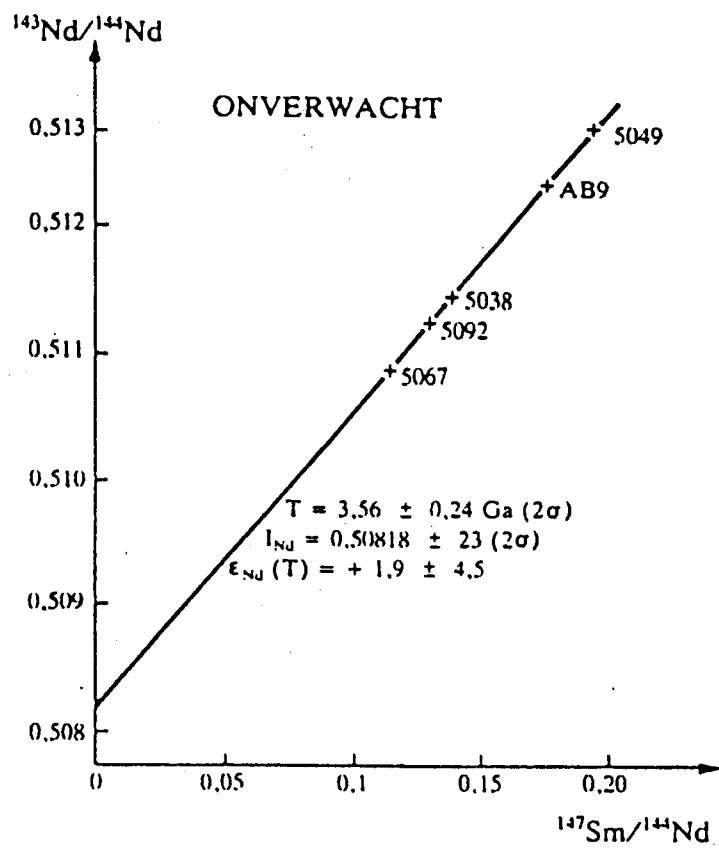


FIGURA 8-26. Isocrona Nd-Sm de las komatitas basálticas del Grupo Onverwacht, Africa del Sur. (Tomado de Jahn, et al., 1982).

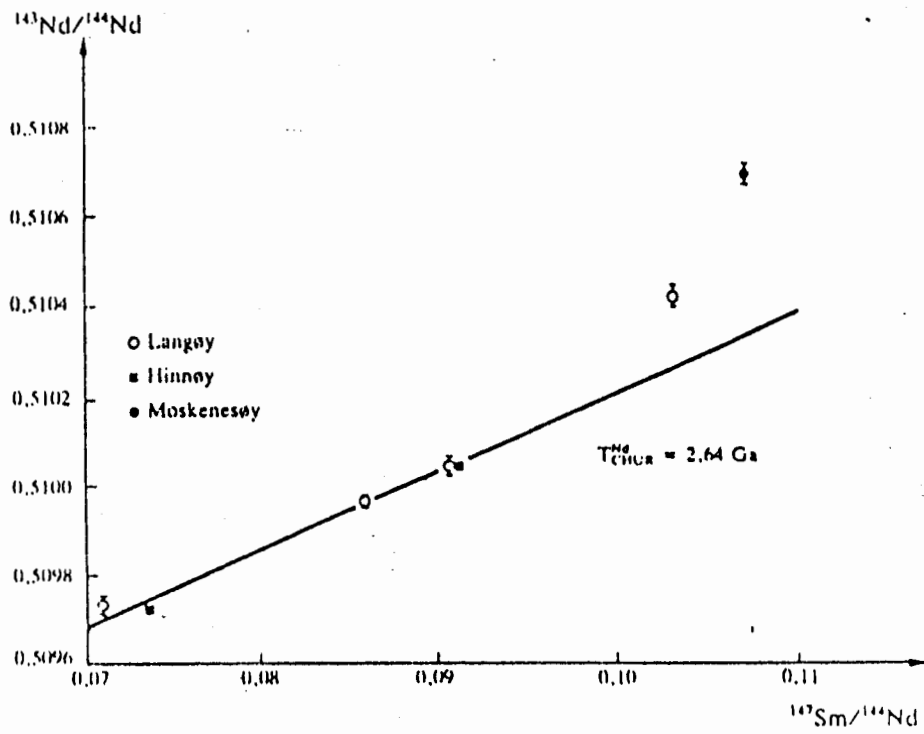


FIGURA 8-27. Comportamiento del sistema Sm-Nd en rocas metamórficas. Ejemplo de migmatitas en Noruega. La recta de referencia tiene una edad de 2,640 m.a.

A partir de las primeras dataciones de Notsu, et al. (1973) y Lungmair, et al. (1975a) en el meteorito de Juvinas, el método Sm-Nd ha encontrado un campo de aplicación privilegiado en la cosmocronología, permitiendo determinar edades de condritos muy diferentes de las calculadas por Rb-Sr y de muestras lunares (Nakamura, et al., 1976; Papanastassiou, et al., 1977). Por ejemplo, una isocrona de minerales en el basalto 75075 del Apolo 17 dio una edad de emplazamiento y cristalización de 3700 m.a. para esta roca (Lungmair, et al., 1975b) (fig. 8-28 ).

## 6. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DEL Nd: APLICACIONES

La geoquímica isotópica del Nd tiene muchos campos de aplicación. El uso del Nd como trazador isotópico ha permitido progresos como en la petrogénesis de los basaltos oceánicos y continentales, la evolución de la corteza y el manto, y la geoquímica de los océanos, entre otros.

### a. Variación del Nd en los Basaltos

Los valores isotópicos de los basaltos modernos son muy variables (véase: De Paolo y Wasserburg, 1976b, 1977, 1979b; Richard, et al., 1976; Hawkesworth, et al., 1977). Así, los basaltos de las dorsales mid-oceánicas (MORB) tienen valores  $\epsilon_{Nd}^{Chur} +10$ ; en los arcos insulares de +8, en las islas oceánicas de +6 y en las zonas continentales (CFB) de 0 (fig. 8-29 ). Estos valores de  $\epsilon_{Nd}^{Chur}$  sirven entonces de parámetro caracterizador de la situación geotectónica de los basaltos, encontrándose así una aplicación de la geoquímica isotópica del Nd en la identificación de sitios geotectónicos.

Por otra parte, si se comparan las constituciones isotópicas del Nd y el Sr en los basaltos se observa que tienen una correlación negativa. La línea de evolución que los caracteriza se

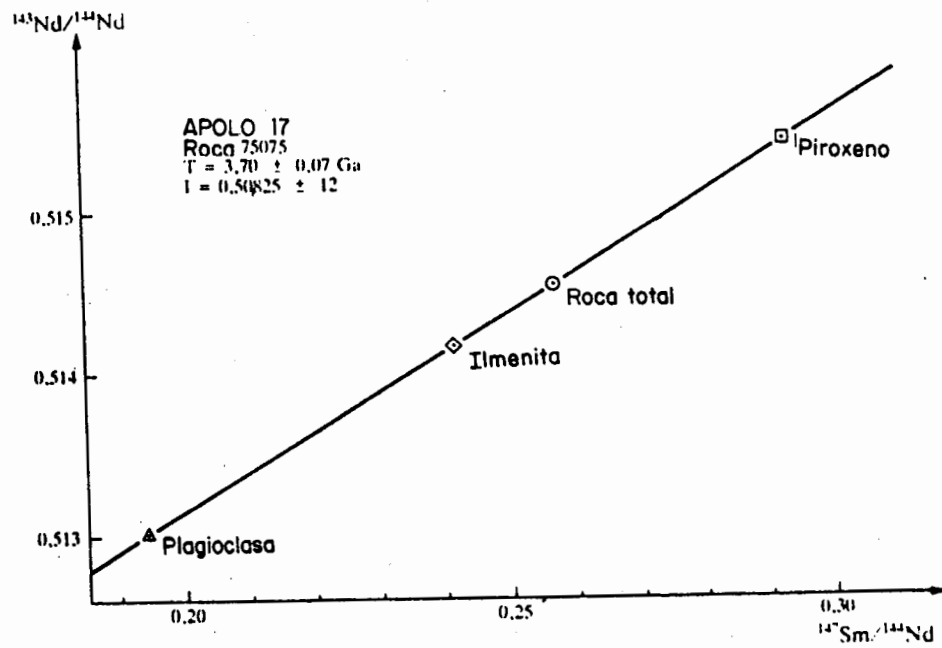


FIGURA 8.28. Isocrona de minerales. Ejemplo de muestras lunares. (Tomado de Lugmair, et al., 1975).

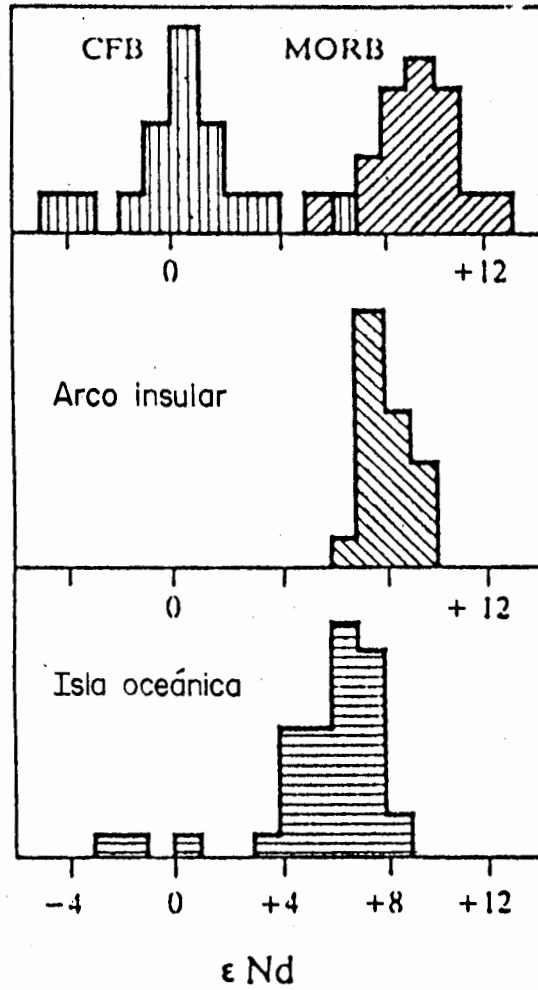


FIGURA 8.29. Distribución isotópica del Nd en diferentes tipos de basaltos modernos:

\* MORB = "Mid Oceanic Ridge Basalt"

\*\* CFB = "Continental Flood Basalt"

(Tomado de Chauvet, 1982).

conoce como "mantle array" o "mantle correlated band" (fig. 8-30). Puesto que el Nd es resistente a los eventos térmicos el arreglo anterior se traduce como una heterogeneidad importante en el manto.

#### b. Crecimiento de la Corteza Continental

El método Sm-Nd tiene una aplicación importante en la determinación de la edad de formación de nueva corteza continental a partir del manto ya que las edades modelo calculadas en minerales de rocas sedimentarias permiten precisar las épocas de diferenciación de los protolitos cuya fuente original ha de ser mantálica. Esta aplicación se fundamenta en el hecho de que los procesos de erosión, transporte y sedimentación no afectan de manera substancial las relaciones Sm/Nd (Mac Culloch y Wasserburg, 1978).

Por otra parte, las contribuciones respectivas de composición mantálica y crustal pueden estudiarse empleando conjuntamente Sr y Nd. Así, Allegre y Ben Othman (1980) han demostrado que los granitos de edad reciente ( $T > 350$  m.a.) provienen en gran parte de reciclaje crustal mientras que los antiguos ( $T > 2000$  m.a.) admiten una participación mantálica más importante.

#### c. Geoquímica Isotópica del Nd en los Océanos

Las determinaciones de la constitución isotópica del Nd en los océanos muestran valores distintos para cada océano (Piepgras y Wasserburg, 1980):

- Océano Atlántico,  $\epsilon_{Nd_0} = -12 \pm 2$
- Océano Indico,  $\epsilon_{Nd_0} = -8 \pm 2$
- Océano Pacífico,  $\epsilon_{Nd_0} = -3 \pm 2$

Estos valores, muy inferiores a los de los basaltos oceánicos, señalan que el Nd de los oceánicos está controlado por fuentes de origen crustal. El Atlántico que está limitado por regiones continentales más antiguas presenta valores más negativos que el Pacífico, rodeado por corteza más joven.

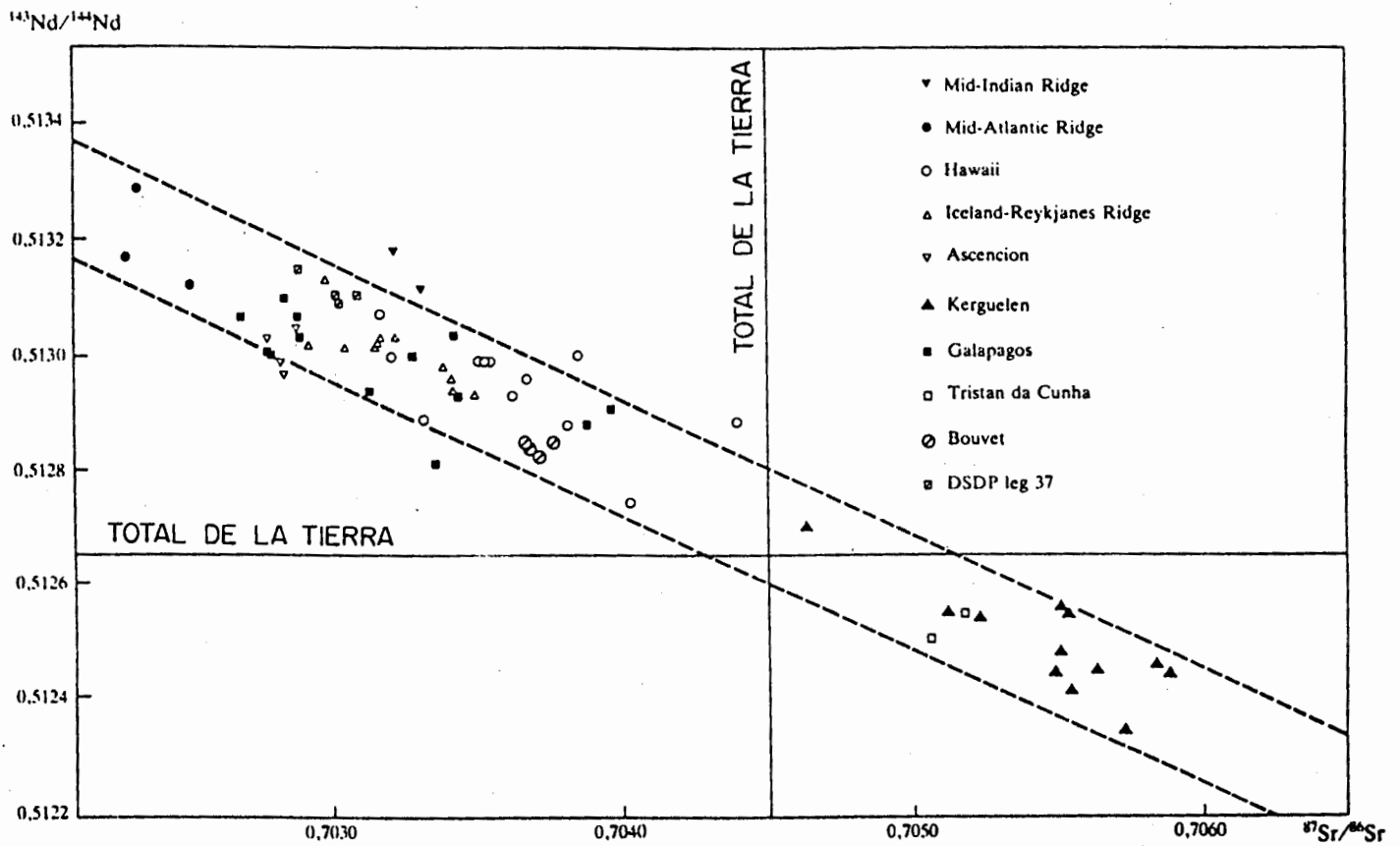


FIGURA 8.30. "Arreglo del manto". Comparación de las composiciones isotópicas del Nd y el Sr en basaltos de dorsales oceánicas y de islas oceánicas. (Tomado de Dosso y Rama Murthy, 1980).



## BIBLIOGRAFIA

- Albarède F., Féraud G., Kaneoka I. and Allégre C. J. (1978).  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating: the importance of K-feldspars on multi-mineral data of polyorogenic areas. Journal Geol., 89, 581-598.
- Aldrich L. T. and Nier A. O. (1948). Argon 40 in potassium minerals. Phys. Rev., 74, 876-877.
- Aldrich L. T., Davis G. I. and James H. L. (1965). Ages of minerals from metamorphic and igneous rocks near Iron Mountain, Michigan. Journ Petrol., 6, 445-472.
- Armstrong R. L. (1966) K-Ar dating of plutonic and volcanic rocks in orogenic belts. In : Potassium-argon dating, Schaeffer O. A., Zähringer J. (eds), Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 117-133.
- Berger G. W. and York D. (1981). Geothermometry from  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating experiments. Geochim. Cosmochim. Acta. 45, 795-811.
- Bernat M., Bieri R. H., Koide M., Griffin J. J. and Goldberg E. D. (1970). Uranium, thorium, potassium and argon in marine phillipsites, Geochim. Cosmo. Acta. 34, 1053-1072.
- Cassignol Ch., Cornette Y., David B. et Gillot P. Y. (1978). Technologie potassium-argon. Rapport CEA-R, 4909, 26 p.
- Cassignol CH., et Gillot P. Y. (1982). Range and effectiveness of unspiked potassium-argon dating: experimental groundwork and applications. In : numerical dating in stratigraphy, G.S. Odin ed., John Wiley and Sons. I, 159-179.
- Charlot R. (1978). Caracterisation des événements éburnéens et panafricains dans l'Anti-Atlas marocain. Apport de la méthode géochronologique Rb-Sr. These Doctoral d'Etat, Univ. Rennes. (inédit).
- Chauvel, C. (1982). Géochimie isotopique (Nd, Sr) et géochimie des éléments traces des basaltes alcalins du Massif Central français: contraintes pétrogénétiques et arguments en faveur du métasomatisme mantellique. Thèse 3ème cycle, Univ. Rennes I, 180 p.

Coryell, C. D., Chase, J. W., Winchester, J. W. (1963). A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare earth abundance patterns. J. geophys. Res. 68, 559-566.

De Paolo, D. J., Wasserburg, G. J. (1976a). Nd isotopic variations and petrogenetic models. Geophys. Res. Letters, 3, 249-252.

Cox A. and Dalrymple G.B. (1967). Statistical analysis of geomagnetic reversal data and the precision of potassium-argon dating. Jour. Geophys. Res., 72, 10, 2603-2614.

Damon P. E. (1970). A Theory of "real" K-Ar clocks. Eclogae geol. Helv., 63/I, 69-76.

De Paolo, D.J., Manton, W. ., Grew, E. S., Halpern, M. (1982). Sm-Nd, Rb-Sr and U-th-Pb systematics of granulite facies rocks from Fyfe tills, Enderberg Land, Antarctica. Nature, 298, 614-618.

Dosso, L., Rama Murthy, Y. (1980). A Nd isotopic study of the Kerguelen Islands; inferences on enriched oceanic mantle sources. Earth Plat. Sci. Lett., 48, 1965-1972.

Duthou J. L. (1977). Chronologie Rb-Sr et géochimie des granitoïdes d'un segment de la chaîne varisque, relations avec le métamorphisme : le Nord Limousin, Massif Central français. Ann. Scient. Univ. Clermont. n° 63, 30, 294 p.

Foland K. A. (1974).  $^{40}\text{Ar}$  diffusion in homogeneous orthoclase and an interpretation of Ar diffusion in K-feldspars. Geochim. Cosmo. Acta, 38, 151-166.

Gentner W. and Kley W. (1957). Argonbestimmungen an Kaliummineralien. IV. Die Frage der Argonverluste in Kalifeldspäten und Glimmermineralien. Geochim. Cosmo. Acta 12, 323-329.

Giletti B. J. (1971). Discordant isotopic ages and excess argon in biotites. E.P.S.L., 10, 157-164.

Gruau, G., Martin, H., Levéque, B., Cpdevila, R., Marot, A. Rb-Sr and Sm-Nd geochronology of lower granite-greenstones terrains in French Guiana, South America, Precamb. Research. (sous prese).

Gupta, M. C. Mc Farlane (1970). The natural alpha radioactivity of samarium. Journ Inorg. Nucl. Chemi., 32, 3425-3432.

Hamilton, P. J. O'Nions R. K., Evensen, N. M. (1977). Sm-Nd dating of archaen basic and ultrabasic volcanics. Earth Planet. Sci. Lett., 36, 263-268.

Hamilton, P. J., O'Nions, R. K. Evensen, N. M. Bridgwater, D., Allart, J. H. (1978). Sm-Nd isotopic investigations of Isua supracrustals and implications for mantle evolution. Nature, 272, 41-43.

Hamilton P. J., Evensen, N. M., O'Nions, R. K., Tarney, J. (1979a). Sm-Nd systematics of Lewisian gneisses: implications for the origin of granulites. Nature, 277, 25-28.

Hamilton, P. J., Evensen, N. M., O'Nions, R. K., Smith, H. S., Erlank, A. J. (1979b). Sm-Nd dating of Onverwacht Group volcanics, Southern Africa. Nature, 279, 298-300.

Hamilton P. J. Evensen, N. M., O'Nions, R. K., Glikson, A. Y., Mikman, A. H. (1980). Sm-Nd dating of the Talga-Talga subgroup, Warrawoona group, Pilbara Block, Western-Australia. In "Second Int. Archean Symp. Perth." (J. E. Glover et D. I. Groves, eds.), 11-12.

Hanson G. N. and Gast. P. W. (1967). Kinetic studies in contact metamorphic zones. Geochim. Cosmo. Acta, 31, 1119-1153.

Harrison T. M. and Mac Dougall I (1981). Excess  $^{40}\text{Ar}$  in metamorphic rocks from Broken Hill, New South Wales : implications for  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  age spectra and the thermal history of the region. E.P.S.L., 55, 123-149.

Harrison T.M. and MacDougall I. (1982). The thermal significance of potassium feldspar K-Ar ages inferred from  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  age spectrum results. Geochim. Acta. 46, 1811-1820

Hart S. R. and Dodd R. T. Jr. (1962). Excess radiogenic argon in pyroxenes. Journ. Geophys. Res., 67, 2998-2999.

Hawkesworth, C.J., O'Nions, R. K., Pankhurst, R. J. Hamilton, P. J., Evensen, N. M. (1977). A geochemical study of island-arc and back-arc tholeiites from the Scotia Sea. Earth Planet. Sci. Lett., 36, 253-263.

Hogdahl, O. T., Bowen, B. T., Melson, S. (1968). Neutron activation analysis of lanthanide elements in sea water. Advan. Chem. Ser., 73, 308-325.

Jacobsen. S. B., Wasserburg, G. J. (1978) Interpretation of Nd, Sr and Pb isotope data from archean migmatites in Lofoten-Vesteralen, Norway. Earth Planet. Sci. Lett., 41, 245-253.

Jacobsen, S. B., Wasserburg, G. J. (1980). Sm-Nd isotopic evolution of chondrites. Earth Planet. Sci. Lett., 50, 139-155.

Jahn, B. M., Zhang, Z. Q. (1984). Archean granulite gneisses from Eastern Hebei Province, China: Rare Earth geochemistry and tectonic implications. Contr. Mineral. Petrol., 85, 224-249.

Karpinskaya T. B., Ostrovskii I. A. and Shann L. L. (1961). Synthetic introduction of argon into mica at high pressures and temperatures. Akad. Nauk U.R.S.S., Geol. Ser., 8, 87-89.

Kirsten R. and Muller O. (1967). Argon and potassium in mineral fractions of three ultramafic rocks from the Baltic Shield. In : Radioactive dating and methods of Low-level counting (International Atomic Energy Agency, Vienna), 483-490.

Lugmair, G. W. (1974). Sm-Nd ages: a new dating method. Meteoritics, 9, 369.

Lugmair, G. W., Scheinin, N. B., Marti, K. (1975a). Search for extinct  $^{146}\text{Sm}$ . The isotopic abundance of  $^{142}\text{Nd}$  in the Juvinas meteorite. Earth Planet. Sci. Lett., 27, 79-84.

Maluski H. (1978). Behaviour of biotites, amphiboles, plagioclases and K-feldspars in response to tectonic events with the  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  radiometric method. Example for a Corsican granite. Geochim. Cosmo. Acta, 42, 1619-1633.

Mac Dougall I. (1963). Potassium-argon age measurements on dolerites from Antarctica and South Africa. Journ. Geophys. Res., 1535-1545.

Mac Dougall I. and Green D. H. (1964). Excess radiogenic argon in pyroxenes and isotopic ages on minerals from Norwegian eclogites. Norsk Geologisk Tidsskrift, 44, 2, 183-196.

McCulloch. M. T., Wasserburg, G. J. (1978). Sm-Nd and Rb-Sr chronology of continental crust formation. Science, 200, 1003-1011.

Mysen, B. O. (1977). Experimental determination of crystal-vapor partition coefficients of Rare-Earth elements to 30 kb pressures. Ann. Rept Geophys. Lab. 1977-1978, 689-695.

Montygnny R., Azambre B., Rossy M. et Thuizat R. (1982). Étude K/Ar du magmatisme basique lié au Trias supérieur des Pyrénées. Conséquences méthodologiques et paléogéographiques. Bull. Mineral., 105, 673-680.

Nakamura, N. (1974). Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na. and K in carbonaceous and ordinary chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta, 38, 757-775.

Nakamura, N., Tatsumoto, M., Nunes, P. D., Unruh, D. M., Schwab, A. P., Wildeman, T.R. (1976). 4.4 b.y.-old clast in Boulder 7, Appolo 17:A comprehensive chronological study by U-Pb, Rb-Sr and Sm-Nd methods, Proc. 7th Lunar Sci. Conf., 2309-2333.

Nicolaysen L. O. (1961). Graphic interpretation of discordant age measurements on metamorphic rocks. Ann. New York Acad. Sci., 91, 198-206.

Norsu, K., Mabuchi, H., Yoshioka, J., Matsuda, J., Ozima, M. (1973). Evidence of the extinct nuclide  $^{146}\text{Sm}$  in "Juvinas" archondrite. Earth Planet. Sci. Lett., 19, 29-36.

Ozima M. and Kudo K. (1972) Excess argon in submarine basalts and an earth atmosphere evolution model. Nature Phys. Sci., 234, 23-24.

Papanastassioun, D. A., De Paolo, D. J., Wasserburg, G. J. (1977). Rb-Sr and Sm-Nd chronology and genealogy of mare basalts from the sea of Tranquility. Proc. 8th lunar Sci. Conf., 1639-1672.

Peucat J. J. (1982). Géochronologie des roches métamorphiques (Rb-Sr et U-Pb). Exemples choisis au Gröeland, en Laponie, dans le Massif Armoricaïn et en Grande Kabylie. Thèse Doctorat d'Etat, Université de Rennes, Mém. Soc. géol. minéral. Bretagne 28, 158 p. 1983.

Purdy J. W. and Jaeger E. (1976). K-Ar ages on rocks forming minerals from the central Alps. Memorie dei Padova, XXX.

Reynolds J. H. (1957). Comparative study of argon content and argon diffusion in mica and feldspar. Geochim. Cosmo. Acta, 12, 177-184.

Roddick J. C. and Farrar E. (1971). High initial argon ratios in hornblendes. E.P.S.L., 12, 208-214.

Riley G. H., Compston W. (1962). Theoretical and technical aspects of the Rb-Sr geochronology. Geochim. Cosmochim. Acta, 26, 1255-1281.

Steiger R. H., Jager E. (1977). Subcommittee on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. Earth Planet. Sci. Lett., 36, 359-362.

Wagner G. A., Reimer G. M., Jaeger E. (1977). Cooling ages derived by apatite fission track, mica Rb-Sr and K-Ar dating : the uplift and cooling history of the central Alps. Mem. Inst. Geol. Mineral. Univ. Padova, XXX, 28 p.

Wentland, R. F., Harisson, W. J. (1979). Rare Earth element partitioning between immiscible carbonates and silicate liquids and CO<sub>2</sub> vapour: result and implications for the formation of light REE enriched rocks. Contr. Mineral Petrol., 69, 409-419.

Wetherill G. W. (1966). Radioactive decay constants and energies. In : Clark S.P., Jr. (ed). Handbook of Physical constants, Geol. Soc. Am. Memoir., 97, 587 p.

Zindler, A., Brooks, C., Arndt, N. T., Hart, S. (1978). Nd and Sr isotope data from komatiitic and tholeiitic rocks of Munrow Township, Ontario. US Geol. Surv. Open F. Report, 78-701 and Short papers of the 4th int. Conf. Snow-mass at Aspen. 469-471.





## IX. GEOQUIMICA DESCRIPTIVA

### INTRODUCCION

El estudio geoquímico de los diversos materiales como rocas, minerales de mena y ganga, fluidos hidrotermales, gases de la atmósfera, etc., debe basarse en el principio de que son sistemas químicos dinámicos y no meras asociaciones de minerales o elementos químicos. El carácter cambiante de los medios geológicos hace que estos sistemas, en equilibrio en determinadas circunstancias, se desplacen en uno u otro sentido hasta adaptarse a unas nuevas condiciones.

La geoquímica teórica (termodinámica, cristalografía, etc.) trata de establecer las leyes y reglas que gobiernan los mecanismos químicos que intervienen en los procesos geológicos a fin de prever el comportamiento, las reacciones y las condiciones de estabilidad de las diferentes especies químicas que participan. Del conocimiento de estos mecanismos surge el análisis cuantitativo de los elementos en los diversos medios geológicos, a cuyo conjunto (de conocimientos) se le conoce como geoquímica descriptiva. Esta ciencia abarca, todo lo que conocemos y podemos decir de los elementos químicos considerados en su entorno geológico. Puede definirse en función de sus objetivos entre los cuales están:

1. Seguir la historia de cada elemento a través de las transformaciones de los minerales que los contienen, es decir, definir el "ciclo geoquímico".
2. Comprender el comportamiento relativo de varios elementos considerando las condiciones fisicoquímicas en que puedan encontrarse.
3. Pronosticar el tipo de sistema químico (roca, mineral, fluido, etc.) en que con mayor posibilidad se encuentre un

elemento determinado.

El conocimiento de geoquímica descriptiva en la prospección minera encuentra una aplicación inmediata de dos maneras:

1. Conociendo la geología regional, preveer las regiones con posibilidad de contener un elemento, o bien,
2. Conociendo el comportamiento de un elemento y el tipo de rocas en que tiende a concentrarse, seleccionar "a priori" las regiones más favorables para encontrarlo, tomando en cuenta el contexto geológico de la región.

Por lo anteriormente expuesto puede afirmarse que la geoquímica descriptiva es un proceso de descubrimiento y distribución de hechos, de predicción y verificación del comportamiento químico de los elementos, de evaluación de las correlaciones y las explicaciones. Todo esto conduce a una comprensión de por qué los elementos tienen las propiedades que poseen.

#### IX.1. EL CICLO GEOQUIMICO

Un ciclo geoquímico es la representación esquemática del itinerario que puede seguir el átomo de un elemento cualquiera durante su paso por condiciones geológicas sucesivas hasta regresar a su situación inicial. El ciclo se construye por yuxtaposición de un cierto número de trayectorias parciales conocidas por observación o experimentación, o deducidas a partir de modelos generalmente aceptados.

La existencia de un ciclo es consecuencia de desequilibrios químicos en continua aparición causados por cambios en factores como presión, temperatura, composición química, estructura geométrica, altitud, procesos orogénicos, etc. El resultado de la interacción de algunos de estos factores es la ruptura de la estabilidad del mineral y la liberación de sus constituyentes, disponiéndolos para entrar en otras combina-

ciones.

Para que un ciclo geoquímico sea completo debe comprender los dos ambientes geoquímicos fundamentales: el ambiente primario y el ambiente secundario, los cuales suelen referirse a procesos endógenos y procesos exógenos respectivamente (véase fig. 9.1). El ambiente primario incluye aquellas áreas que se extienden bajo el nivel de circulación de aguas meteóricas y la zona donde ocurren los procesos de diferenciación ígnea y metamorfismo. En este ambiente opera el ciclo endógeno que tiene por característica condiciones de alta presión y temperatura y poca cantidad de oxígeno libre. Este ciclo también comprende la homogenización y aporte de nuevo material en que los procesos más importantes son el metamorfismo, la metasomatosis y la anatexis. Por otra parte, el ambiente secundario comprende los procesos superficiales de intemperismo, formación de suelos y sedimentación en la superficie de la tierra (procesos exógenos). Se caracteriza por presiones y temperaturas bajas, abundancia de oxígeno libre y otros gases como el  $\text{CO}_2$  y una relativa libertad del flujo de fluidos. Las leyes de la química tradicional (química iónica) se aplican muy bien mientras que los productos de erosión vayan en solución. El ciclo exógeno tiene varias etapas y son: alteración, transporte, sedimentación (que comprende absorción y precipitación) y diagénesis. La materia viva juega un papel importante como es en la formación de rocas biogénicas, reducciones y oxidaciones bacteriana, formación de suelos, ciclo clorofiliano y en la fijación de ciertos elementos trazas que son de utilidad en la prospección geoquímica minera.

## IX.2. GEOQUIMICA DESCRIPTIVA

En este inciso se describirán las características fundamentales de los elementos más abundantes de la corteza terrestre atendiendo a su afinidad geoquímica, minerales y rocas en que se encuentran y su comportamiento químico en los distintos medios geológicos. Para un mayor información consúltese el Cur-



so de Geoquímica Descriptiva de Saupe (1978).

## 1. ELEMENTOS ALCALINOS

Los elementos alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs y Fr) son metales que nunca se encuentran en estado elemental en la naturaleza puesto que reaccionan rápidamente con casi todos los no metales. Mientras que el sodio y el potasio son los más abundantes de este grupo, los demás son menos comunes y aparecen como elementos trazas. Geoquímicamente todos son litófilos y sus reglas cristalográficas se basan en los radios iónicos.

Los metales alcalinos son agentes reductores fuertes, forman bases fuertes y dentro del grupo de los metales son los más blandos y poseen las temperaturas de fusión más bajas. Forman óxidos iónicos de la fórmula general  $MO_2$  con una red cristalina antifluorita. Sus hidróxidos, como el NaOH y el KOH, también son compuestos iónicos pero con la estructura cristalina del cloruro de sodio. Las sales que forman (halogenuros alcalinos) son compuestos iónicos más estables y presentan temperaturas de fusión y ebullición altas. Algunas de estas sales son: LiBr, NaCl, KCl y KBr.

En geoquímica los metales alcalinos más importantes son el sodio, potasio y rubidio, los cuales se describen a continuación. (Tabla 9.1).

### a. Sodio (Na)

El sodio es el sexto elemento en orden de abundancia crecientes y forma parte de un gran número de minerales que se pueden agrupar en tres categorías:

#### Mineralogía

##### 1) Compuestos solubles: Evaporitas

TABLA 9.1 Contenido promedio de elementos alcalinos en algunas rocas

	Li ppm	Na %	K %	Rb ppm	Cs ppm
Contenido Promedio	20	2.36	2.09	90	3
Rocas ígneas					
Granitos	40	2.77	3.34	200	5
R. ácidas pobres en Ca	40	2.58	4.20	170	4
R. ácidas con Ca	24	2.84	2.52	110	2
Dioritas	20	3.00	2.30	100	-
Sienitas	28	4.04	4.80	110	0.6
R. básicas (1)	15	1.94	0.83	45	1
R. básicas (2)	17	1.80	0.83	30	1.1
R. ultrabásicas (1)	0.5	0.57	0.03	2	0.1
R. ultrabásicas (2)	0.x	0.42	0.004	0.2	0.x
Promedio	25	2.8	2.6	120	1
Rocas sedimentarias					
Esquistos	66	0.96	2.60	140	5
Lutitas	15	0.33	1.07	60	0.x
Carbonatos	5	0.04	0.27	3	0.x
Promedio	53	0.85	2.4	130	8
Sedimentos Oceánicos					
Argilitas	57	4.0	2.50	110	6
Carbonatos	5	2.0	0.29	10	0.4
Agua de mar	0.1	1.06	0.04	0.2	0.002
Haluros	0.78	0.98	1.33	1.49	1.65

- Sales:	Halita	NaCl
- Sulfatos:	Glauberita	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$
	Mirabilita	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	Thenardita	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
	Glaserita	$\text{NaK}_3 (\text{SO}_4)_2$
- Carbonatos:	Natron	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	Trona	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Nácolita	$\text{NaHCO}_3$
- Boratos:	Borax	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	Kernita	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Nitratos:	Nitratina	$\text{NaNO}_3$

## 2) Minerales formadores de roca.

-Feldespatos. El sodio en los feldespatos participa en los dos grandes grupos que forman éstos: las plagioclasas y los feldespatos alcalinos. En las plagioclasas forma una serie continua limitada entre dos polos, uno sódico,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  : albita y otro cálcico,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ : anortita los cuales forman una solución sólida.

La existencia de alguna de estas plagioclasas depende fundamentalmente de la temperatura y la composición original de la solución, así como de la diferencia de radios iónicos que entre los dos extremos (Na-Ca) no es muy grande:  $\text{Na} = 0.98 \text{ \AA}$  y  $\text{Ca} = 1.06 \text{ \AA}$ . En los feldespatos alcalinos, la solución sólida se establece entre la albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) y el feldespato potásico ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) ortoclase.

En esta solución la relación de radios iónicos es mayor del 10%  $\text{Na} = 0.98 \text{ \AA}$  y  $\text{K} = 1.33 \text{ \AA}$ .

-Feldespatoides. Son aluminosilicatos de composición química similar a los feldespatos alcalinos pero que contienen menos sílice. Los hay de sodio y potasio pero los primeros son los más abundantes y se encuentran en rocas muy alcalinas deficientes en sílice por lo cual rara vez se les encuentra asociados con cuarzo. Los feldespatoides más comunes son:

Sodalita	$\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$
Lazurita	$(\text{Na}, \text{Ca})_8 (\text{Al}, \text{Si})_{12}\text{O}_{24} (\text{S}, \text{SO}_4)$
Noseana	$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$
Nefelina	$\text{NaAlSiO}_4$
Cancrinita	$\text{Na}_6 (\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{22}) \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Hauyna	$(\text{Na}, \text{Ca})_{4-8}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} (\text{SO}_4)_{1-2}$
Analcima	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- Piroxenos. Son un grupo importante dentro de los minerales formadores de rocas. Su fórmula general es  $\text{X}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  donde X es generalmente Ca, Mg, Fe, Li, Al, Na o Ti. Se dividen en dos grupos, los ortopiroxenos (ortorrómbicos) y los clinopiroxenos (monoclínicos). Estos últimos contienen iones de Ca, Na, Al y  $\text{Fe}^+$ . Dentro los clinopiroxenos existe una serie continua de Ca-Na limitada por la diópsida ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) y la aegirina ( $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ )

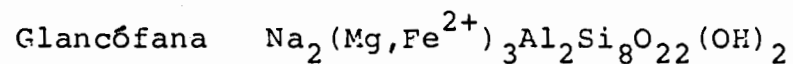
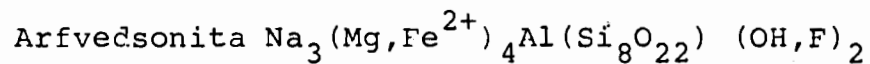
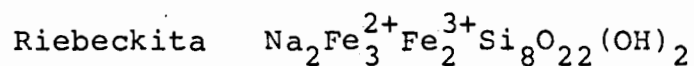
Otros piroxenos de sodio son la jadeita ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ) y la augita  $(\text{Ca}, \text{Na}) (\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}) (\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ .

Estos minerales aparecen en rocas alcalinas como sienitas, en rocas metamórficas y en algunos meteoritos.

- Anfíboles. son un grupo de considerable complejidad química debida a la extensa sustitución atómica que puede ocurrir en su estructura.



Los anfíboles sódicos más comunes son:



El papel subordinado del calcio en los anfíboles impide la existencia de series continuas Ca-Na. Los diferentes anfíboles sódicos tienen significados petrogenéticos distintos: la riebeckita y arfvedsonita aparecen conjuntamente con la nefelina en los granitos y sienitas sódicos; por otra parte, la glaucófana aparece en los esquistos de glaucófana como resultado de un metamorfismo particular.

### 3) Minerales raros:

Criolita  $\text{NaAlF}_6$ : en pegmatitas

Ciolita  $\text{Na}_5\text{AlF}_{14}$ : asociada con criolita

Ferrucita  $\text{NaBF}_4$ : en rocas volcánicas

Maladrita  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ : en rocas volcánicas

Villaumita  $\text{NaF}$ : en sienitas nefelínicas

El comportamiento del sodio varía según sea el medio en que se encuentre:

Medio vivo. En el medio vivo juega un papel vital en los animales, particularmente en los vertebrados. La sangre humana contiene 5 y 6 g/l de NaCl.

Medio sedimentario: En los procesos de alteración, el Na se libera más rápido que el K. Es por ello que la muscovita y la ortoclasa son más estables que los ferromagnesianos, las plagioclasas o la albita.

La geoquímica del Na en el ciclo supergénico es controlada por su alta solubilidad, facilitándose su lixiviación e incorporación a las aguas subterráneas o marinas. Este hecho ocurre con mayor dificultad en el Li y K que tienen solubilidades menores. El transporte de los metales alcalinos y su eliminación de las aguas superficiales están regidos por los radios de hidratación respectivos que son función inversa del radio iónico.

En los depósitos evaporíticos el NaCl está acompañado de sales más complejas. Como regla general estos depósitos complejos se realizan en etapas, a saber:

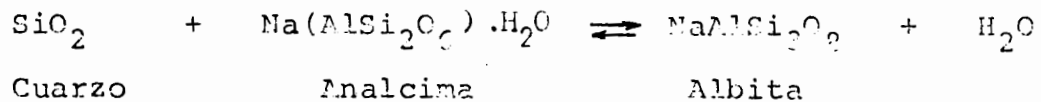
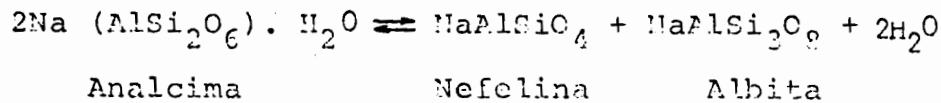
- 1) Carbonatos de Ca, luego de Ca y Mg
- 2) Sulfatos de Ca, luego de Ba
- 3) Cloruros de Na y K
- 4) Sulfatos mixtos de Mg y Na
- 5) Sulfatos mixtos de Mg y K

La precipitación de una sal a partir de una solución, o de numerosos iones presentes, depende de las siguientes reglas:

- 1) La precipitación se realiza en función de la concentración y la solubilidad.

- 2) Si dos sales tienen un ion común, disminuyen sus solubilidades si están presentes en la misma solución.
- 3) Si dos sales no tienen un ion común, aumentan sus solubilidades si están presentes en la misma solución.
- 4) La temperatura tiene una fuerte influencia en la solubilidad, contrariamente a la presión.

Medio metamórfico. Los valores de Na y K son relativamente estables durante el metamorfismo isoquímico, no obstante que las relaciones mineralógicas cambian en función de las condiciones de presión y temperatura. Se ha observado que las relaciones de Na en los feldespatos potásico y plagioclasas aumentan con la intensidad del metamorfismo. Ejemplo de reacciones, en presencia de Na, durante el metamorfismo son:



Medio ígneo. La geoquímica del Na en este medio está regida en su mayor parte por la sustitución Na - Ca y en menor proporción por la sustitución Na-K que se realiza a alta temperatura. El Na está asociado más estrechamente al Ca que al Li o K que le son más próximos químicamente.

#### b. Potasio (K)

El potasio es el séptimo elemento en orden de abundancia en la corteza terrestre y muestra notorias diferencias con respecto al sodio como: enriquecimiento en las arcillas y enriquecimiento en las rocas ácidas, en contraste con las rocas básicas que son más ricas en sodio. El potasio es formador de varios tipos

de minerales como:

1) Compuestos solubles : evaporitas

- Sales cloruradas:	Silvita	KCl
	Carnalita	$\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Polihalita	$\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Glaserita	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$
	Langbeinita	$\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$
	Leonita	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	Schoenita	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

2) Minerales formadores de roca.

- Feldespatos alcalinos:

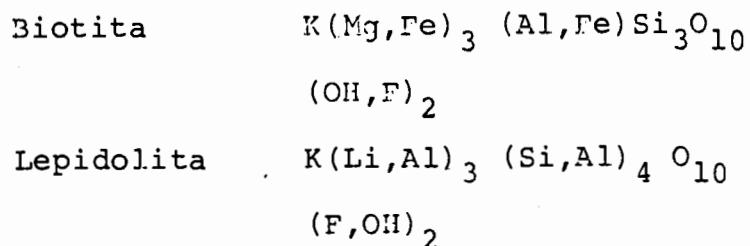
Ortoclasa	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ (monoclínico)
Anortoclasa	$(\text{Na}, \text{K}) \text{AlSi}_3\text{O}_8$
Microclina	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ (triclínico)
Adularia	
Sanidino	

- Feldespatoides:

Leucita	$\text{KAlSi}_2\text{O}_6$
Hauyna	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_8\text{Al}_6\text{SiO}_{24}(\text{Cl}, \text{SO}_4, \text{CO}_3)_{2-3}$

- Micas:

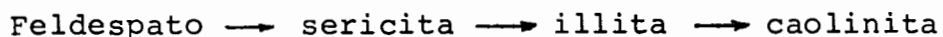
Muscovita	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Illita	$\text{K}_{1-1.5}\text{Al}_4(\text{Si}_{7-6.5}\text{Al}_{1-1.5}\text{O}_{20})(\text{OH})_4$
Flogopita	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Glaucionita	$(\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg})_2(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$



El potasio está notoriamente ausente en la mayoría de los minerales ferro-silicatos. Su comportamiento en diferentes medios es como sigue:

Medio vivo. Es fundamental para el desarrollo de los vegetales y animales. Constituye un factor importante en la fertilidad de los suelos ya que una cosecha consume de 10 a 50 Kg de este elemento por hectárea. El potasio pasa a los vegetales a partir de los feldespatos, micas y arcillas illíticas por procesos de meteorización. Las plantas también pueden obtener este elemento extrayéndolo de suelos de vidrio volcánico, el cual contiene entre 3 y 6% de  $K_2O$ .

Medio sedimentario. El K es liberado más lentamente que el Na en el momento de la alteración; en efecto, el feldespato potásico y la muscovita son particularmente estables a condiciones de presión y temperatura ordinarias. Por otra parte, la cadena de descomposición es:



El K también forma evaporitas aunque en menor proporción que el Na. En depósitos evaporíticos se observa una cierta afinidad del K con respecto al Fe, el cual le da cierta coloración rojisa a la silvita (KCl).

Las diferencias de comportamiento entre el Na y K son notorias si se observan las variaciones de la relación Na/K en:



Medio ígneo. El potasio aparece en diferentes proporciones en todas las rocas ígneas (véase tabla 9.2). Mientras en la mayoría de las rocas ultrabásicas el contenido de potasio es muy bajo, en rocas ácidas e intermedias aumenta considerablemente llegando hasta un 12% de  $K_2O$ . Se observa pues que existe un enriquecimiento de este elemento en el transcurso de la diferenciación magmática ya que el potasio se integra preferentemente en la ortoclasa y sobre todo en las micas que cristalizan tardíamente.

Tabla 9.2 contenido de  $K_2O$  en diferentes rocas ígneas

Rocas ultrabásicas	Rocas máficas	Basaltos oceánicos	Basaltos lunares	Rocas intermedias ricas en sílice
0.08-0.64	0.43-3.46	0.06-0.14	0.02-0.08	1.76-4.95

Rocas alcalinas pobres en sílice	Carbonatitas
5.24 - 12.66	0.07 - 5.64

(Datos tomados de Barker, S. 1983)

La composición química de una roca ígnea depende de la profundidad de la cual provenga y del ambiente tectónico en que se desarrolle. El potasio, junto con el sodio y calcio pueden ser indicadores de estos ambientes. Por ejemplo, se ha observado que el contenido de potasio aumenta cuanto mayor sea la profundidad de la cual provienen los magmas en zonas de subducción. Magmas someros son deficitarios en este elemento.

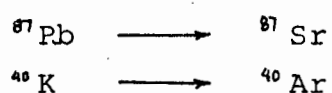
### C. Rubidio (Rb)

El rubidio presenta una doble similitud con el potasio en cuan

to a su comportamiento químico y radio iónico, por lo cual es común el "camuflaje" de minerales de rubidio en potásicos.

Conforme a la terminología de Fersman el rubidio es un "elemento disperso" y no forma minerales propios siendo su participación como sustitución por elementos de radio iónico cercano como:  $S^{+}$  (1.65),  $Tl^{+}$  (1.49),  $K^{+}$  (1.33),  $Pb^{2+}$  (1.32) y  $Ba^{2+}$  (1.43).

Los isótopos de  $^{87}Rb$  y  $^{40}K$  son particularmente importantes en geología isotópica por su decaimiento radiactivo en:



Las relaciones de estos elementos se han convertido en los métodos más empleados en geocronología dada su amplia distribución en varios tipos de rocas. Los minerales que se prestan para ser datados son mica, feldespato y hornblenda, aunque también se emplea toda la roca cuando sus componentes minerales no pueden separarse.

Medio sedimentario. El número de minerales importantes que se depositan actualmente en el fondo de los océanos es reducido y la mayoría se encuentra disuelto en estado iónico dentro del agua marina con leyes por abajo de su límite de solubilidad. El rubidio tiene una solubilidad baja pero aún así puede encontrarse en los sedimentos. Algunas concentraciones de este elemento son:

Arcillas	150 ppm
Agua de mar	3200 ppm
Corteza precámbrica	240 ppm
Lutitas	140 ppm
Areniscas	60 ppm
Carbonatos	3 ppm



Medio metamórfico. La relación K/Rb no es afectada por un metamorfismo débil a medio. Valores anormales elevados en rocas metamórficas permiten suponer su derivación a partir de sedimentos que contenían evaporitas.

Medio ígneo. En el transcurso de diferentes procesos químicos, que son en efecto los fenómenos geológicos, todos los elementos se fraccionan, se enriquecen en ciertos medios y se empobrecen en otros. El Rb en el medio ígneo presenta un comportamiento particular con respecto a otros elementos como K y Cs, que nos permiten utilizarlo como indicador de diferenciación magmática.

El rubidio ( $r = 1.45 \text{ \AA}$ ) sustituye libremente al potasio ( $r = 1.33 \text{ \AA}$ ) y sus concentraciones respectivas dependen de sus concentraciones originales en el magma. La relación K/Rb presenta variaciones en su valor que han sido interpretadas como consecuencia de distintas etapas de diferenciación magmática durante la cual el Rb ha ido reemplazando progresivamente al K a medida que aquella aumenta.

El resultado es una disminución en el valor de K/Rb a medida que aumentan procesos como diferenciación magmática, diferenciación metamórfica y fusión parcial. El enriquecimiento en este elemento, observado en el análisis de rocas ígneas, se justifica teóricamente por la analogía existente entre Rb y el K (potencial iónico y electronegatividad) por la pequeña diferencia entre sus radios iónicos. La cristalochimica también predice este comportamiento toda vez que el Rb irá ocupando los sitios dejados por otros cationes (K, Cs) durante el avance de una diferenciación o un fraccionamiento. El enriquecimiento máximo se realiza en lepidolita (1 a 4.6%) y en ortoclasa (hasta 2.5%); el mayor porcentaje que se nota en la mica se debe a que en ésta el espacio disponible para el catión es mayor que en el feldespato.

## 2. ELEMENTOS ALCALINO-TERREOS

Los elementos alcalino-térreos pertenecen al Grupo IIA (Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra) y son todos litófilos. En la naturaleza nunca se encuentran en forma metálica porque son reductores activos y reaccionan fácilmente con los no metales. Presentan una dureza relativa mayor que la de los metales alcalinos lo cual sugiere que el enlace metálico de los elementos del grupo IIA es más fuerte que en los del IA. Otras propiedades como temperaturas de fusión y ebullición y entalpías de vaporización muestran la misma tendencia. El Ca y Mg son los más abundantes de este grupo y se concentran en los productos iniciales de cristalización de magmas basálticos (olivino, plagioclasas y piroxenos ) mientras que el Be, Sr, Ba, y Ra son menos abundantes y tienen comportamientos diversos.

### a) Berilio (Be)

El berilio es un elemento litófilo con afinidad con el Li, B, Rb, Cs y otros elementos pegmatíticos. También se asocia con el F en greisens y en ambientes metasomáticos no pegmatíticos generalmente como bertrandita. Su actividad geoquímica está regida por fenómenos de sustitución de  $Al^{3+}$  ( $r=0.57\text{Å}$ ) y  $Si^{4+}$  ( $r = 0.42\text{Å}$ ), que aunque energéticamente es difícil, se ve facilitada por el pequeño radio iónico del berilio ( $r = 0.34\text{Å}$ ). El Be es un índice para la búsqueda de mineralización pegmatítica, carbonatitas y de Sn-W.

Mineralogía . Los principales minerales de berilio son :

Berilo :	$Be_3Al_2Si_6O_{16}$
Fenakita :	$Be_2SiO_4$
Crisoberilo:	$BeAl_2O_4$
Helvita:	$Mn_4Be_3(SiO_4)_3S$

Medio vivo. Las plantas tienen concentraciones normales de 0.5 a 4.0 ppm de berilio aunque en algunas aparecen concentraciones anómalas de 15 a 30 ppm que pueden constituir un índice en la prospección biogeoquímica de berilio. El Be y sus óxidos son uno de los productos químicos más tóxicos para los seres vivos.

Medio sedimentario. En este medio el Be es admitido como sustituto del Al en los medios fílicos pero sin llegar a formar minerales propios. Se concentra en arcillas y en algunas rocas:

Mineral de Fe sedimentario	10 ppm
Mineral de Mn sedimentario	5 ppm
Bauxitas	40 ppm
Lutitas	3 ppm
Areniscas	0.1 ppm
Calizas	1.0 ppm

En un estudio estadístico de esquistos bituminosos de U.S.A. se encontró que el Be está concentrado principalmente en las fracciones detríticas con valores de 3 ppm. También se ha encontrado en hullas terciarias en concentraciones de 15 ppm en cuyos yacimientos constituye un índice para la localización de éstas.

Medio metamórfico. Se conocen minerales de Be asociados a "Skarn" (derivados de minerales sedimentarios metamórficos) en la región de Suecia Central en donde alcanzan concentraciones de 100 ppm.

Medio ígneo. El Be se concentra en granitos, pegmatitas y otras rocas formadas al final de la diferenciación magmática como producto de concentración en los líquidos residuales. En los granitos se le encuentra substituyendo a plagioclasas y micas. Por su tamaño iónico reducido ( $r = 0.35 \text{ \AA}$ ) al sustituir los cationes de algunas rocas ígneas lo hace en posiciones de coordinación 4 hasta formar el mineral berilo.

b. Magnesio (Mg)

El magnesio es el octavo elemento en orden de abundancia dentro de la corteza terrestre.

Mineralogía. Se conocen aproximadamente 150 especies minerales en las que interviene como catión. Algunas de éstas son:

1) Silicatos. El magnesio forma buen número de silicatos asociados generalmente al  $Fe^{2+}$  con quien constituye el grupo de minerales ferromagnesianos entre los cuales están:

- Tetraedros y anillos sencillos

Olivino:  $Mg_2SiO_4$  (Forsterita)

Monticelita:  $CaMgSiO_4$

Granate:  $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$  (Piropo)

Melilita:  $Ca_2MgSi_2O_7$  (Akermanita)

- Cadenas simples

Ortopiroxeno:  $MgSiO_3$  (Enstatita)

Clinopiroxeno:  $CaMgSi_2O_6$  (Diópsida)

- Cadenas dobles

Anfíboles:  $(Mg, Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$  (Antofilita)

$Ca_2(Mg, Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$  (Tremolita)

- Estructura en capas

Clorita:  $X_{12}Y_8O_{20}(OH)_{16}$ , donde X = Mg,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , Al  
Y = Si, Al

Talco:  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$

Serpentina:  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$

2) Oxidos e hidróxidos. Estos minerales se encuentran principalmente en los "Skarns" dolomíticos:

Periclasa:  $MgO$  (Substitución de Mg por Fe, Zn ó Mn)

Brucita:  $Mg(OH)_2$  (Derivada por alteración de la anterior)

3) Cloruros y sulfatos. Aparecen en yacimientos de evaporitas con excepción de la sellaita y la chambercita.

Kieserita:  $MgSO_4 \cdot 4H_2O$

Epsomita:  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$

Bischofita:  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

Sellaita:  $MgF_2$  (Aparece en dolomitas bituminosas)

Boracita:  $Mg_3B_7O_{13}Cl$

Chambercita:  $Mg_2Fe^{3+}BO_5$  (Conocida también como ludwigita que aparece en skarns dolomíticos-ferríferos con aportes de boro)

4) Carbonatos. El calcio y magnesio constituyen una serie isomórfica completa (véase fig.9.2) debida a la gran diferencia entre sus radios iónicos. Algunos de estos carbonatos son:

Magnesita:  $MgCO_3$

Dolomita:  $CaMg(CO_3)_2$

Huntita:  $CaMg_3(CO_3)_4$

Nesquehonita:  $Mg(HCO_3)(OH)_2 \cdot 2H_2O$  } Carbonatos

Hidromagnesita:  $Mg(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$  } Hidratados

El comportamiento geoquímico de magnesio en los distintos medios es como sigue:

Medio vivo. El magnesio, como algunos otros metales bivalentes, participa en pigmentos pirólics produciendo clorofila. El análisis del contenido de Mg en animales marinos conduce a varias interpretaciones paleoecológicas como:

1) Los animales incorporan cantidades de Mg superiores a las

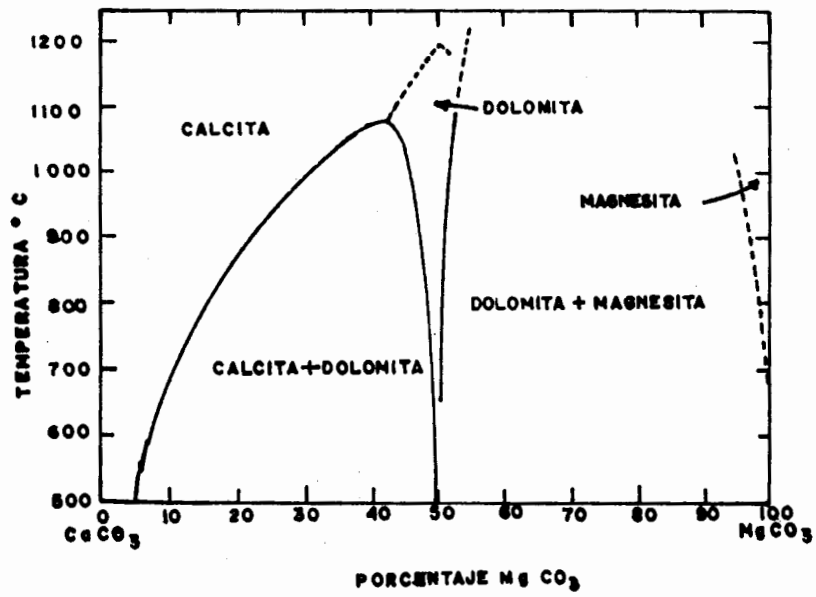


FIGURA 9.2. Relaciones de fases del sistema  $\text{CaCO}_3$  -  $\text{MgCO}_3$  en la formación de minerales carbonatados<sup>3</sup> de Ca y Mg.

que permite la cristalografía (20% contra 5%). Estos conjuntos metastables se reorganizan durante la diagénesis.

2) Para una especie cualquiera, la cantidad de Mg incorporado varía proporcionalmente a la temperatura de un medio.

3) La cantidad de Mg incorporada tiene variaciones en cada estación.

Medio sedimentario. En las fases detríticas de los sedimentos arcillosos el magnesio está contenido en las micas (filosilicatos) las cuales están acopladas de minerales como cuarzo e illita. Algunas micas como la clorita son minerales de neoformación en micromedios reductores con presencia de pirita y materia orgánica.

En los carbonatos el proceso de dolomitización (adición de magnesio) ocurre en un solo sentido y no a la inversa debido fundamentalmente a que el radio iónico del Mg ( $0.78 \text{ \AA}$ ) es menor que el del Ca ( $1.06 \text{ \AA}$ ) ya que tienen la misma valencia. Por su parte en los carbonatos lacustres se ha observado la siguiente sucesión en aguas ricas en magnesio:

Calcita  $\longrightarrow$  dolomita  $\longrightarrow$  huntita  $\longrightarrow$  magnesita

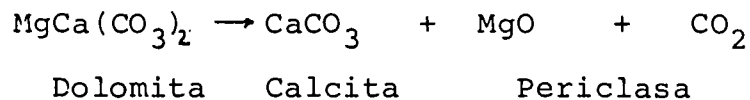
En esta serie la relación Ca/Mg y la presión parcial del  $\text{CO}_2$  tienen mayor influencia que la salinidad, Eh y pH notorios en medios marinos.

En el agua de mar el valor de Mg es bajo y su concentración se debe a variados mecanismos como: formación de evaporitas dolomitización de calcáreos (que es el mecanismo principal), extracción por animales marinos y formación de arcillas, evidenciado por la glauconita.

Medio metamórfico. El comportamiento del Mg en el transcurso del metamorfismo ha sido bien estudiado. Se ha notado que el

coeficiente de partición del Mg entre dos minerales disminuye con un metamorfismo creciente (evolución paralela al  $Fe^{2+}$ ) produciéndose una rehomogenización de los componentes y facilitándose el equilibrio químico.

Durante el metamorfismo la dolomita es menos estable que la calcita, descomponiéndose según la reacción:



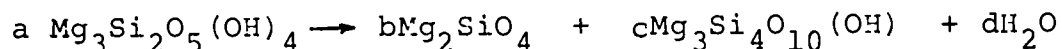
La periclasa da lugar a la brucita  $Mg(OH)_2$  por hidratación.

Las reacciones durante el metamorfismo se complican más si intervienen sílice y agua. Un sistema compuesto por  $MgO-SiO_2-H_2O$  puede razonarse en base a diagramas triangulares de compatibilidad y diagramas de equilibrio de fases (P,T) como los mostrados en la fig. 9.3. Los minerales posibles en este sistema, además del  $SiO_2$  y  $H_2O$ , son:

- Periclasa	(P)	MgO
- Brucita	(B)	$Mg(OH)_2$
- Forsterita	(F)	$Mg_2SiO_4$
- Enstatita	(E)	$MgSiO_3$
- Talco	(T)	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
- Serpentina	(S)	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$

Si se observa la reacción de la segunda curva de la fig. 9.3 se tendrá:

Serpentina  $\rightarrow$  forsterita + talco + vapor, la cual puede escribirse como:





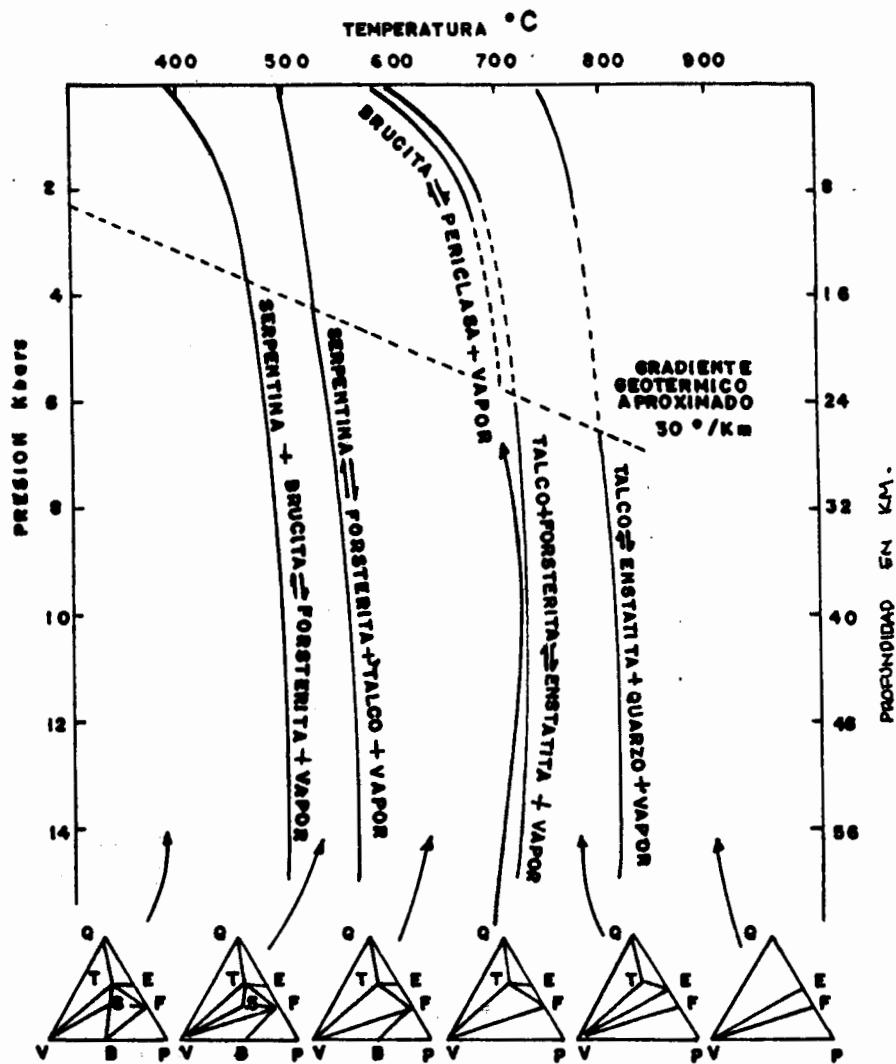
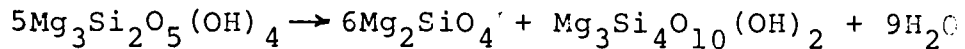


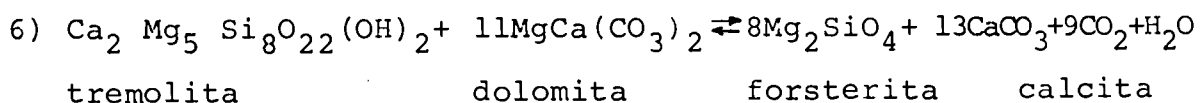
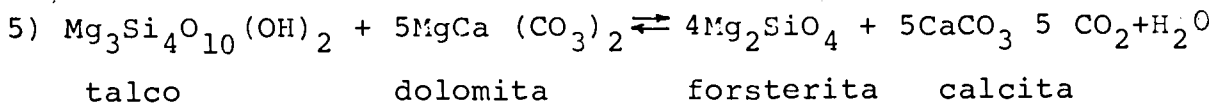
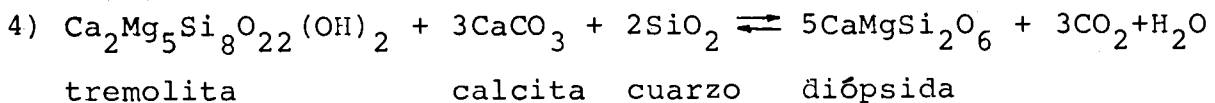
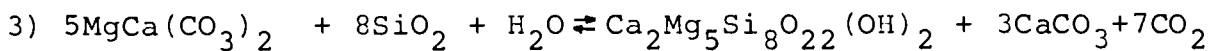
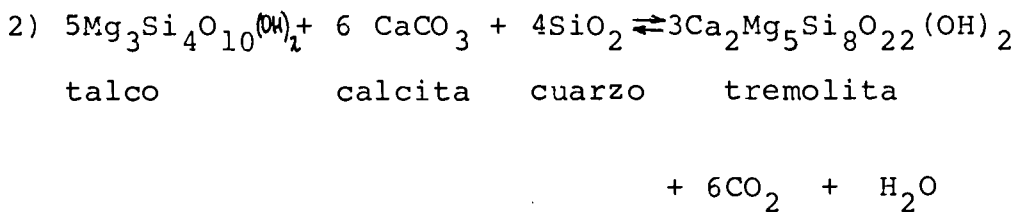
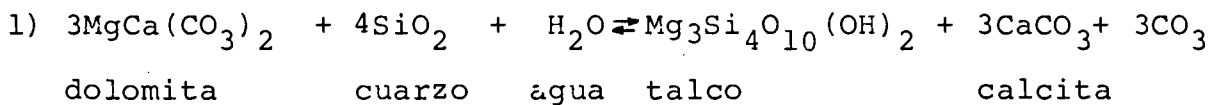
Fig. 9.3 Curvas de equilibrio para las reacciones del sistema MgO-SiO<sub>2</sub>. Cada curva univariante - - muestra el equilibrio para las reacciones indicadas. Los diagramas de compatibilidad -- muestran las asociaciones estables posibles en cada dominio divariante.

Q = Cuarzo                      P = Periclasa                      V = Vapor de H<sub>2</sub>O  
 B = Brucita                      E = Enstatita                      F = Forsterita  
 S = Serpentina                      T = Talco

calculando los coeficientes a,b,c y d mediante un sistema de ecuaciones lineales se obtiene :



Las reacciones son más complejas aún si el material original está constituido de calizas y dolomitas silíceas (parte anchurada de la fig. 9.4). Este sistema contiene cinco componentes:  $\text{SiO}_2$ -CaO-MgO- $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2$ . Los conjuntos minerales intermedios están en función de la presión parcial del  $\text{CO}_2$  que está dada por la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Se puede observar que el talco no es posible cuando la presión parcial del  $\text{CO}_2$  es baja, mientras que la tremolita es estable a presiones elevadas del  $\text{CO}_2$ . Las reacciones que pueden establecerse en este sistema son:



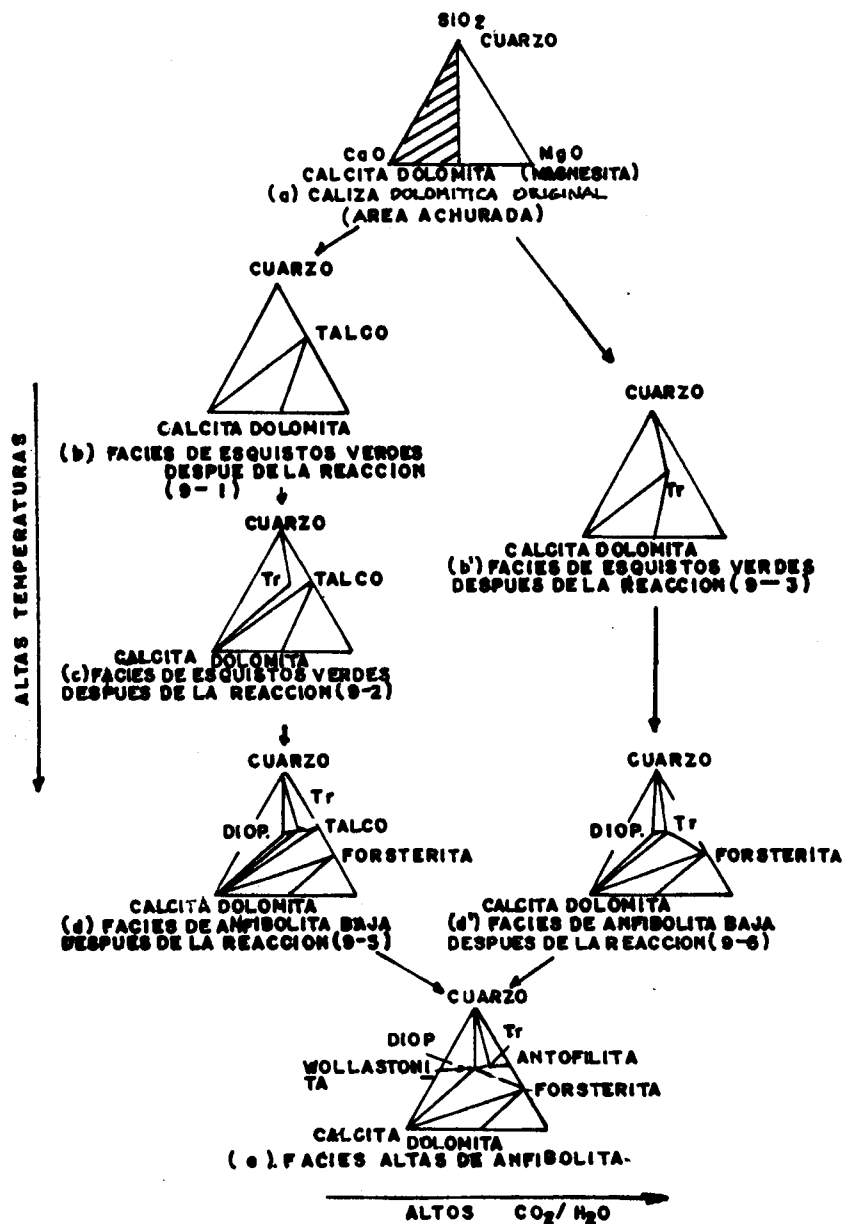


FIGURA 9.4 Cambios progresivos de asociaciones minerales en función de la temperatura y presión parciales del CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O. Dióp = diópsida y Tr = tremolita.

Medio ígneo. La geoquímica del magnesio en el medio ígneo está regida por su radio iónico (0.78 Å) que no le permite entrar en las estructuras feldespáticas y por su similitud con el  $\text{Fe}^{2+}$  en cuanto al radio y potencial iónicos los cuales son:

	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$
Radio iónico	0.78 Å	0.82 Å
Potencial iónico	2.10	2.12

La presencia de estos elementos en un sistema  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , que es la composición más aproximada a un magma natural, los convierte en modificadores de estructuras que cambian sustancialmente el orden de aparición de las fases cristalinas durante el enfriamiento. La cristalización de un magma basáltico, en cuanto a minerales de magnesio se refiere, comienza con la formación de olivino  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ ; a medida que disminuye la temperatura cesa su formación y se inicia la cristalización de piroxenos, le sigue la de anfíboles y por último las micas negras. Es notable el enriquecimiento relativo de  $\text{SiO}_2$  a lo largo de estas reacciones denominadas por Bowen como "serie discontinua". Las estructuras de los olivinos y piroxenos permiten la entrada con mayor facilidad de los iones de  $\text{Mg}^{2+}$  que los de  $\text{Fe}^{2+}$  dado el menor radio iónico del primero.

### C. Calcio (Ca)

El Ca participa en numerosos grupos minerales pero su presencia se refleja principalmente en plagioclasa y en algunos ferromagnesianos. Dentro de la corteza terrestre ocupa el 5º lugar en orden decreciente de abundancia y su comportamiento es únicamente litófilo.

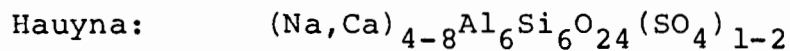
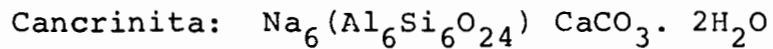
### Mineralogía

#### 1) Silicatos.

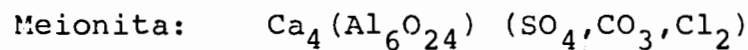
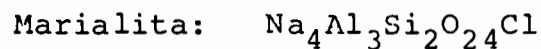
- Plagioclasas. Constituye el miembro anortita  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  que

junto con la albita y la ortoclasa conforman las series de soluciones sólidas de los feldespatos. En los incisos del sodio y el potasio se vieron sus características.

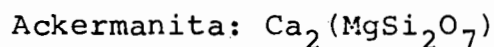
- Feldespatoides. Proporciona el carácter alcalino de estos minerales junto con el Na y K. El calcio aparece de manera subordinada.



- Grupo de la Escapolita. Constituyen otro ejemplo de series isomorfias entre un polo cálcico y otro sódico, más complicado que el de las plagioclasas:

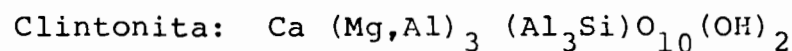
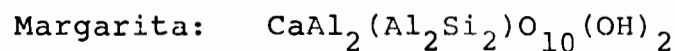


- Melilitas. Constituyen series complejas entre Al y Mg conformando soluciones sólidas continuas con un eutéctico de 0.74 de gehlenita (miembro aluminico)

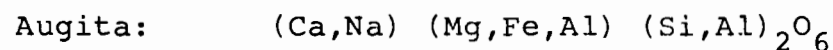


2) Minerales ferromagnesianos. El Ca está ausente en las peridotitas y micas, pero forma parte de:

- Micas duras



- Piroxenos



Diópsida:  $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$  }  
 Hedenbergita:  $\text{FeCaSi}_2\text{O}_6$  } Forman una solución sólida  
 continua

- Piroxenoides

Wollastonita:  $\text{CaSiO}_3$   
 Bustamita:  $\text{MnCaSi}_2\text{O}_6$

- Anfíboles. Presentan asociaciones más pobres en Ca y más ricas en Mg que los piroxenos. Su clasificación es algo más compleja que la de éstos. Los anfíboles cálcicos y ferromagnesianos constituyen la serie actinolita formada por dos miembros extremos:

Tremolita :  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$   
 Ferroactinolita:  $\text{Ca}_2\text{Fe}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

- Granates:

Andradita:  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$   
 Grosularita:  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$   
 Ouvarovita:  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

- Epidota. Los minerales de este grupo son de Ca, Al,  $\text{Fe}^{2+}$  con algunos reemplazamientos de  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Es característica de rocas cálcicas metamorfizadas. El término cálcico puro es la zoicita:  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$

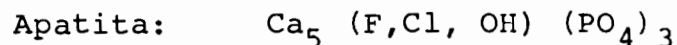
3) Carbonatos. Los carbonatos de Ca son de los minerales más abundantes. Los más importantes son:

Calcita:  $\text{CaCO}_3$   
 Aragonita:  $\text{CaCO}_3$   
 Dolomita:  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

#### 4) Sulfatos y boratos:

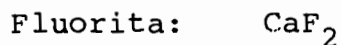
Yeso:	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Basanita:	$\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Anhidrita:	$\text{CaSO}_4$
Glauberita:	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$
Polihalita:	$\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Colemanita:	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Priceita:	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

5) Fosfatos, arseniatos y vanadatos. De los 240 minerales que forman este grupo, 50 contienen determinadas cantidades de Ca. El más importante es:



que se encuentra en las rocas ígneas y en sedimentarias (fosforitas).

#### 6) Otros:



Medio vivo. El Ca juega un papel fundamental en el medio vivo. La geoquímica del Ca en los restos fósiles es insuficientemente conocida pero puede dar apoyo a estudios paleoecológicos, de isótopos estables, oxígeno y carbono. Mineralógicamente se sabe por ejemplo que las ostras secretan calcita, otras aragonita y los vertebrados aragonita y apatita.

#### Medio Sedimentario:

1) Carbonatos. La química del  $\text{CaCO}_3$  en solución ha sido bien estudiada. El Ca es abundante en la corteza terrestre y su solubilidad lo hace muy sensible a la alteración meteórica. Se

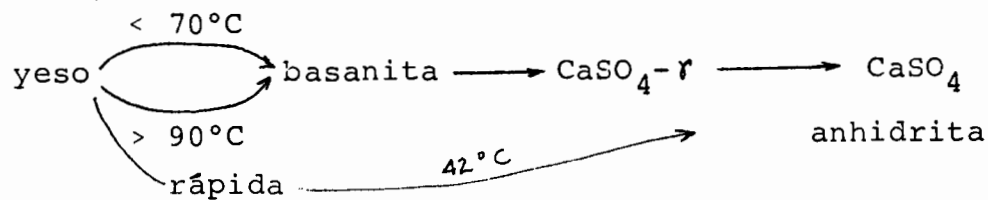
encuentra incorporado en aguas diversas con una concentración promedio de 15 ppm en aguas dulces y 400 ppm en aguas saladas. En efecto, la solubilidad del Ca es una función directa de la actividad del  $\text{CO}_2$  la que a su vez es función directa de la presión total e inversa de la temperatura.

Abajo de cierta profundidad, llamada profundidad de inversión (6000 m para el Pacífico), los sedimentos actuales no contienen carbonatos puesto que son disueltos totalmente antes de llegar al fondo del mar. Cuando el  $\text{CaCO}_3$  rebasa su límite de solubilidad el calcio se sustrae del agua de mar por precipitación inorgánica, incluyendo el crecimiento de organismos con esqueleto y caparazones.

2) Fosfatos: Bajo la forma fosfatada el ciclo del calcio es diferente. Los estudios oceanográficos han demostrado que las concentraciones de fosfatos son mayores en aguas frías. Es por ello que los principales depósitos de fosfatos en el mundo están asociados a aguas frías ascendentes o al choque de corrientes de distinta temperatura, una de ellas cargada de aquel elemento. Entre los factores que intervienen en los procesos de precipitación pueden mencionarse:

- Influencia exclusiva de los factores físicos ( $p\text{CO}_2$ , T) y precipitación química.
- Actividad de fitoplancton que concentra el fósforo y atrae los peces.
- Actividad orgánica.

3) Sulfatos. Las reacciones entre estos minerales puede resumirse de la siguiente manera:





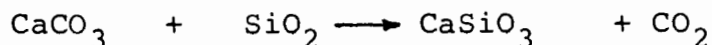
La temperatura de transformación de yeso en anhidrita es baja y se ve favorecida por la presencia del NaCl. La precipitación directa de anhidrita no se ha obtenido experimentalmente, de ahí que en la asociación yeso-anhidrita, el primero sea considerado como de origen primario mientras que la anhidrita es producto de deshidratación. Este proceso está acompañado de reducción de volumen, mismo que es ocupado por los iones del NaCl que participan activamente en la diagénesis de estos sedimentos.

Medio metamórfico. La abundancia de carbonatos de Ca y Mg en la corteza terrestre y su reactividad hacen muy interesante su estudio durante procesos de metamorfismo.

Para una presión de un bar la calcita es más estable que la dolomita, la primera se descompone a 827°C mientras que la dolomita lo hace a los 400°C.

Ahora, si se trata de un medio cerrado y se incrementa la temperatura el resultado es la recristalización de la calcita dando un mármol cuando la calcita original es pura, o mármol cipolino cuando no lo es. En este proceso se pierde la estructura primaria y los cristales aumentan de tamaño.

En presencia de SiO<sub>2</sub> la reacción fundamental del metamorfismo de la calcita es la formación de wollastonita según la reacción:



Dependiendo del entorno geológico en que se verifique esta reacción se van a tener situaciones muy diferentes como:

1) Rocas porosas cuyos poros no están comunicados; en este caso el factor crítico es el CO<sub>2</sub> liberado en la reacción, el cual no puede escapar presentándose un problema de disponibilidad de volumen para este gas. El resultado es que la producción de

wollastonita es lenta y se alcanza el equilibrio cuarzo-calci-ta-wollastonita-CO<sub>2</sub>.

2) Rocas porosas con circulación de fluidos: en este caso ocurre la liberación paulatina del CO<sub>2</sub> formado en el curso de la reacción y el equilibrio no se alcanza hasta que alguna de las fases reactantes sea completamente consumida. Las únicas asociaciones posibles son entonces cuarzo + calcita, cuarzo + wollastonita o calcita + wollastonita. Por otra parte, también se ha observado que las temperaturas de formación de la wollastonita aumentan con la presión fluida total y con la presión parcial del CO<sub>2</sub>, con lo cual, para que exista formación de este mineral en metamorfismo regional es necesario que disminuya la presión parcial del CO<sub>2</sub>, ya sea por su escape como gas o que se diluya en agua. La wollastonita es frecuente en rocas de metamorfismo de contacto.

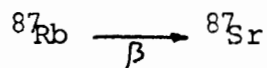
Cuando los carbonatos contienen porciones elevadas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> las reacciones son más complejas y se producen nuevos minerales silicatados. Por ejemplo, en los "skarns" es común la presencia de diópsida, wollastonita, granate, idocrasa, werneritas (escapolita), etc.

Medio ígneo. De las asociaciones que pueden tener los tetraedros de (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> el Ca es generalmente octacoordenado. Las concentraciones de este elemento son máximas en las rocas formadas por plagioclasa básica, piroxenos y anfíbilos: gabros y dioritas. En las rocas ultrabásicas y ácidas el contenido de Ca es menor. En las rocas básicas subsaturadas se concentra en los feldespatoides y en la familia de las melilitas que son piroxenos deficientes en sílice. Acerca del origen de estas últimas se decía que son el producto de asimilación de material calcáreo por lavas, pero más recientemente se ha propuesto que las melilitas se forman por la reacción de cristales de olivino o diópsida con un magma subsaturado. Una segunda posibilidad es la cristalización precoz de melilita simultáneamente con el olivino.

Las carbonatitas constituyen un grupo de rocas muy particular. Una propiedad importante de los carbonatos es su cambio de comportamiento a la fusión en función de la presión, lo cual explica que las carbonatitas estén formadas esencialmente de carbonatos de Na y Ca. A una presión de un bar la calcita se descompone a 827°C en CaO y CO<sub>2</sub>; si la presión parcial P<sub>CO<sub>2</sub></sub> llega a 1 Kb (en ausencia de agua) se produce una fusión congruente por encima de los 1300°C. En presencia de un exceso de agua, la fusión congruente se formará a los 650°C. Por otra parte, los magmas silíceos y carbonatados son inmiscibles.

d. Estroncio (Sr)

El Sr es un elemento traza producto del decaimiento radioactivo del <sup>87</sup>Rb mediante una reacción β.



Esta reacción es de gran utilidad tanto para la determinación de la edad absoluta de muchas rocas, como para discurrir el origen de las rocas ígneas, a partir de la relación isotópica original del magma generador. Para mayores detalles véase el inciso correspondiente al rubidio (pág. ) o el curso de geología isotópica de Jäger, E. (1979).

Mineralogía. Por la facilidad con que el Sr es sustituido por el Ca y por el K en menor proporción, este metal presenta pocos minerales (aproximadamente 25) de los cuales los más importantes son:

Calestita: SrSO<sub>4</sub>

Estronciamita: SrCO<sub>3</sub>

Medio vivo. El Sr se incorpora fácilmente en la aragonita de las conchas y caparazones. Se conocen algunos ejemplares de foraminíferos formados completamente de celestita.

Medio metamórfico. El comportamiento del Sr en el curso del metamorfismo es poco conocido, mas la apreciación de Shaw (1956) es que es poco móvil.

Medio sedimentario. El Sr es precipitado de las aguas mediante tres mecanismos: carbonatación, absorción en arcillas y sulfatación en evaporitas. La incorporación del Sr en los carbonatos depende de varios parámetros como:

- Relación Sr/Ca de las aguas marinas
- Selectividad de los organismos
- Estructura de los carbonatos
- Temperatura de cristalización
- Salinidad del agua

En la serie diagenética aragonita → calcita → dolomita se observa que el contenido de Sr decrece, puesto que las estructuras de las redes cristalinas son progresivamente menos hospitalarias para este metal.

Medio ígneo. En las rocas ígneas los valores de Sr siguen de manera general a los del Ca. La correlación es mejor en los granitos que en los basaltos. Las relaciones entre los diferentes isótopos de estroncio con otros elementos han sido ampliamente estudiados en rocas ígneas con miras a encontrar información sobre la procedencia del magma y la edad de las rocas analizadas.

Está comprobado que el producto del decaimiento radiactivo del  $^{87}\text{Rb}$  es el  $^{87}\text{Sr}$ , y que cuando el primero está ausente o en muy pequeñas cantidades, la cantidad del  $^{87}\text{Sr}$  no puede cambiar grandemente con el tiempo toda vez que ambos cristalizan a partir de un mismo fundido.

Para comprender mejor el comportamiento de un elemento o isótopo es conveniente relacionarlo con otros con quienes tenga alguna afinidad. Por razones genéticas el  $^{87}\text{Rb}$  está relaciona-

do con el estroncio radiogénico (87) y con el no radiogénico (86). La proporción de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en el manto terrestre es prácticamente la misma hallada en meteoritos (con poco o ningún  $^{87}\text{Rb}$ ) en los que se ha visto que tiene un valor constante de 0.699. La mayoría de los análisis de magmas recientes (basaltos y gabros de dorsales oceánicas), de los que se presume poca contaminación de la corteza, han dado valores entre 0.702 y 0.706; en rocas alcalinas 0.703 y 0.708 y en esquistos paleozoicos 0.720. Puede decirse entonces que rocas procedentes de magmas provenientes de niveles más superiores (enriquecidos en  $^{87}\text{Rb}$ ) habrán partido de una relación superior a la anterior. El problema de determinar la procedencia del magma queda pues reducido a la determinación de la relación original  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , la cual se obtiene paralelamente al método geocronológico  $^{87}\text{Pb}/^{87}\text{Sr}$  que se vio más detalladamente en el capítulo de isotopía (pág. 328).

#### e. Bario (Ba)

Tal como el Sr, por su abundancia relativa el Ba es un elemento traza y tiene una mayor tendencia a entrar en los minerales de otros metales, particularmente feldespatos, que a formar minerales propios.

Mineralogía. Los principales minerales de bario son:

Barita:	$\text{BaSO}_4$
Witerita:	$\text{BaCO}_3$
Celsianita:	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Benitoita:	$\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$

Medio vivo. El Ba no juega ningún papel positivo en los seres vivos. Como la mayoría de los metales pesados es tóxico para los animales superiores. Se incorpora a los carbonatos de las conchas marinas en forma muy limitada (10 ppm).

Medio Sedimentario. En las rocas detríticas el Ba está contenido en los feldespatos potásicos que contienen igualmente plomo. En estudios experimentales de alteración de silicatos (feldespatos potásicos y micas) el Ba pasa más rápidamente en solución que el K.

Las arcillas absorben Ba a causa de la gran dimensión del ion, de su tendencia a una coordinación alta y de su potencial de ionización bajo. Las capacidades de fijación de las arcillas se clasifican en orden decreciente (no solamente para el Ba) en: montmorillonita - illita - coalinita. Los nódulos de manganeso absorben igualmente el Ba en su forma sulfatada en concentraciones de hasta 0.2%.

La oxidación de la materia orgánica produce la sulfatación del Ba el cual es menos soluble en esta forma y precipita. La solubilidad del  $BaSO_4$  varía en función inversa de la salinidad del agua de mar a causa del exceso del ion sulfato, de ahí que la incorporación de aguas fluviales a aguas marinas con Ba en solución, facilite su precipitación.

El Ba también se puede concentrar a partir de otras fuentes como su expulsión durante la recristalización de la aragonita (que lo contiene) en calcita; o bien, a partir de la alteración de rocas ígneas ácidas donde está concentrado en la ortoclase y en las micas. La alteración de un bloque de un metro de espesor por un  $Km^2$  de superficie de una roca que contiene 1000 ppm de Ba puede liberar 2500 toneladas del elemento.

Medio metamórfico. Los resultados analíticos son escasos y contradictorios pero se asemeja con el Sr por su poca movilidad.

Medio ígneo. El Ba sigue fielmente el comportamiento de los elementos alcalino-térreos: está subordinado en las rocas alcalinas (las sienitas, por ejemplo).

Por la similitud de su radio iónico con el del K, el Ba se con

centra en la ortoclasa en donde su "captura" es energéticamente ventajosa. Las especie mineralógicas así formadas son la celsiana y la hialofana. En las micas el Ba substituye igualmente al K, llegando a tener concentraciones de hasta 9% en la muscovita y de 6% en la biotita.

Al igual que el Rb, el enriquecimiento del Ba durante la cristalización es un índice de diferenciación. La relación Ba/Rb en gneises es de 50 mientras que en pegmatitas es de 0.04 (Taylor y Heier, 1960).

### 3. FERROIDES

Los ferroides hierro, níquel y cobalto son metales duros, de altos puntos de fusión y de ebullición y de reactividad moderada. Todos ellos son ferromagnéticos en algún grado. Su química se limita principalmente a los estados de oxidación más bajos, +2 y +3. Se conocen algunos estados de oxidación más altos pero son muy inestables y tienen poderosas propiedades oxidantes (véase tabla 9. 3).

#### a. Hierro (Fe)

El hierro ha dado su nombre a los siderófilos y sin embargo no es característico de este grupo. Según sea el caso se comporta como:

- Siderófilo: meteoritos metálicos y núcleo de la tierra (?).
- Calcófilo: pirita y otros sulfuros
- Litófilo: silicatos normales.

La geoquímica del Fe está controlada por la presión parcial del oxígeno ( $P_{O_2}$ ) ya que existe una gran diferencia de solubilidad entre  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ .

TABLA 9.3. Contenido promedio de elementos férricos en algunas rocas

	Fe (%)	Co (ppm)	Ni (ppm)
Contenido promedio (Taylor, 1964)	5.63	25	75
ROCAS IGNEAS			
Granitos	2.70	5	8
Rocas ácidas pobres en Ca	1.42	1	4.5
Rocas ácidas ricas en Ca	2.96	7	15
b Dioritas	5.85	10	55
Sienitas	3.67	1	4
Rocas básicas	8.56	45	160
Rocas ultrabásicas	9.43	150	2000
ROCAS SEDIMENTARIAS Y METAM.			
Esquistos	4.72	19	68
Lutitas	0.98	0.3	2
Carbonatos	0.38	0.1	20
Arcillas oceánicas act.	6.50	74	225
Sedimentos carbonatados act.	0.90	0.7	30
AGUA DE MAR	2 a 20 ppb	0.1 ppb	0.1 a 0.5 ppb
RADIO IONICO	Fe <sup>2+</sup> = 0.82 Fe <sup>3+</sup> = 0.67	Co <sup>2+</sup> = 0.82 Co <sup>3+</sup> = 0.64	Ni <sup>2+</sup> = 0.78



El Fe es soluble en un medio reductor y ácido, y precipita en uno oxidante y básico.

En la corteza terrestre el Fe ocupa la cuarta posición en orden de abundancia, precedido por el O, Si y Al; pero si se toma en cuenta la posibilidad de un núcleo terrestre de Ni-Fe podría ser el elemento más abundante de la tierra.

Mineralogía. El Fe se encuentra en todas las clases de minerales a causa de su abundancia, de sus fáciles cambios de valencia y de su triple carácter geoquímico. Como sería muy extenso mencionar todos los grupos en que participa, sólo se mencionarán los más generales y conocidos.

En el medio ígneo participa en los minerales ferromagnesianos pero sus concentraciones económicas son en la forma de sulfuros (pirita y pirrotita) y óxidos (hematita, magnetita, ilmenita). El Fe nativo (siderófilo) es más frecuente en los basaltos que en los granitos pero esta forma de presentarse es rara en la naturaleza.

En el medio sedimentario el Fe aparece esencialmente bajo la forma de óxidos (hematita, magnetita), de hidróxidos (goetita lepidocrosita, limonita), de sulfuro (pirita), de carbonato (siderita) y de silicatos en general poco conocidos:

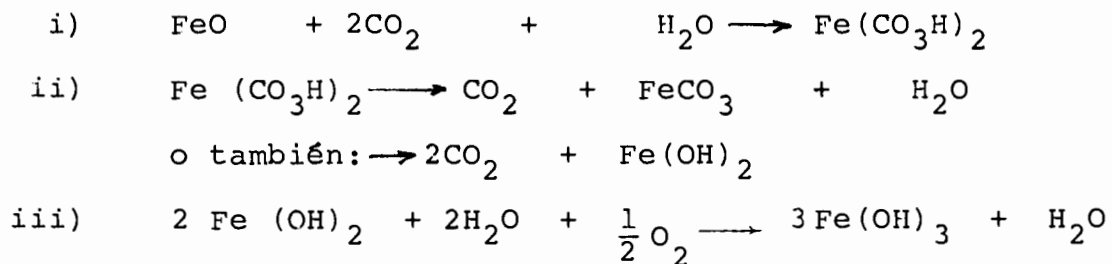
Chamosita:	(caolín)
Greenalita:	(serpentina)
Grunerita:	(anfíbol)
Minesotaita:	(talco)
Estilpnomelano:	
Turingita:	(clorita)

Medio vivo. El papel del Fe es primordial. Aparece en los vertebrados superiores dentro de la hemoglobina (transporte de oxígeno), en las bacterias y algas "ferruginosas" que lo utilizan para la asimilación clorofiliana de la energía liberada por la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$ .

Medio sedimentario.

1) Solubilización, transporte y precipitación.

La incorporación del Fe al ciclo supergénico puede escribirse de la siguiente manera en los procesos de intemperismo:



En la segunda ecuación puede observarse que tiene un equilibrio K según la ecuación:

$$K = \frac{(\text{CO})_2 \cdot (\text{FeCO})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})}{(\text{Fe}(\text{CO}_3\text{H})_2)} ;$$

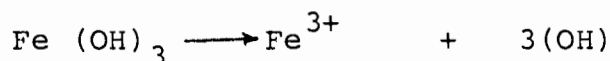
si la concentración del  $\text{CO}_2$  disminuye, la del  $\text{Fe}(\text{CO}_3\text{H})_2$  también, en beneficio de la concentración de  $\text{FeCO}_3$  que es menos soluble y precipitará cuando su cantidad rebase el límite de saturación de la solución.

El transporte de Fe se realiza en el agua bajo formas muy diversas:

- En forma detrítica
- Absorbido por las arcillas

- Coloidal: bajo la forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  que no es soluble pero puede estabilizarse formando complejos.
- Fijado por complejos ferro-silicatados
- Fijado por complejos húmicos
- Disuelto: este transporte sólo es importante en presencia de  $\text{CO}_2$  y ausencia de oxígeno que pasaría del  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . En efecto, el  $\text{Fe}^{3+}$  no es soluble arriba de un pH = 3; el  $\text{Fe}^{2+}$  solubiliza a pH = 5 y precipita hasta pH = 7. Este mecanismo fue fundamental para la formación de los ya cimientos de hierro precámbricos facili tado por la ausencia de oxígeno atmosférico en esta era.

El contenido de Fe en aguas de los ríos es generalmente bajo (1 ppm), aún en ausencia de oxígeno. La forma en que se encuentra en estas aguas es predominantemente coloidal. En el agua de mar su contenido es aún más bajo, llegando al orden de 2 a 20 ppb. La sensibilidad del Fe al pH se muestra en el siguiente equilibrio:



en donde: 
$$K = \frac{(\text{Fe}^{3+})(\text{OH}^-)^3}{(\text{Fe}(\text{OH})_3)}$$

por otra parte, 
$$K_a = (\text{Fe}^{3+})(\text{OH}^-)^3 = 10^{-38} \quad (1)$$

$$K_b = (\text{OH}^-)(\text{H}^+) = 10^{-14} \quad (2)$$

de la ecuación (1); 
$$(\text{Fe}^{3+}) = \frac{K_a}{(\text{OH}^-)^3}$$

de la ecuación (2); 
$$(\text{OH}^-) = \frac{K_b}{(\text{H}^+)}$$

substituyendo (2) en (1),

$$(\text{Fe}^{3+}) = \frac{\kappa_a}{\kappa_b^3} \cdot (\text{H}^+)^3 = \frac{10^{-38}}{(10^{-14})^3} \cdot (\text{H}^+)^3$$

Para un pH = 8.5, la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  será:

$$(\text{Fe}^{3+}) = 10^4 \times (10^{-8.5})^3 = 10^4 \times 10^{-25.5} = 10^{-21.5}$$

Para un pH = 6.0, la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  será:

$$(\text{Fe}^{3+}) = 10^4 \times 10^{-18} = 10^{-14}$$

Se observa que la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  es mayor aun pH = 6 que a pH = 8.5.

El pH de aguas de diferentes medios es el siguiente:

- Agua de río: 6.5 - 7.0
- Agua de mar: 8.0 - 8.4
- Aguas calcáreas: 8.0 - 8.4

Es la débil solubilidad del Fe la que lo separa de su acompañante más próximo en el medio ígneo, el Mg, y del Ca al cual está menos relacionado. En el medio sedimentario se acerca al Al que también tiene baja solubilidad. El paralelismo entre Fe y Al es más acentuado cuando los dos están en solución en un medio ácido; su evolución depende del pH así:

pH: 3 a 5 : el Fe precipita y el Al queda en solución

pH:  $\geq$  5 : ambos precipitan

Un último mecanismo de precipitación del Fe es la sulfuración por actividad bacteriana que expulsa el azufre reduciendo los sulfatos y produciendo cadenas mineralógicas complejas. Algunos de los productos de este proceso son:

Greigita  $\text{Fe}_3\text{S}_4$

Mackinawita  $\text{Fe}_9\text{S}_8$

Estas reacciones se realizan en los primeros centímetros de sedimentos marinos o litorales donde la descomposición de la materia orgánica provoca rápidamente la aparición de condiciones reductoras.

## 2) Comportamiento del hierro en el medio supergénico.

El Fe participa en el medio supergénico en fenómenos frecuentes y característicos como lateritización, lechos rojos ("red beds"), diagénesis de minerales de Fe oolíticos y cementación de sulfuros.

### - Lateritización:

El término laterita es una designación general para un conjunto de productos de alteración en zonas intertropicales, constituidos por óxidos de Fe y Al los cuales presentan con frecuencia una coloración roja.

Según Millot (1964), el mecanismo corresponde a una circulación muy activa (no hay lateritización en zonas secas), con temperaturas entre 20 y 25°C los cuales producen la hidrólisis completa de silicatos en:

Goetita  $\text{FeO}(\text{OH})$

Gibbsita:  $\text{Al}(\text{OH})_3$

Caolinita:  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Los demás elementos mayores y una parte de la sílice son lixiviados según sea el régimen hidrodinámico; el Fe se presenta como  $\text{Fe}^{3+}$  (insoluble si el pH es elevado), como  $\text{Fe}^{2+}$  (soluble en un medio reductor) y como complejos solubles con la sílice formando silicatos ferrosos y férricos. En algunos casos se

produce el transporte del metal.

El principal agente de la precipitación del Fe es la oxidación debida al oxígeno atmosférico la cual se puede realizar de diferentes maneras:

- Ascenso del nivel freático a la superficie
- Infiltración y enriquecimiento de oxígeno
- Desaparación de la cubierta vegetal
- Alternancia de las estaciones lo cual produce variaciones en el nivel freático y por consiguiente alternancias periódicas de oxidación y reducción sin las cuales la lateritización sería imposible.

La evolución de las lateritas produce la "siderolita", conocida también como hierro pisolítico, la cual son relictos de la alteración de grandes masas de lateritas por acción de las aguas de infiltración.

#### -Lechos rojos ("red-beds") .

Los lechos rojos son formaciones continentales detríticas más o menos gruesas, depositadas en un medio semi-árido, con poca vegetación, clima subtropical y con una actividad bacteriana lo suficientemente intensa para eliminar rápidamente toda la materia orgánica. Bajo estas condiciones oxidantes, sólo la hematita es estable y de ahí la coloración roja, característica de estos depósitos.

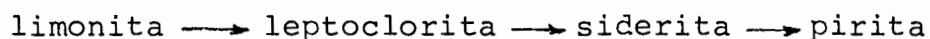
La limolita es inestable en ausencia de agua y evoluciona a hematita por lo cual es posible que ciertos lechos rojos sean secundarios.

#### - Diagénesis de minerales de Fe oolítico.

Son rocas detrítico-químicas formadas a partir de un depósito

de estuario bien clasificado, contituido por tres elementos principales: granos de cuarzo, fragmentos de conchas y limonita. Los depósitos estudiados presentan estratificación cruzada, la limonita disminuye en dirección del litoral debido al aumento de fragmentos de conchas y de arcillas. Verticalmente se observan secuencias negativas, comenzando por arcillas y terminando con una calcarenita. Los valores de Fe son económicos sólo cuando la granulometría es mayor a 0.250 mm.

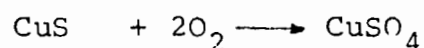
Se han observado cambios en la mineralogía que se traducen en diferencias de color de la roca de café a verde. La identificación de las estructuras sedimentarias primarias (la naturaleza de los núcleos de los oolitos, sus dimensiones, estratificación cruzada y otras) muestran que su origen es diagenético según el orden:



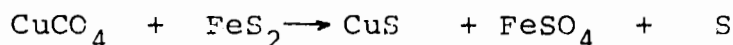
Estas reacciones están influenciadas por factores como aguas intersticiales y la disminución del Eh producida por la descomposición de la materia orgánica.

#### - Cementación de sulfuros

En el caso de yacimientos sulfurosos, el Fe juega un papel importante en los fenómenos de concentración superficial. En las partes situadas por abajo del nivel freático, en aquellas en donde circula el oxígeno, se tienen reacciones del tipo:



Estos sulfatos son solubles en medios con pH menores a 7.0, el cual es mantenido por la alteración de minerales como la pirita, y se infiltran reaccionando con los sulfuros no oxidados situados bajo el nivel freático en donde la presión parcial del oxígeno es más baja:



Estas reacciones se producen principalmente en zonas climáticas con poca precipitación fluvial, donde no hay escurrimientos importantes y, por tanto, con una erosión lenta. A medida que avanza la erosión, la concentración de elementos metálicos se va dirigiendo hacia la parte más baja, siguiendo un orden de reemplazamiento dado por la serie de Shürmann:

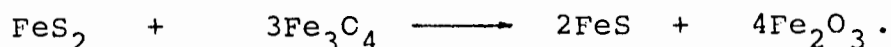
Mg, Ag, Cu, Bi, Cd, Pb, Zn, Ni, Co, Fe, Mn

Estos enriquecimientos son en general de poca extensión vertical por lo que podrían señalar una falsa anomalía en la prospección minera.

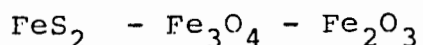
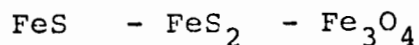
Medio metamórfico:

El  $Fe^{2+}$  está subordinado en el ciclo superficial pero es más abundante en las zonas más profundas, en donde la cantidad de oxígeno libre no es suficiente para oxidar más que una pequeña parte del Fe de la corteza. Durante el curso del metamorfismo progresivo se ha observado que una parte del oxígeno se regenera mientras que otra es reducida. Esta reducción progresiva del Fe fue demostrada por Shaw (1956) en las pelitas.

La siguiente reacción es importante en el metamorfismo:



Fue realizada experimentalmente por Holland (1959) a 400°C y por Barnes y Kullerud (1961) a 625°C. En la fig. 9.4 puede observarse que en general no se dan pares de minerales únicos y que los cuatro minerales no pueden formar simultáneamente una asociación estable. Existen varios puntos triples, algunos de los cuales son:





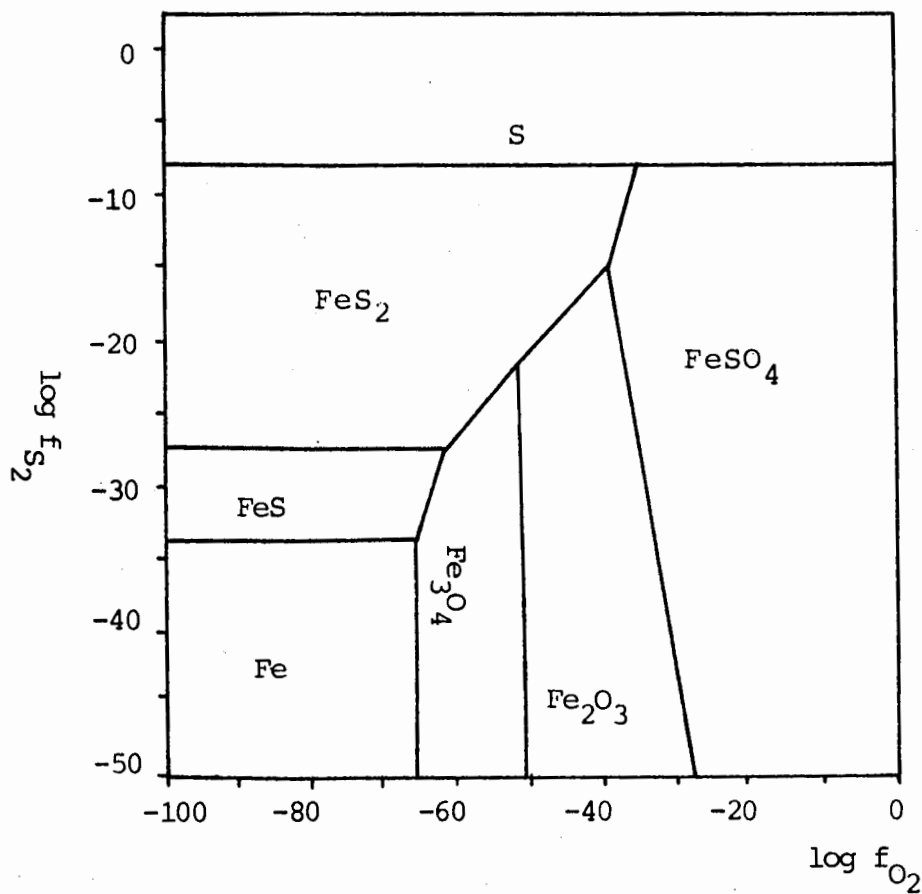
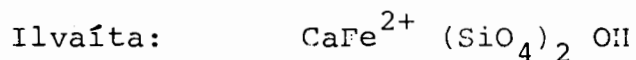
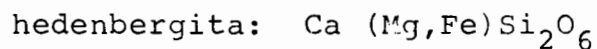


FIGURA 9.4. Dominios de estabilidad de algunos minerales de Fe en función de las fugacidades del S<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, para una temperatura de 400°C

Por otra parte, los óxidos de un componente dependen de los minerales acompañantes; por ejemplo, en las jaspilitas no ocurren cambios mineralógicos sino sólo un crecimiento cristalino.

En presencia de carbonatos las reacciones se producen en el momento de la decarbonatación; así, en las tácticas, la roca se forma por metamorfismo de contacto y metasomatismo a partir de rocas carbonatadas impuras, mientras que los "skarns" se producen a partir de rocas calcáreas o dolomitas puras por el aporte de grandes cantidades de Si, Al, Fe y Mg. Algunos minerales característicos de estas rocas son,



#### Medio ígneo.

La comparación de Fe y Mg en las rocas ígneas es muy interesante. Según Rankama y Sahama (1950) los contenidos promedios de estos dos elementos son:

	% Fe	% Mg
Dunita	6.30	27.94
Hornblendita	11.75	7.53
Cabro	8.84	4.53
Diorita	5.63	2.52
Granodiorita	3.28	1.15

Goldschmidt (1954) destacó la importancia del radio iónico del Mg que por ser ligeramente más pequeño que el de  $\text{Fe}^{2+}$  produce asociaciones minerales más sólidas y de mayor punto de fusión. Es por ello que la forsterita tenga un punto de fusión (1890°C, a 1 bar) más elevado que el de la fayalita (1200°C). La sustitución  $\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  es en general continua de un polo a otro, cosa que no ocurre con los feldespatos alcalinos. En el caso de olivino la solución sólida se acerca a la ideal.

Durante el curso de la diferenciación magmática se han observado dos tendencias típicas que controlan la incorporación del Fe durante la cristalización; estas tendencias están en función de  $pO_2$  (Osborn, 1959) (Fig. 9.5) y son:

- Tendencias de Fenner: en magmas toleíticos donde el olivino y las plagioclasas básicas cristalizan primero. La  $pO_2$  es baja.
- Tendencia de Bowen: en magmas calcoalcalinos donde cristalizan primero el olivino y los piroxenos. La cantidad de Fe incorporada en la red cristalina es la más importante. La  $pO_2$  es alta.

#### b. Cobalto (Co)

Las características del Co han sido estudiadas por Young, 1957 y Carr y Turekian, 1961.

El Co cambia de valencia más fácilmente que el Fe y su comportamiento químico es más cercano al de su vecino el Ni.

#### Mineralogía.

El Co forma principalmente sulfuros y arseniuros. Los arseniatos conocidos se derivan de la oxidación del arseniuro. Los minerales más importantes son:

Cobaltita:	$CoAsS$
Esmaltita:	$CoAs_3$
Soflorita:	$CoAs_2$
Eritrita:	$Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$

#### Medio vivo.

El Co es un oligo-elemento indispensable en la vida de las plantas y se encuentra en la vitamina B-12.

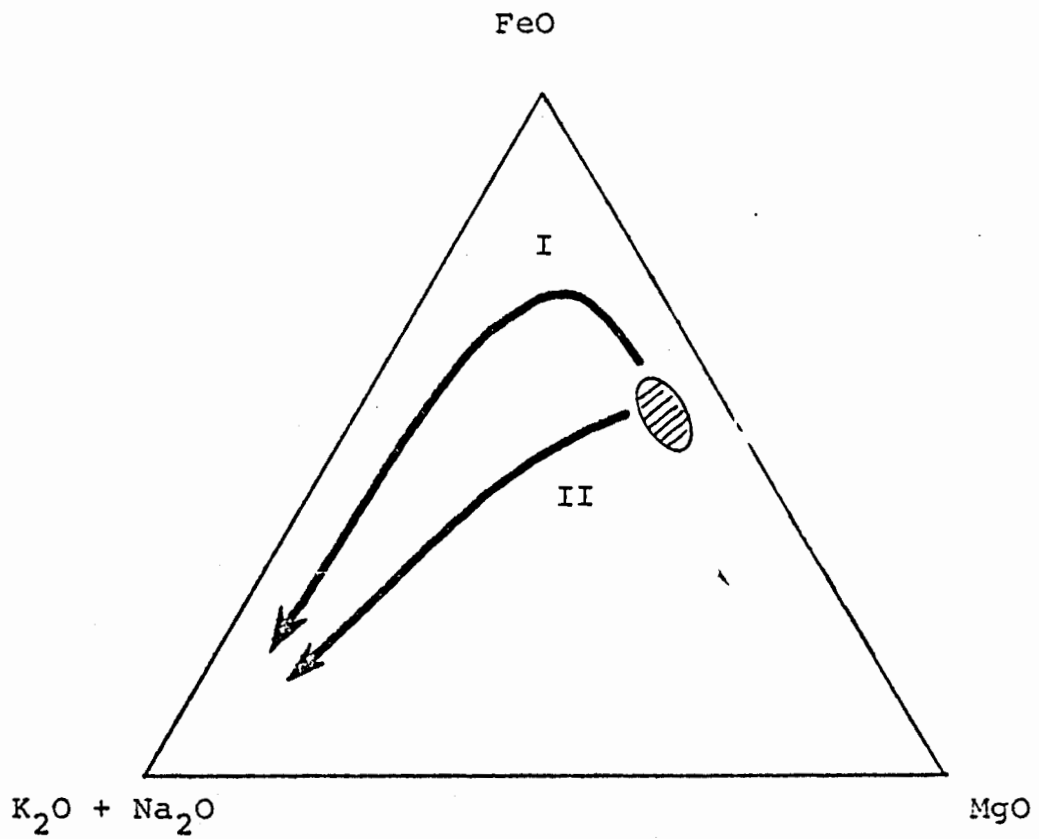


FIGURA 9.5. Tendencias de diferenciación magmática: I. Tendencia de Fenner (Bushveld, Stilwater, Skaergaard); II. Tendencia de Bowen (Batolito del Sur de California). La zona sombreada corresponde a los basaltos.

### Medio Sedimentario.

El  $\text{Co}^{3+}$  es inestable en solución y pasa al estado bivalente, que con el Fe podrá constituir oxidantes. El resultado es su fácil concentración en forma de sulfuro como consecuencia de la poca solubilidad de este último.

El contenido promedio de Co en las rocas sedimentarias es:

Lutitas:	20 ppm
Lutitas negras:	10-20 ppm
Areniscas:	0.3 ppm
Calizas:	4.0 ppm

### Medio metamórfico.

El Co entra preferencialmente en las redes ferro-magnesianas, pero la partición es más fuerte a más temperatura.

### Medio ígneo.

Las abundancias más altas de Co se observan en rocas ultrabásicas, concentrándose en el olivino y los piroxenos, pero las leyes económicas se obtienen de los sulfuros asociados que facilitan su extracción.

Para el conjunto de rocas ígneas, los valores de Co son inversos a los del  $\text{SiO}_2$ . A primera vista se han observado máximos relativos de elementos como Bi - Co - Ni - U - Ag con algunos productos de diferenciación de magmas graníticos (Herciniano europeo). La fuente de estos metales se ignora hasta el momento, pudiendo ser producto de una removilización de elementos provenientes de lugares diferentes.

No obstante que el  $\text{Co}^{2+}$  tiene igual tamaño y estructura electrónica que la del  $\text{Fe}^{2+}$ , tiende a separarse de éste (junto con el  $\text{Mg}^{2+}$ ) en los magmas ferromagnesianos. Por ello, la relación

Co/Fe disminuye de valor a medida que aumenta la diferenciación llegando inclusive a la desaparición del  $\text{Co}^{2+}$ .

c. Niquel (Ni)

Las características geoquímicas de este elemento y sus yacimientos pueden estudiarse en Lombard (1956).

El Ni es un elemento siderófilo y calcófilo: se encuentra en yacimientos de sulfuros masivos (ej. Sudbury) acompañado de Co, Fe, Cu, Au, Ag, Pt, Se, Te, As, y S; en vetas y lentes de sulfuros de Ni, Co, Fe, Cu, y S; en depósitos lateríticos de Ni, Co, Fe, Mn y Cr; y en nódulos de fondo oceánico de Mn, Ni, Cu y Co.

Mineralogía.

El Ni es generalmente bivalente y se encuentra en los siguientes minerales:

Pentlandita	$(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$
Bravoite	$(\text{Ni,Fe})\text{S}_2$
Millerita	NiS
Nicolita	NiAs
Breithauptita	NiSb
Rammelsbergita	$\text{NiAs}_2$
Skuterrudita	$\text{NiAs}_3$
Gersdorffita	NiAsS
Ulmanita	NiSbS
Anabergita	$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Garnierita	$\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Neponita	Clorita niquelífera

Por la similitud entre sus radios iónicos el  $\text{Ni}^{2+}$  tiende a substituir al  $\text{Mg}^{2+}$  en los silicatos; no obstante, estos metales

no son miscibles en todas proporciones como consecuencia de los efectos del campo cristalino.

### Medio sedimentario

Durante el proceso de alteración de las rocas el Ni pasa en solución, pero es transportado más lejos que el Fe el cual precipita en el momento en que pasa a su estado trivalente. Con el  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{MgO}$ , el Ni forma silicatos niquelíferos económicamente importantes en sus formas lateríticas. .

El perfil ideal de un depósito de esta naturaleza de arriba hacia abajo es:

- 1) Zona estéril: Oxidos e hidróxidos de Fe
- 2) Zona oxidada: Limonita y geotita niquelíferas (1 a 2% de Ni)
- 3) Zona silicatada: Clorita y serpentinas niquelíferas (2 a 4% de Ni)

El contenido de Ni en el agua de mar es bajo: 10 ppb. Por el contrario en los sedimentos oceánicos se registran valores más elevados de hasta 1000 ppm. Este Ni puede tener como fuentes:

- 1) Lixiviación de rocas volcánicas submarinas
- 2) Decantación de polvo meteórico (condritos férricos)

En los nódulos de manganeso también se han detectado concentraciones importantes.

### Medio metamórfico:

No se conocen los efectos del metamorfismo en minerales niquelíferos.

## Medio ígneo .

El Ni presenta gran similitud con el Co en cuanto a su comportamiento en el medio ígneo: cuantitativamente está contenido fundamentalmente en rocas ultrabásicas (dunitas y noritas), pero las concentraciones primarias económicamente interesantes aparecen en los sulfuros que las acompañan (pirrotita, pentlandita). La ligazón del Ni a las rocas básicas no está admitida por todos los autores: en el caso de la lapolita de Sudbury, Canadá, French (1971) defiende la hipótesis de un impacto meteórico por la presencia de Ni en "astroblemas".

## 4. PLATINOIDES

Los metales del grupo del platino: rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino son metales algo raros y tienen en común una resistencia a la reactividad química. Sus temperaturas de fusión y ebullición son altas, al igual que sus entalpías de vaporización. Aparentemente la gran estabilidad de la red cristalina metálica es la causa más importante de la naturaleza inerte de estos metales.

### Mineralogía

Los elementos del grupo del platino existen preferentemente en forma metálica en general formando aleaciones entre ellos. Las cristalizaciones como sulfuros y arseniuros son raras (Cabri, 1976).

### Distribución

Los minerales de este grupo se concentran en las rocas ultrabásicas (dunitas) pero raramente son explotadas por estos elementos dada su baja concentración. En la corteza terrestre el contenido promedio es:



Pt: 5 ppb    Ir: 1 ppb  
Pa: 10 ppb    Ru: 1 ppb  
Rh: 1 ppb    Os: 1 ppb

Pueden obtenerse yacimientos por concentración detrítica y constitución de placeres favorecidos por la poca alterabilidad de los platinoides. La mayor parte de la producción (98%) se obtiene como subproducto del tratamiento de sulfuros de Fe y, sobre todo, del Ni y Co procedentes de rocas básicas, principalmente noritas. Lo dicho anteriormente enfatiza la aseveración de que los platinoides son elementos dispersos.

Las discusiones sobre el origen de estos elementos y de su separación se reducen en dos proposiciones.

1) Por diferenciación sedimentaria procedente de etapas de concentraciones sucesivas.

2) Heterogeneidad del manto en cuanto a su contenido en elementos trazas.

Esta última posibilidad tiene argumentos a su favor como la distribución de minerales de este grupo en distintas partes de la tierra: en los yacimientos rusos, el Pd es el elemento predominante, en Africa el Pt y en Tasmania el Os-Ir.

Otro aspecto importante de los elementos siderófilos, particularmente de los platinoides, es su baja concentración en la corteza mientras que en los meteoritos es relativamente alta. De ello puede pensarse que su mayor concentración reside en el núcleo (NiFe).

NOTA:

En el capítulo de Geoquímica Descriptiva se ha pretendido introducir al estudiante en el análisis sistemático de los elementos más importantes de la corteza terrestre. Por supuesto este inciso no ha sido exhaustivo quedando por estudiar otros que como el Si, Al, O, S y Cu son fundamentales en la comprensión de muchos procesos geológicos. Estos elementos podrán consultarse en obras afines, revistas y publicaciones. En la bibliografía que se detalla a continuación se enlistan los documentos básicos para su consulta.

## BIBLIOGRAFIA

- AHRENS, L.H. (1965). Distribution of the elements in our planet, McGraw, N.Y.  
110 p.
- AHRENS, L.H., ed (1968). Origin and distribution of the elements, Pergamon,  
Oxford, 1178 p.
- BARNES, H.L., ed (1967). Geochemistry of hidrothermal ore deposits, Holt, Rin  
chart & Winston, New York, 670 p.
- BARNES, H.L and KULLERUD, G. (1961). Equilibria in sulfur-containing aqueous  
solutions, in the system Fe-S-O, and their correlation during ore de  
position: Econ. Geol., 56, p. 648-688
- BERNER, R.A. (1971). Principles of Chemical sedimentology, McGraw, New York,  
240 p.
- BOWEN, N.L. (1928) The evolution of the igneous rocks, Princeton Unniv. Press,  
N.J., 332 p.
- BUBENICEK, L. (1971). Géologie des gisements de Fe: métallogenie et geochemie:  
Mineral. Depos., 1 p. 43-55
- CABRI, L. (1976). Glossary of Platinum-Grup Minerals: Econ. Geol., 71, p. 1476  
1480.
- CARR, M.H. and TUREKIAN, K.K. (1961). The geochemistry of cobalt: Geochim. Cos  
mochim. Acta, 23, p. 9-60
- CLARKE, F.W. and WASHINGTON, H.S. (1924). The composition of the earth's crust:  
U.S. Geol. Surv., Prof. Paper, 127, 117 p.
- FRENCH, B.M. (1971). Posible relations between meteorite impact and igneous  
petrogenesis as indicated by the Sudbury structure, Ontario, Canada:  
Bull. Volcanologie, 34, p. 466-517

- GOLDSCHMIDT, V.M. (1954), Geochemistry, A. Muir, ed., Clarendon Press, Oxford, 730 p.
- HEDGE, C.E. and WALTHALL, F.G. (1963). Radiogenic strontium-87 as an index of geologic processes: Sci., 140, p. 1214-1217
- HOLLAND, H. (1963) Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits I. Stability relations among the oxides, sulphides, sulfates and carbonates of ore and gangne metals: Econ. Geol., 54, p. 184-233.
- KIRKLAND, D.W. and EVANS, R. (1973). Marine evaporites: Origin, diagenesis and geochemistry, Dowden, Hutchinson & Loss, 426 p.
- KRAUSKOPF, K.B. (1956). Dissolution and precipitation of silica at low temperatures: Geochim. Cosmochim. Acta, 10, p-1-26.
- KRAUSKOPF, K.B. (1967). Introduction to geochemistry, McGraw, New York, 721 p.
- LOMBARD, J. (1956). Sur La géochie et les gisements du nickeli chronique des Mines, 24, (244), p. 237-256
- RANKAMA Y SAHAMA ; T.G. (1962). Geoquímica, Ed. Aguilar, España, 2a. ed., 862 p.
- RONOV, A.B. and YAROSHEVSKY, A.A. (1969). Chemical composition of earth's crust. En: The earth's crust and upper mantle, P.J. Hart, ed., Am. Geoph. Union, p. 37-57
- SAUPE, F. (1978). Cours de géochimie descriptive: Les cycles géochimiques, C.R.P.G., Université de Nancy I.
- SHAW, D.M. (1956). Geochemistry of pelitic rocks. Part III. mayor elements and general geochemistry: Bull. Geol. Soc. Am., 67, p. 919-934.
- SHAW, D.M. (1964). Interpretation geochimique des éléments en traces dans les roches cristallines, Masson, Paris, 237 p.

VERNADSKY, V.I. (1924), La géochimie, F. Alcan, Paris, 404 p.

TUTTLE, O.F. and BOWEN, N.L. (1958). Origin of granite in the light of experimental studies in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ : Geol. Soc. Am., memoir 74.

YUNG, R.S. (1957). The geochemistry of cobalt: Geochim. Cosmochim. Acta, 13, p. 28-41.



## X . GEOQUIMICA DE LA HIDROSFERA

Por: Ing. EDUARDO MORALES DE LA GARZA

### INTRODUCCION

En su sentido más amplio la hidrósfera es la porción de agua que rodea a la litósfera. Incluye la fase de vapor de agua de la atmósfera, el mar, los ríos, los lagos, las nieves permanentes y las aguas subterráneas. Por su carácter dinámico dentro de la hidrósfera también se incluyen los diversos componentes sólidos, líquidos, gaseosos y iónicos que se encuentran suspendidos o disueltos dentro de ella.

El agua en la naturaleza se encuentra formada por isótopos de hidrógeno y oxígeno de diferentes masas encontrándose que su mayor parte (99-73%) está constituida por  $^1\text{H}$  y  $^{16}\text{O}$ . La porción restante está formada por los isótopos  $^2\text{H}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{17}\text{O}$  y  $^{18}\text{O}$ . El agua formada por el  $^2\text{H}$  (deuterio) se conoce como agua pesada y presenta propiedades diferentes al agua formada con hidrógeno de masa 1; aquélla tiene una temperatura de máxima densidad de  $11.6^\circ\text{C}$  y un punto de fusión de  $3.8^\circ\text{C}$  (Panzarini, 1970).

Solamente una pequeña fracción del agua terrestre se halla presente en la atmósfera o se encuentra retenida en los lagos, glaciares, cuerpos de aguas interiores, ríos y aguas subterráneas. Casi toda el agua pertenece a los océanos (Tabla 10.1).

Si consideramos a la superficie de la Tierra ( $5.1 \times 10^8 \text{km}^2$ ), puede observarse que el océano cubre el 70.8%, o sea  $3.6 \times 10^8 \text{km}^2$ .

TABLA 10.1 DISTRIBUCION Y MASA DE LA HIDROSFERA

	Masa ( $\times 10^{15}$ ton)	Proporción (%)
Agua de mar	1,410.0	86.50
Lagos y ríos	0.5	0.03
Hielo continental	22.0	1.30
Vapor de agua atmosférica	0.013	0.001
Agua en los sedimentos y rocas sedimentarias	200.0	12.2
Total:	1,632.0	100

(Según Poldervaart, 1955; en Gross, 1971)

Las teorías acerca del origen de la hidrósfera han variado conforme se realizan mayores investigaciones y se conocen nuevos datos. Originalmente se consideró a la hidrósfera como un engendro del estado pregeológico del desarrollo de la tierra fundida. Con la evolución de las teorías cosmogónicas aparecen otras en que su origen es atribuido al incremento del campo gravitacional de la Tierra, el cual cuando adquiere una magnitud lo suficientemente grande retiene algunos componentes ligeros como el nitrógeno, oxígeno, nitrógeno y otros gases. Se piensa que la fuente de estos elementos es la desgasificación del manto debida a la actividad magmática durante sucesivas eras geológicas. La intensidad de este proceso puede observarse en los volcanes actuales donde el volumen de agua arrojado por un sólo cráter es del orden de  $5.0 \times 10^7$  toneladas por año. No obstante que este modelo admite el reabastecimiento ininterrumpido de la hidrósfera en toda la historia de la Tierra, se debe reconocer que su volumen principal fue formado en los estadios más antiguos del



desarrollo del planeta a tal punto que para fines del Precámbrico (2,500 ma.) el volumen de la hidrósfera debería formar no menos del 60% del actual (Ronov y Yarashevsky, 1967, en Jain, V.E. 1980).

## X .1 OCEANOS Y MARES

### 1. ORIGEN DE LOS OCEANOS

Como se vio en la introducción de este capítulo, el origen del agua de mar y la de la atmósfera están estrechamente relacionados; las hipótesis relativas a dicho origen se centran en dos posibilidades: que el agua forme parte de la atmósfera primitiva del planeta, consistente además de metano, dióxido de carbono y amoníaco en cuyo caso la fuente primaria sería cósmica; o bien, que el agua sea producto de la segregación gradual del planeta primitivo dentro de una capa interior y otra exterior a medida que éste comenzó a calentarse. La condensación gradual de los vapores se produjo durante el paulatino enfriamiento de la Tierra, culminando con la formación de un océano primitivo. En ninguno de los dos modelos se contempla la existencia de oxígeno libre durante los primeros 2,000 o 3,000 m.a. de la historia de la Tierra. Así, que el elemento vital se quedó en los óxidos de los cuales fue liberado gradualmente por procesos metabólicos de la vida misma.

Existe suficiente evidencia geológica y paleontológica para afirmar que la hidrósfera ya estaba formada entre 3,000 y 3,500 m.a. Claro está, que el volumen y composición de dicha agua debieron ser completamente distintos de la de hoy día. Las aguas estarían saturadas de compuestos carbonosos, sulfurosos y nitrogenados que darían un aspecto oscuro y par du sco a los océanos y no cristalinos como los conocemos hoy (Morgan y Anders, 1979). Se presume también la presencia de sulfatos y sulfitos disueltos en pequeñas cantidades en el

agua de los primitivos océanos como producto de la oxidación de los sulfuros por la acción de la radiación ultravioleta en el agua. (Junge y Warkneck, 1979).

La actividad conjunta de los procesos anotados junto con la de otros que se verán más adelante le dan los atributos que hoy conocemos del mar: una solución acuosa constituida por varios sólidos y gases en la que se encuentran también suspendidos materiales sólidos orgánicos e inorgánicos y poblada por organismos vivos animales y vegetales.

## 2. COMPOSICION DEL AGUA DE MAR

En el mar se encuentran disueltos todos los gases de la atmósfera siendo los más abundantes el nitrógeno, el oxígeno y el anhídrico carbónico, de los cuales este último se halla principalmente como carbonato y bicarbonato al reaccionar químicamente con el agua de mar. Como cada gas tiene su propia solubilidad la proporción en que están disueltos en el mar no es igual a la que presentan en el aire existiendo en promedio un 64% de nitrógeno, 34% de oxígeno y un 1.6% de anhídrido carbónico. Los gases raros del aire están presentes en pequeñas cantidades y en ausencia de oxígeno suele haber ácido sulfhídrico y probablemente metano. (Pauzarini, 1970) (Figura 10.1).

La mayoría de los componentes sólidos provienen del continente del cual son arrancados por procesos de intemperismo, transportados por las corrientes fluviales y distribuidos dentro del mar por las corrientes marinas. La lixiviación y el intemperismo dentro del mismo fondo oceánico también son importantes en los procesos dinámicos del océano, sobre todo en las zonas de volcanismo extensional de las dorsales oceánicas. En estas regiones el agua se percola dentro de las fracturas y fisuras de las rocas calientes de las cuales lixivian algunos elementos e introducen otros. Entre los ele-

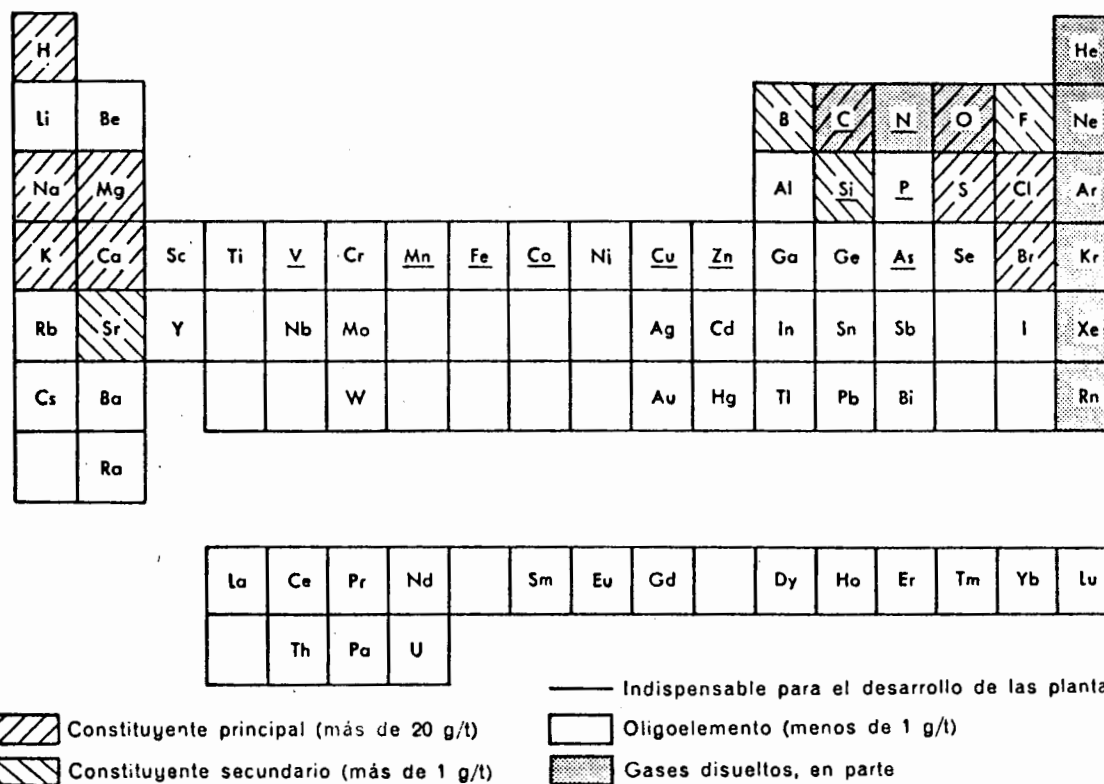


FIGURA 10.1. Elementos presentes en el agua de mar (tomado de Groos, 1971).

mentos introducidos se encuentran potasio, magnesio y sodio. (Andel, T.M., 1977).

En sus primeros estadios evolutivos la Tierra tenía pocos continentes. El aporte de éstos en la composición del agua de mar se ve entonces subordinado al aporte de elementos extraídos de la misma corteza oceánica. Es lógico pensar entonces que los mares eran menos salinos pero eran más ricos en hierro y sílice que los mares actuales. Con el crecimiento posterior de los continentes aumenta considerablemente el aporte de elementos de éste y de la corteza oceánica, hecho que se alcanzó hace aproximadamente 1,000 m.a. A partir de esa época la composición de los océanos ha sido prácticamente la misma o ha variado dentro de límites muy estrechos.

Los ciclos químicos que se producen ahora en los océanos pertenecen en gran parte a un sistema oxidante. En algunas zonas, sin embargo, existen situaciones en que el oxígeno se ha agotado por la descomposición de sustancias orgánicas en proporciones tales que el oxígeno provisto por la atmósfera o por fotosíntesis resulta insuficiente, prevaleciendo, entonces, condiciones de carencia de oxígeno (o anóxicas) (Gross, 1971).

### 3. PROPIEDADES DEL AGUA DE MAR

a) La salinidad. Una de las propiedades más importantes del agua de mar es la salinidad la cual representa la cantidad en gramos de sales disueltas en un kilogramo de agua de mar y se expresa en partes por mil (0/00). La salinidad de las aguas oceánicas oscila entre 34 y 40 0/00. Los valores más altos aparecen en lugares donde la evaporación excede a la precipitación pluvial y viceversa.

b) La clorinidad es la cantidad de ion cloro (en gramos) por kilogramo de agua de mar. El cloro proviene en su mayor

parte de las emanaciones volcánicas y su elevada concentración en el agua de mar se debe a la alta solubilidad de todas sus sales con los cationes más comunes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$ ). La clorinidad de las aguas oceánicas es en promedio de 19 0/00.

Entre la salinidad y la clorinidad existe una relación lineal de tipo empírico dada por la siguiente ecuación:

$$S(0/00) = 0.03 + 1.805 \text{ Cl } \%$$

Los valores de salinidad dados por esta ecuación son un tanto más bajos que los reales con una discrepancia del 0.14 0/00, cantidad que es despreciable.

Otros elementos presentes en el agua de mar son: sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio, boro, silicio, azufre, fluor y bromo. En estado gaseoso aparecen disueltos oxígeno, carbono, nitrógeno y gases nobles. (Fig. 10.1). La mayoría de los elementos mencionados aparecen en estado iónico producto de diversos grados de disociación de sales. En la Tabla 10.2 se muestran las cantidades promedio de sales y otros componentes encontrados mediante el análisis químico de aguas oceánicas.

TABLA 10.2 PRINCIPALES SALES Y COMPONENTES DEL AGUA DE MAR A 35 0/00 y 20°C

Sal	Fórmula	Contenido Kg/m <sup>3</sup>
Cloruro de sodio	NaCl	20.014
Cloruro de magnesio	MgCl <sub>2</sub>	3.812
Sulfato de magnesio	MgSO <sub>4</sub>	1.752
Sulfato de cobre	CuSO <sub>4</sub>	1.283
Sulfato de potasio	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.816
Carbonato de calcio	CaCO <sub>3</sub>	0.122
Bromuro de potasio	KBr	0.101
Sulfato de estroncio	SrSO <sub>4</sub>	0.028
Acido bórico	H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>	0.028

(Tomado de Chávez, 1981)

En su forma iónica los componentes anteriores pueden expresarse en su forma disociada como iones metálicos y iones básicos que son los más abundantes y se reconocen como constituyentes principales. Los constituyentes secundarios no superan el 0.025 de los primeros pero tienen gran importancia en relación con la biología del mar. (Tabla 10.3)

TABLA 10.3 PROPORCION DE LOS PRINCIPALES ELEMENTOS DISUELTOS EN EL AGUA DE MAR

Ion	( % )	Ion	(0/00)
Cl <sup>-</sup>	19.353	CO <sub>3</sub> H <sup>-</sup>	0.142
Na <sup>+</sup>	10.760	Br <sup>-</sup>	0.067
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	2.712	Sr	0.008
Mg <sup>2+</sup>	1.294	B	0.004
Ca <sup>2+</sup>	0.413	F	<u>0.001</u>
K <sup>+</sup>	0.387	Total	31.0

(Tomado de González, B., 1982)

c) El pH y el Eh. En la superficie de los mares está regulado por el contenido y tipo de sales y por la cantidad de gases atmosféricos disueltos  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$ . El agua de mar es normalmente alcalina con un valor de pH entre 2.6 y 8.4 encontrándose la mayor alcalinidad, es decir los valores mayores de pH, en la superficie o cerca de ella. Donde el agua se encuentra en equilibrio con el anhídrido carbónico del aire, el pH está entre 8.1 y 8.3 pero cuando hay una gran actividad fotosintética de las plantas de modo que se ha reducido el anhídrido carbónico, puede encontrarse valores mayores. Por debajo de la superficie del mar el pH varía en consonancia con la variación experimentada por el anhídrido carbónico debido a la actividad biológica, de tal manera que en la zona fótica donde se desarrolla el proceso de fotosíntesis suelen encontrarse los mayores valores. Debajo de ella el pH decrece hasta alcanzar un mínimo que en general coincide con el mínimo contenido de oxígeno, para aumentar luego nuevamente hacia el fondo.

Las aguas oceánicas tropicales y subtropicales están saturadas de  $\text{CaCO}_3$  en la superficie. A mayores latitudes predomina la subsaturación. El equilibrio de las aguas superficiales con la atmósfera tanto de  $\text{CO}_2$  como  $\text{O}_2$  determina un Eh débilmente oxidante, que se vuelve débilmente reductor a medida que decrece el contenido de  $\text{O}_2$  de acuerdo a la profundidad. La escasés de oxígeno en el fondo del mar en cuerpos de agua de extensión reducida y por lo siguiente de escasa circulación de agua (cuencas restringidas) es donde se hallan los iones reducidos  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , que en parte derivan de los mismos sedimentos del fondo. (González, 1982).

#### 4. CAMBIOS COMPOSICIONALES

Los cambios composicionales de las aguas oceánicas pueden explicarse en función de su misma historia evolutiva. Por ejemplo, la existencia de vida en el mar toma lugar en condicio-

nes muy estrictas las cuales no han variado sustancialmente desde su aparición. Los sedimentos y los registros fósiles nos proporcionan datos de los ambientes originales en que se desarrolló la vida y de la composición y procesos que ocurrieron en eras anteriores. Tomando como base estas observaciones, pueden concebirse los distintos procesos que pudieron haber cambiado la composición del agua marina dentro de los límites de tolerancia de la vida oceánica (Andel; T.H., 1977). El aporte de componentes químicos por lavas es uno. Un rápido movimiento de las placas puede producir más magnetismo oceánico y/o continental y tener mayor efecto sobre la química del agua que un movimiento más lento. Los continentes como proveedores de material disuelto también están sujetos a variación. Un continente con poco relieve, cubierto por el mar o desértico aportará menos material al mar que uno montañoso, con largos ríos y altas precipitaciones. Una tercera causa posible de cambios en la composición del agua de mar es la biológica. En los océanos actuales los organismos microscópicos son responsables del reciclaje de elementos como el carbono y el silicio a los cuales incorporan en sus funciones metabólicas. Otros iones como el  $\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SiO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$  son utilizados por los organismos marinos para formar tejidos y tienen por tanto una significación biológica especial. Entre los iones que sufren menores variaciones cuantitativas debido a que son absorbidos por los organismos en pequeñas cantidades están el  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{I}^-$  (Mckenzie y Garrels, 1966). Por otra parte, la disolución de los cadáveres de los organismos vivos hace que exista en el agua de mar materia orgánica en disolución, de composición y en cantidades variables.

## X .2 CUENCAS CERRADAS.

La cantidad y composición de las sales disueltas varían mucho en mares interiores y lagos que en los océanos y mares marginales, dependiendo esto del clima y del área geográfica.



En general, la salinidad de los mares interiores y lagos es inferior a la de los océanos llegando a ser casi nula en el caso de lagos glaciales. En contraste, el contenido de sales en los lagos y mares de regiones áridas, como el Mar Muerto, llega a valores extremos de hasta 25%. Algunos llegan al estado de saturación con lo que se presenta el fenómeno de precipitación de sales y otros compuestos desde los más insolubles (carbonato y sulfato de calcio) hasta los cloruros y nitratos de sodio y potasio cuya solubilidad es mayor. La proporción de las distintas sales difieren de un cuerpo de agua a otro. Así, mientras los lagos salinos son ricos en cloruro de sodio (derivados en su mayor parte de brazos de mar), los lagos alcalinos contienen principalmente sulfatos, carbonatos y/o bicarbonatos, sean sódicos, cálcicos y magnesianos. Estos últimos están ligados generalmente a regiones volcánicas.

#### X .3 RIOS

La composición química del agua de los ríos difiere sustancialmente de la de los mares tanto por su menor contenido total de sales como por la distinta proporción de los slamentos. En los ríos el calcio predomina sobre el sodio; ello refleja un contenido mucho mayor de CO<sub>2</sub> como resultado de un intercambio más activo con la atmósfera.

El cloruro de sodio presente en los ríos deriva en su mayor parte del "reciclado" del agua de mar, sea mediante un ciclo corto (cloruros llevados tierra adentro por vientos marinos), o a través de ciclos largos (entrampado en sedimentos de salmueras marinas, ascenso y erosión de los sedimentos (González, B., B., 1982).

#### X .4 AGUAS SUBTERRANEAS

Las aguas subterráneas figuran entre los factores exógenos

que influyen activamente en los cambios de relieve de la superficie terrestre en la destrucción y formación de rocas. Estas son aguas que llenan poros, fisuras y cavernas de las rocas (Figura 10.2).

El agua que penetra y circula a través de las rocas de la corteza proviene principalmente de las precipitaciones. Este origen se refleja en su elevación de las rocas y la incorporación de apreciables cantidades de la  $\text{Ca}^{++}$  y álcalis. La oxidación de los sulfuros de las rocas producen sulfatos. Los cloruros son menos abundantes en las aguas subterráneas, a excepción de acuíferos derivados de aguas marinas "fósiles" preservadas en reservorios cerrados (aguas "cognatas"). Una característica de estas aguas es su relativa abundancia de bromo. (González, 1982).

Las aguas subterráneas pueden disolver a compuestos fácilmente solubles (haluros, sulfatos, nitratos, carbonatos, fluoratos y silicatos de  $\text{K}^+$  y  $\text{Na}^+$ ), los ligeramente solubles ( $\text{SrSO}_4$ , carbonatos de  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Sn}^{++}$ ,  $\text{Ag}^{++}$  y también  $\text{SiO}_2$ ) y compuestos insolubles (hidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  y  $\text{Co}^{3+}$ ).

Existen en la corteza de intemperización 46 elementos hidrogenéticos (elementos en equilibrio agua-corteza terrestre y minerales hidratados de su precipitación de soluciones acuosas); éstos son los siguientes: H, O, N, Ca, Mg, K, Na, Cl, S (como  $\text{SO}_2$ ), C (como  $\text{CO}_2$ ), Si (como  $\text{SiO}_2$ ), Pb, Zn, Cd, Ag, Au, Cu, Bi, Ni, Co, Mo, Sn, V, As, Sb, Se, Te, Ga, Be, Al, Mn, Cr, Ba, Ti, Sr, F, B, Ra, (U, Th, Br, I, Cs, Rb, Li, e In).

La solubilidad de estos elementos está en función de toda una serie de variables. Las propiedades de un elemento dado y las propiedades del agua como solventes son constantes. Las variables son: la concentración iónica de hidrógenos en la

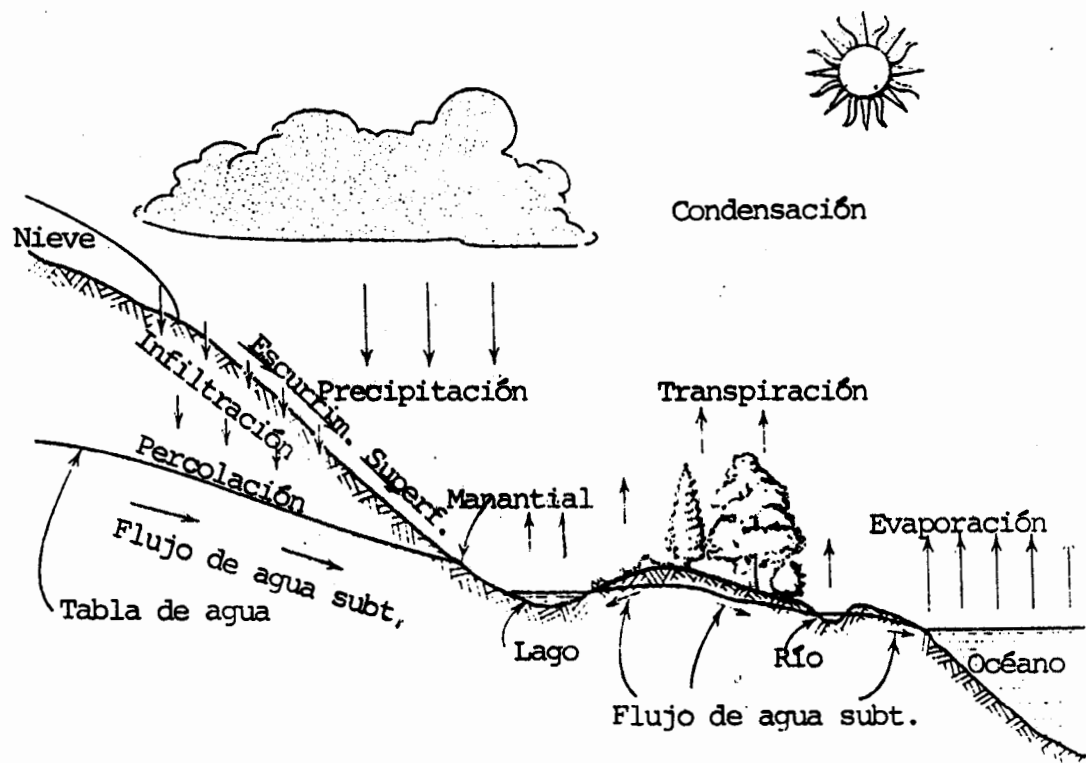


FIGURA 10.2. Ciclo esquemático del agua.

solución (pH), el potencial de óxido-reducción (Eh), presión, temperatura, disociación iónica, la presencia de un ion común en la solución, presencia de gases (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>), interacción química de iones en la solución y la dispersión (Krauskopf, 1967).

Los compuestos de elementos químicos pueden estar presentes en soluciones iónicas, moleculares y coloidales, así como en suspensiones mecánicas. Las aguas atmosféricas pueden contener pequeñas cantidades de tales elementos aunque pueden aumentar su concentración al atravesar zonas de intemperización.

En todas las latitudes, dependiendo del grado de intemperización y la diferencia cualitativa de sus productos, así como el tipo de roca drenada en el subsuelo, hay diferencias cualitativas y cuantitativas en los solutos, representados por los residuos secos de las aguas.

La cantidad de metales en las aguas están determinadas por los siguientes factores: (Según Chiñaz, 1976).

1. Por la solubilidad de los productos de oxidación de los sulfuros de otros compuestos.
2. Por el pH y el Eh del agua.
3. La oxidación de los metales en forma de sulfuros insolubles en agua.
4. Los medios de cambio de aguas.
5. Las formas de los metales, su distribución en los depósitos y en las cercanías; tamaño de los campos de mineralización de diferentes tipos.
6. Permeabilidad de la roca.
7. Ambiente climático, hidrológico y orográfico.
8. Efectos químicos de las rocas cercanas como productos de filtración de las rocas mineralizadas.

La concentración iónica de hidrógeno (pH) tiene una gran significación en la concentración y disolución de metales. Así el Cu está presente a un pH de 5.3 pero su cantidad es muy pequeña o ausente en medios alcalinos. Las sales de Pb y Zn pueden permanecer en solución acuosa a un pH de 6 a 7.

Como consecuencia de la acción disolvente del agua que se filtra y circula a través de las rocas y de acuerdo con los aniones que éstas liberan se forman distintos tipos de aguas subterráneas. Las más abundantes son las bicarbonatadas, cuyo catión en primer lugar es el calcio, y menos común el sodio o una combinación de ambos. Este predominio de bicarbonatos se explica por que el aire y la materia orgánica de los suelos representan una fuente permanente de  $\text{CO}_2$ . Las aguas cargadas de bicarbonato de calcio, pueden depositar  $\text{CaCO}_3$  en la interfase con la zona de aeración y dar así origen al "caliche". Esta depositación se produce por el escape de  $\text{CO}_2$ . Las aguas más bicarbonatadas son las que se filtran a través de las calizas. El sodio presenta en las aguas, procede principalmente de la descomposición de plagioclasas sódicas.

Las aguas cloruradas son resultado en su mayor parte de los sedimentos marinos recientes y, en zonas costeras, de sales marinas acarreadas por los vientos.

La presencia de nitratos en las aguas subterráneas es rara. En ciertos lugares son el resultado de la contaminación de residuos orgánicos. (González, 1982).

Los productos de oxidación de sulfuros es la principal fuente de metales en agua. Los sulfuros son extremadamente insolubles; sus productos de oxidación tienen su máximo desarrollo en el límite superior de las aguas subterráneas, en la interface sólido-líquido-gas.

Se observa un pH más ácido en aguas subterráneas en los horizontes donde la oxidación de los sulfuros se efectúa con mayor velocidad. El pH es bajo en zonas de menor acidez, tendiendo a un valor de 7.0, o a niveles más alcalinos dependiendo de la composición de la roca y del grado de intemperización.

El pH de las aguas del lavado de los sulfuros en el proceso de oxidación será más alcalino a medida que se aleja de los horizontes de los sulfuros, por ser neutralizado a su paso por las rocas. Como resultado, las sales de los metales que fueron estables en la solución a un pH ácido precipitan ocasionando que la concentración de metales en el agua disminuya. Aquí se toman en cuenta los efectos de la materia orgánica ya que una parte de los metales puede ser retenida en solución por sustancias orgánicas.

El contenido de metales depende también del medio climático. Las soluciones se diluyen durante las épocas de lluvias prolongadas, pero después de la lluvia, en los trópicos, sigue una temporada de seca en la que la concentración de los metales en el agua llega a su máximo. Los metales en aguas corrientes están presentes en forma soluble y en suspensión. Las aguas freáticas se elevan durante la época de lluvias inhibiendo la oxidación de los sulfuros. Después de esta temporada, las aguas freáticas descienden y los sulfuros húmedos se oxidan rápidamente al contacto con el aire (Chiñaz, 1976).

Por lo visto anteriormente, es importante notar que las aguas subterráneas acarrearán productos de intemperización que cambian su composición. Esto, junto con los procesos de intercambio que ocurren entre el agua y el medio que atraviesa harán un sistema muy dinámico.

## BIBLIOGRAFIA

- ANDEL, TJEERD H., 1977. Tales of an old ocean, W.W. Norton & Company, Inc, New York, 175 p.
- CHINAZ-JIMENEZ, I., 1976, Apuntes de Geoquímica, ESIA-IPN, 240 p.
- GONZALEZ-BONORINO, F., 1982, Introducción a la geoquímica (2a. Ed.). Sec. Gral. de la O.E.A., Serie de Química No. 8, 144 p.
- GROSS, M.G., 1971, Oceanografía. (Trad. de J. Massot G.) Ed. Labor, S.A., Nueva Colección Labor No. 127, 170 p.
- JAIN, V.E., 1980, Geotectónica General, Parte II, Ed. Mir, Moscú, 303 p.
- JUNGE, C.E. Y WARKNECK, P., 1979, Composition of the Atmosphere, F.R. Siegel, ed., Review of Research on Modern Problems in Geochemistry, I.A.G.C. UNESCO, París, p.p. 139-166.
- KRAUSKOPF, K.B., 1967, Introduction to Geochemistry, McGraw (Ed), New York, N.Y. 721 p.
- LIVINGSTONE, D., 1963, Chemical Composition of Rivers and Lakes, U.S. Geol. Surv. Profess. Paper, 440 G, 64.
- MACKENZIE, F.T. y GARRELS, R.M., 1966, Chemical Balance Between Rivers and Oceans, Am. J. Sci. Nom. 264 pp. 507-524.
- MORGAN, J.W. Y ANDERS, E, 1979, Chemical Composition of Mars, Geochem. Cosmochem Acta 43 p.p. 1601-1610.
- PANZARINI, R.N., 1970, Introducción a la oceanografía general, EUDEBA, Argentina, 195 p.
- RUBEY, W.W., 1951, Geologic History of Sea Water, Geol. Soc. Am. Bull., 62, p.p. 1111-1148





## XI. INTRODUCCION A LA GEOQUIMICA ORGANICA

Por: Dr. Luis Obregón Andría

### XI.1. INTRODUCCION

En este capítulo se tratarán aspectos generales acerca del origen, tipos, distribución y evolución de la materia orgánica (MO) atendiendo a su comportamiento geoquímico en diversos medios que la contienen. Al final del capítulo se hará referencia a los métodos y parámetros empleados en la determinación del grado de evolución que ha sufrido ésta, lo cual es muy importante en la prospección de yacimientos de hidrocarburos y de carbón. Las características isotópicas del carbono se verán en un capítulo independiente dada la extensión del tema y los distintos sistemas naturales en que se le ha estudiado. (Véase capítulo XII).

Todos los cuerpos o conjuntos derivados del elemento carbono con excepción de los carbonatos, constituyen por definición la materia orgánica en sentido amplio.

La materia orgánica sintetizada por los vegetales, de la cual una pequeña parte es preservada e introducida en los sedimentos, es el origen común de todos los combustibles fósiles (petróleo, gas natural, carbón, arenas asfálticas y lutitas bituminosas).

### XI.2. ORIGEN DE LA MATERIA ORGANICA (MO)

Actualmente la mayoría de los investigadores diferencian dos tipos de materia orgánica: el sapropélico (marino) y orgánico el de los vegetales superiores, regido por las condiciones geográficas y más particularmente por el clima (temperatura, lluvia, etc.) En el mar, el fitoplancton es el producto primario más importante de materia orgánica. La presencia de la luz, necesaria para la fotosíntesis, y la abundancia de sales minerales

controlan su productividad. El fitoplancton comprende principalmente dos importantes grupos de algas, las diatomeas y los dinoflagelados y además los cocolitofóridos, que forman el nivel trófico primario. El zooplancton, las bacterias y toda la fauna marina se alimentan a partir de ellos y constituyen una cadena alimenticia compleja. Sin embargo, las producciones más importantes de materia orgánica marina, desde el punto de vista cualitativo, son en primer lugar la del fitoplancton y después la del zooplancton y las bacterias.

En la tabla 11.1, se muestran los datos de cálculo de la composición promedio viva en su producción anual para biocenosis de diferentes facies. Como se puede ver, la composición química de la materia orgánica en la producción anual de una biocenosis, sin importar las diferencias en las relaciones de los grupos de organismos correspondientes, resulta sumamente monótona, por un lado para las facies de la pedósfera y los pantanos, y por otra parte para las facies de los lagos y las condiciones marinas.

### XI .3. LA MATERIA ORGANICA EN LAS ROCAS.

Las sustancias orgánicas están presentes prácticamente en todos los sedimentos, desde aquellos aún en proceso de formación, hasta las rocas sedimentarias que han sufrido un metamorfismo considerable.

Las sustancias orgánicas en los sedimentos se encuentran tanto en forma dispersa (MOD), como concentrada. La MOD está casi en todas las rocas sedimentarias. La materia orgánica concentrada está representada por los yacimientos de carbón, petróleo, gas, natural, las lutitas bituminosas y las arenas asfálticas.

La MOD está presente en las rocas sedimentarias en forma de pequeñas capas, lenticillas, manchas, detritus de material finamente disperso, como vetas, etc. A menudo es posible seguir horizontal y verticalmente los diferentes tipos de MOD. Estas

FACIES	BIOMASA -- ( en carbono )		PRODUCCION ANUAL ( en carbon )		COMPOSICION TOTAL DE LA PRODUCCION ANUAL 1															
	g/m <sup>2</sup>	%	g/m <sup>2</sup>	%	COMPOSICION ELEMENTAL				COMPOSICION DE GRUPO											
					C	H	N	S+O	LIPIDOS	SUSTANCIAS ALBUMINOSAS	CELULOSAS (+QUITINA)	OTROS HIDRATOS (AZUCAR, PES Y OTROS)	LIGNINA (+CELULINA Y OTROS)							
<b>Bosques</b>	E=17106.7		E=868.2																	
Madera	16,800	98.20	302	34.78	50.71	6.77	5.19	S-0.41 O-36.92	3.3	29.3	25.9	24.4	17.1							
Corteza	294	1.72	211	24.30																
Hongos	0.10	0.0006	2.87	0.33																
Hongos destructores de madera	5.0	0.029	150	17.28																
Hongos del suelo	3.1	0.018	93	10.71																
Bacterias del suelo	1.08	0.0063	108	12.44																
Invertebrados (gusanos, Insec- tos, moluscos).	1.87	0.0109	0.94	0.11																
Vertebrados	1.54	0.0090	0.40	0.05																
<b>Praderas y Campos de labranza</b>	E=138.7		E=154.2																	
Pastos	134.40	96.90	84.70	54.95	52.52	6.96	6.79	S-0.56 O-33.17	5.4	39.7	19.0	18.5	17.4							
Hongos del suelo	0.27	0.20	8.10	5.25																
Bacterias del suelo	0.60	0.43	60.0	38.92																
Invertebrados (gusanos, Insec- tos, moluscos).	1.87	1.85	0.96	0.62																
Vertebrados	1.54	1.12	0.40	0.26																
<b>Pantanos</b>	E=78.5		E=132.6																	
Vegetales de turberas	77.2	98.34	77.2	58.22	52.74	6.95	6.18	S-0.50 O-33.63	5.1	35.9	19.8	18.6	20.6							
Bacterias de las turbas	0.82	1.05	41.0	30.92																
Hongos de las turbas	0.48	0.61	14.4	10.86																
<b>Hidrofacias</b>																				
<b>Lagos</b>	E=20.7		E=376.9																	
Fitobentos (flores acuáticas, algas).	11.3	54.59	17.0	4.51	50.72	7.08	9.78	S-0.83 O-31.59	7.3	59.0	6.6	26.8	0.3							
Fitoplancton	4.0	19.32	200.0	53.07																
Zoobentos (moluscos, Insec- tos, gusanos, organismos - con concha)	2.7	13.05	1.76	0.47																
Zooplancton (organismos con - concha, otros)	0.8	3.86	8.0	2.13																
Peces	0.4	1.93	0.12	0.08																
Bacterias en el agua	0.5	2.42	50.0	13.26																
Bacterias en los sedimentos	1.0	4.83	100	26.53																
<b>Mares de la plataforma continen- tal.</b>	E=26.9		E=502.5																	
Fitobentos (flores acuáticas, algas).	15.0	55.66	30	5.97	50.70	7.07	9.78	S-0.83 O-31.62	7.2	59.0	6.8	26.6	0.4							
Fitoplancton	1.22	4.53	250	49.75																
Zoobentos (moluscos, gusanos, otros)	8.1	30.06	12.2	2.43																
Zooplancton (organismos con - concha, otros).	0.6	2.38	9.0	1.79																
Peces	1.12	4.16	0.33	0.05																
Mamíferos marinos	0.04	0.15	0.008	0.0016																
Bacterias en el agua	0.57	2.10	171	34.04																
Bacterias en los sedimentos	0.30	1.11	30	5.97																
<b>Mar abierto</b>	E=1.6		E=136.2																	
Fitoplancton	0.41	26.62	80	58.75	50.81	7.09	9.86	S-0.83 O-31.41	7.6	59.5	6.2	26.7								
Zoobentos	0.40	25.96	0.6	0.44																
Zooplancton	0.30	19.48	4.5	3.31																
Peces	0.22	14.29	0.06	0.05																
Mamíferos marinos	0.02	1.30	0.004	0.0003																
Bacterias en el agua	0.16	10.39	48	35.25																
Bacterias en los sedimentos	0.03	1.95	3.0	2.20																

TABLA 11.1. Composición promedio de la materia viva inicial que proporciona la materia orgánica a los sedimentos en las distintas facies.

observaciones se pueden realizar con la ayuda del microscopio y a veces a simple vista.

Generalmente el estudio de la composición de la MOD se efectúa mediante su subdivisión en fracciones ocupando un importante lugar los métodos químicos y petrográficos de investigación de la materia orgánica (MO) en general.

La composición de la MOD se estudia principalmente mediante su división en las siguientes fracciones:

#### 1. LOS BITUMINOIDES

Es aquella parte de la MO extraíble de los sedimentos y rocas sedimentarias con solventes orgánicos neutros. Este término fue propuesto por N.B. Vassoevich (1960) para reemplazar el antes empleado "bitúmenes", debido a que el concepto químico analítico de bitumen no corresponde con su determinación genética. Por "bitúmenes" se debe entender sólo aquellas sustancias genéticamente ligadas con el petróleo (náftidos según Vassoevich, op cit) o externamente parecidas a él (naftoides según Vassoevich, op cit.)

Dentro de los solventes que extraen a los bituminoides se pueden citar: el éter de petróleo, el benceno, el cloroformo, la acetona, el éter etílico, el alcohol benceno, el tetrocloruro de carbono y otros. Para que una sustancia pueda ser referida al grupo de los bituminoides es suficiente su solubilidad en cualquiera de estos líquidos (Kartzev, 1960). Pero siempre será indispensable citar el solvente empleado y las condiciones de extracción.

Dentro de las fracciones de los bituminoides, se pueden diferenciar las siguientes subfracciones correspondientes a un análisis de grupo:

- a) Aceites, que corresponden a la parte de los bituminoides solubles en éter de petróleo y que no es absorbida por un sili

cagel. Consisten principalmente de hidrocarburos conteniendo algunos otros compuestos orgánicos principalmente neutros y en los sedimentos jóvenes, ácidos grasos;

- b) Resinas, o sea la parte de los bituminoides soluble en éter de petróleo y que sí se absorbe por un silicagel. Consisten principalmente de compuestos que además de contener H y C, contienen O, S, N. Generalmente se dividen en resinas "bencénicas" neutras, las cuales se pueden lavar del absorbente con benceno y las resinas "alcohol-bencénicas", más ácidas, lavables con alcohol benceno. La primera fracción tiene sustancias más neutras, así como parte de los compuestos hidrocarburos pesados y la segunda, compuestos más ricos en heteroátomos con radicales ácidos;
- c) Asfaltenos, o la parte de los bituminoides insoluble en éter de petróleo, pero solubles en cloroformo. En su composición los asfaltenos son semejantes a las resinas, pero se diferencian de éstas por un peso molecular mayor;
- d) Carbenos, que corresponden a la parte de los bituminoides solubles sólo en sulfuro de carbono. Están constituidos por los componentes de mayor peso molecular.

## 2. LOS ACIDOS HUMICOS

Es aquella parte de la materia orgánica, extraíble de los sedimentos y rocas sedimentarias (después del ataque con HCl) con una solución alcalina. En la composición de esta fracción de la MOD puede haber componentes que se forman inmediatamente de la descomposición de los productos biogénicos iniciales (en las aguas de la cuenca de sedimentación, en los sedimentos frescos), que paulatinamente van desapareciendo, perdiendo los carboxilos y otros grupos funcionales a medida que aumenta el grado de carbonización (o maduración) de la MO. A este grupo corresponden los compuestos que aparecen como resultado de una oxidación se-

cundaria de la MO durante el intemperismo de las rocas.

Si las rocas no han sufrido procesos secundarios de oxidación, el contenido de la fracción de ácidos húmicos progresivamente disminuye al aumentar la edad geológica y la profundidad del hundimiento.

Químicamente los ácidos húmicos corresponden a aquellas sustancias solubles en soluciones acuosas alcalinas y que se precipitan de la solución al añadir ácidos minerales. En seco son de color café obscuro y negro y tienen fractura cocoidal. Su composición media es: C = 55 a 65%; H = 3.5 a 5.5% O + N + S = 30 a 40%. Entre mayor sea la aereación del ambiente de formación, menor será el contenido de H y como regla, mayor será el contenido de N. El oxígeno está presente en forma de hidróxilos y carboxilos fenólicos; un papel subordinado tienen el oxígeno carbonílico y metaxílico. Durante el intemperismo de los carbonos y bitúmenes sólidos se forman productos análogos, pero no idénticos a los ácidos húmicos. Los ácidos húmicos inferiores no son solubles en agua, pero sí en el alcohol.

### 3. LA MATERIA ORGANICA INSOLUBLE.

La fracción insoluble de la materia orgánica que generalmente representa la mayor parte de la MOD en los sedimentos y en las rocas sedimentarias, es la menos estudiada. El estudio de esta fracción se dificulta por su propiedad, es decir por su insolubilidad. Esta materia orgánica insoluble es también llamada Kerógeno, fundamentalmente en la literatura francesa.

El término kerógeno originalmente fue aplicado a las lutitas bituminosas, para referirse a la materia orgánica de ellas que en una destilación en seco genera un destilado líquido (alquitrán). Posteriormente se extendió a la materia orgánica de las lutitas combustibles (sapropélicas) en general. En la actualidad, el término kerógeno es también empleado para definir la MO de las lutitas combustibles así como a la MOD singenética a las rocas de

cualquier tipo genético. Para los objetivos de este capítulo el término kerógeno se emplea en su sentido restringido a la MCD insoluble en solventes orgánicos neutros.

El kerógeno esta constituido por una fracción generalmente poco importante desde el punto de vista cualitativo, formada de elementos figurados, esporas, polen, algas, detritus vegetales y animales, y por una fracción no figurada, cuantitativamente la más importante, que se deriva también de organismos vivos que atravesaron procesos físico-químicos aún poco conocidos.

#### XI.4 CALIDAD Y TIPOS DE LA MATERIA ORGANICA.

El kerógeno no es un constituyente homogéneo, sino que agrupa el conjunto de la materia orgánica insoluble incorporada en los sedimentos y cuyo origen puede variar grandemente: organismos acuáticos en donde domina el fitoplancton, restos de vegetales superiores terrestres arrastrados por los ríos, microorganismos (en particular bacterias), productos húmicos provenientes de suelos terrestres y también fragmentos carbonosos resultantes de la erosión de las rocas sedimentarias. Bajo estas condiciones se puede esperar que las diversas partículas orgánicas que forman el kerógeno tengan estructuras químicas diversas; más aún, las proporciones según el medio de depósito, así como las transformaciones bioquímicas que pueden sufrir por los microorganismos que vivían en el cieno.

Se constata sin embargo, que en la mayoría de los sedimentos fósiles, el examen óptico de los fragmentos orgánicos permite clasificarlos en un pequeño número de tipos, cuya nomenclatura no está todavía fija (residuos vegetales, materia sapropélica, exinas, etc.). Por su lado el análisis físico-químico utilizando la composición elemental, la espectrometría infrarroja, la microdifracción de los electrones, el análisis termogravimétrico y la resonancia paramagnética electrónica ha mostrado que la composición del kerógeno varía alrededor de tres tipos principales:

Tipo I; correspondiente a la materia orgánica de tipo lacustre la cual es rica en lípidos y es formada a partir de algas de tipo Botriococcus.

Tipo II; Correspondiente a la materia orgánica compuesta esencialmente de aportes marinos derivados de fito y zooplancton, depositada en medio reductor.

Tipo III; correspondiente a la materia orgánica compuesta esencialmente de aportes continentales derivados de vegetales superiores, en donde podemos incluir el carbón.

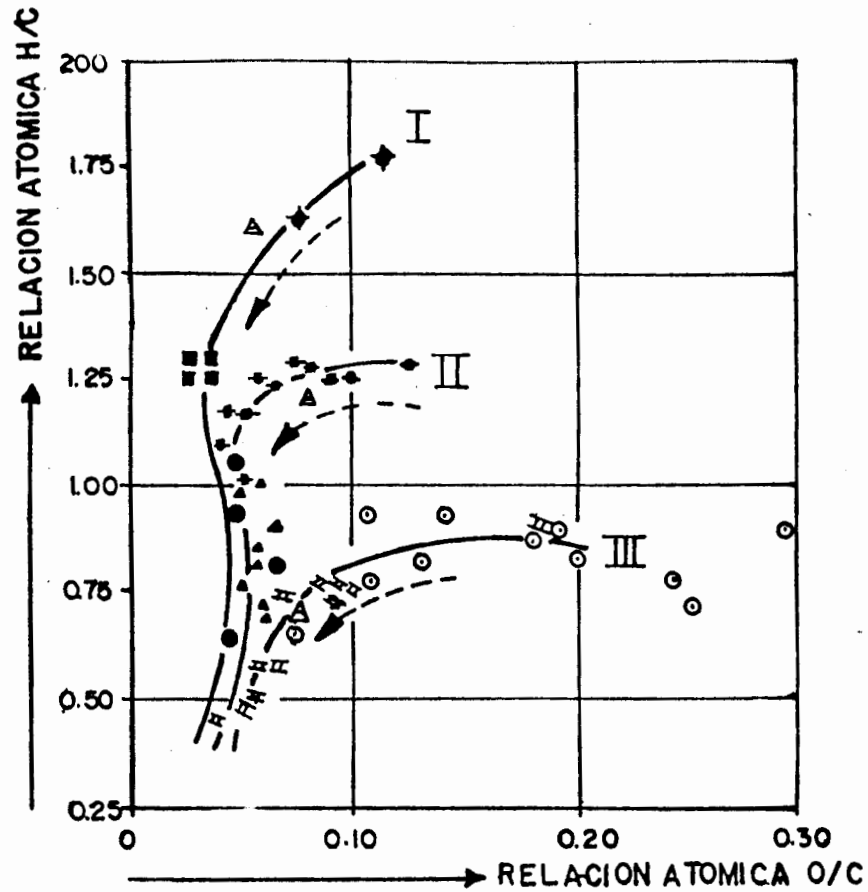
Estos diferentes tipos de kerógeno pueden ser expresados en un diagrama del tipo establecido por Van Krevelen según la relación atómica de los tres principales elementos constituyentes del kerógeno (H, O, C,) figura 11.1.

La calidad de un kerógeno, es decir, su capacidad para producir petróleo o gas, depende en primer lugar de su composición original. Un kerógeno rico en hidrógeno (tipo I y II), puede proporcionar una cantidad importante de aceite y después de gas, si está sepultado a profundidades suficientes, como sucede con la materia orgánica derivada del fitoplancton, como es el caso de las algas. Por el contrario, un kerógeno pobre en hidrógeno y rico en oxígeno (tipo III) posee un bajo potencial en aceite; sin embargo podrá producir gas por cracking (desintegración térmica) a gran profundidad, como sucede con la materia orgánica procedente de vegetales superiores terrestres.

Estudios recientes han mostrado la cantidad de hidrocarburos (HC) capaces de producirse por pirólisis según sea el tipo de kerógeno:

a) Kerógeno del tipo I (Green River Shales, lutitas Eocénicas de los Estados de Colorado, Uta y Wyoming U.S.A. ), donde los





- † KEROGENOS AL GALES (Borryo ccus. etc.)
- TOARCIANO INF. DE LA CUENCA DE PARIS.
- ▲ SILURO-DEVONIANO DEL SAHARA Y DE LIBIA
- PALEOZOICO SUP. Y TRIASICO DEL SPITZBERG
- ▣ CRETACICO SUP. DE LA CUENCA DOUVALA, CAMERUN
- ▣ CRETACICO DEL GOLFO PERSICO (CALCAREOS CON OLIGOSTEGINOS)
- CRETACICO INF. DE LAS LUTITAS LOWER MANNVILLE, CANADA
- △ DIVERSOS

FIGURA 11.1. Clasificación de los diferentes tipos de kerógeno en un diagrama de relación atómica H/C - O/C.

contenidos de carbono orgánico alcanzan un 18%, presenta un potencial genético de 160 kg de HC por tonelada de roca.

- b) Kerógeno del tipo II (Terciario Inferior de la cuenca de París), donde los contenidos de carbono orgánico se elevan a un máximo de 13%, dan 75 kg de HC por tonelada de roca.
- c) Kerógeno del tipo III (Cuenca de Douana, Camerún, del Cretácico Superior), con carbono orgánico del orden de 1.5%, presenta valores muy débiles de tan sólo 1.2 kg de aceite y gas por tonelada de roca.

#### XI.5 LAS ROCAS GENERADORAS

El resultado de la conservación de los hidrocarburos fósiles y, sobretodo, de la formación de nuevos hidrocarburos a partir del kerógeno, son las grandes cantidades disponibles de petróleo en estado disperso que se encuentran en el subsuelo. En efecto, los sedimentos porosos y permeables (arenas, calcarenitas) donde en la actualidad se encuentran los yacimientos de petróleo, contienen originalmente muy poca materia orgánica. Esto se debe simplemente a la necesidad de preservar ésta de la degradación aeróbica en el momento de depósito. En las rocas porosas, el agua cargada de oxígeno disuelto circula libremente, mientras que los sedimentos de grano fino (arcilla, lodo calcáreo fino) constituyen un medio cerrado.

En este último tipo de rocas, comúnmente llamado "roca madre", se conserva la materia orgánica y posteriormente se forma el petróleo y el gas. Para formar los yacimientos, es necesario movilizar los hidrocarburos para introducirlos en los receptáculos porosos y una vez en su interior, acumularlos en las trampas (figura 11.2).

Este desplazamiento constituye el fenómeno de migración del petróleo, cuyo rendimiento puede ser muy desigual. La efectividad

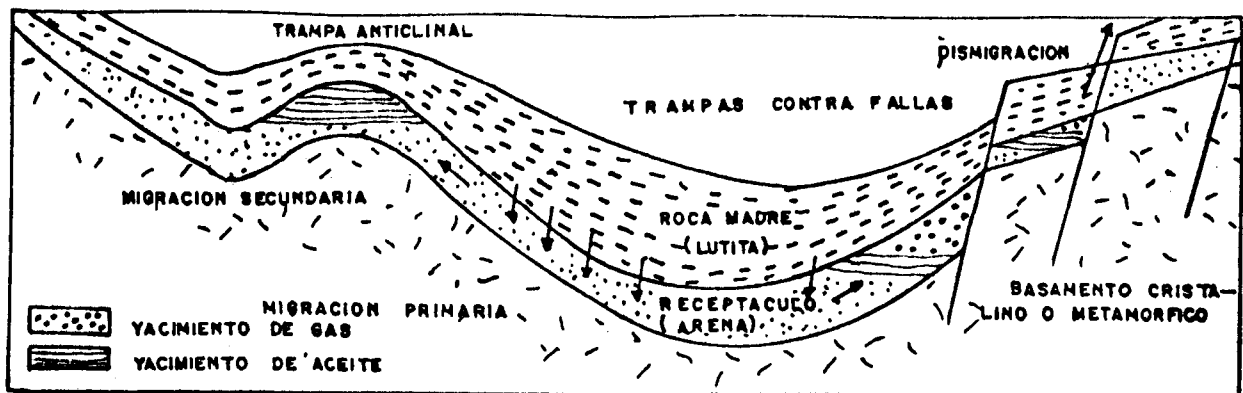


FIGURA 11.2. El petróleo formado a partir de la materia orgánica se encuentra originalmente en un estado disperso dentro de los sedimentos. De ahí va a migrar hacia una roca cuya porosidad sea mayor (migración primaria), fenómeno que continuará hasta que encuentre un obstáculo que le impida seguir viajando (anticlinal, falla, etc.). En este último lugar (trampa) se acumulará constituyendo un yacimiento.

de este mecanismo puede evaluarse calculando, en cuencas bien exploradas, el equilibrio del petróleo acumulado en yacimientos y el del restante que se encuentra en estado disperso en las rocas madres. Se llega así a relaciones que varían de 1:10 a 1:1000 según las cuencas. El primer caso corresponde a las series de tipo deltáico, en donde las rocas madres arcillosas están formadas por numerosos canales arenosos que aseguran las vías de migración. El segundo caso corresponde a las series arcillosas impermeables masivas, en donde los canales son raros o están ausentes.

En el fenómeno de migración se distinguen generalmente dos fases sucesivas: la migración primaria, que lleva el petróleo de la roca madre a un depósito poroso y la migración secundaria, que corresponde al desplazamiento del petróleo al interior del depósito, hacia una trampa. Por último, en ciertos casos puede haber dismigración, es decir, una fuga de petróleo fuera de la trampa, ya sea para caer en otro lugar o bien para escapar a la superficie.

La migración primaria es el campo menos conocido de la geología petrolera. Se han desarrollado numerosas controversias alrededor del mecanismo y del modo de transferencia de los hidrocarburos, sin que se haya obtenido aún una respuesta satisfactoria. Un fenómeno que quizá sea importante es el de la absorción de compuestos pesados y polares que contienen oxígeno, nitrógeno y azufre (resinas y asfaltenos) sobre las rocas madres. En efecto, el orden de abundancia decreciente de los diversos constituyentes del petróleo, que se puede observar en las rocas madres, es generalmente: resinas y asfaltenos, hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos saturados. En la mayoría de los petróleos crudos sucede lo contrario que en el fenómeno de la adsorción, que se presenta mucho en las resinas y asfaltenos, poco en los aromáticos y es casi nulo en los saturados que se ven favorecidos en la migración (figura 11.3).

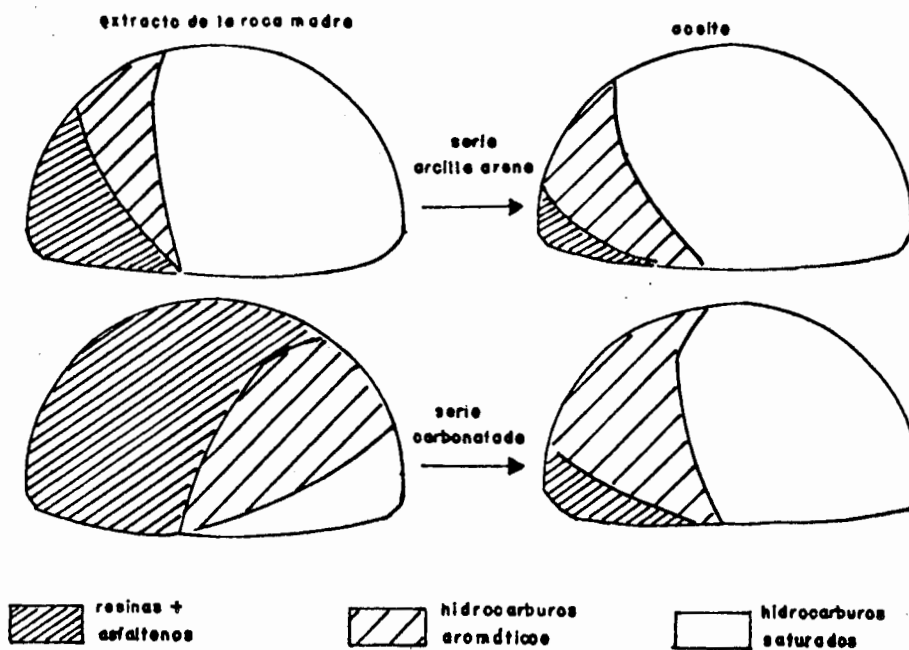


FIGURA 11.3. El paso del petróleo de la roca madre a la roca porosa va acompañado de un cambio en su composición química. Se ilustran dos casos: uno en roca detrítica (roca madre = lutita, depósito = arenisca) y otro en roca carbonatada (roca madre = margá, depósito = caliza). En ambos, los componentes pesados y polares (resinas y asfaltenos) permanecen absorbidos preferencialmente en la roca madre, mientras que los aceites del yacimiento se enriquecen en hidrocarburos, particularmente hidrocarburos saturados.

Los mecanismos de expulsión son en la actualidad objeto de numerosas controversias y todos ellos se enfrentan a objeciones difíciles de evitar. Pueden considerarse dos mecanismos principales: monofásico (movimiento del agua que arrastra los hidrocarburos disueltos o en estado de micelaso) y polifásico (movimiento de una fase aceite o gas, más o menos independiente de la fase acuosa).

Si se trata de resumir los mecanismos más factibles, pueden distinguirse dos etapas sucesivas que corresponden al hundimiento creciente de las rocas. A baja profundidad (por ejemplo hasta 1000 m) importantes cantidades de agua son expulsadas de la roca madre: a pesar de la leve solubilidad, el agua podría ser un vehículo relativamente eficaz. Sin embargo, cabe mencionar que esta escala de profundidad se sitúa antes de la zona principal de formación del petróleo y que las cantidades de que se dispone serán entonces limitadas. Cuando la profundidad aumenta, el volumen de agua disponible para la expulsión es cada vez menor y sólo podrá transportar cantidades insignificantes de petróleo. Por el contrario, a medida que la roca madre entra en la zona principal de formación de petróleo y después en la formación de gas, la presión aumenta considerablemente en su interior.

Esto se debe por una parte al peso de las capas suprayacentes. La presión dentro de los depósitos es aproximadamente hidrostática, mientras puede igualar la presión geoestática (igual a la de la columna de sedimentos) en las arcillas o en las margas. Por otra parte la génesis de los hidrocarburos tiene como consecuencia una elevación considerable de presión, puesto que a partir de una macromolécula de kerógeno y en un volumen dado, se forma un gran número de moléculas de hidrocarburos y particularmente de gas. La presión puede aumentar y vencer la capilaridad y más aún, sobrepasar el límite de resistencia mecánica de la roca, en donde se desarrollan las microfisuras, que permiten escapar al petróleo y al gas.

Una vez que se llega al depósito poroso, el movimiento del pe-

tróleo y del gas se explica fácilmente por las diferencias de densidad que tienen con el agua que llena normalmente dicho depósito. Los hidrocarburos tienden de esa manera a ocupar los puntos altos de la capa y quedan así atrapados en los domos anticlinales, contra las fallas, etc. El movimiento también puede ser lateral o hacia abajo, desplazándose siempre en las zonas de menor presión. Por ejemplo, dentro de un mismo estrato horizontal que gradúa de arcillas a arenas, la migración ocurrirá en la dirección de estas últimas.

#### XI .6 EVOLUCION DE LA MATERIA ORGANICA EN EL SUBSUELO

Los estudios efectuados tanto sobre el kerógeno como sobre los hidrocarburos y otros constituyentes del petróleo, mostraron cuales son los mecanismos por los que la materia orgánica se transforma durante su sepultamiento: A medida que la profundidad y la temperatura aumenta, el kerógeno que estaba en equilibrio metaestable se encuentra progresivamente colocado fuera de ese equilibrio. Las ligaduras heteroatómicas que unían entre ellas los núcleos del kerógeno, se van sucesivamente a romper, comenzando por las más débiles. Los edificios así liberados tienen generalmente una estructura global comparable a la del kerógeno, pero su masa molecular es más débil: son los compuestos heteroatómicos pesados, comparables a las resinas y a los asfaltenos que son solubles en los aceites brutos, o aún los constituyentes más pesados que no son solubles sino en mezclas del tipo metanol acetona-benceno. Paralelamente, una parte del oxígeno es eliminado bajo la forma de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (figura 11.4). El metano puede igualmente ser producido por ruptura de grupos metoxil- $\text{OCH}_3$ . Si la temperatura continúa aumentando, la ruptura de ligaduras sigue (primero heteroatómicas, después carbono-carbono), tanto en el seno del kerógeno restante como dentro de los fragmentos previamente liberados y esto hasta la formación de moléculas relativamente pequeñas y desprovistas de heteroátomos (los hidrocarburos).

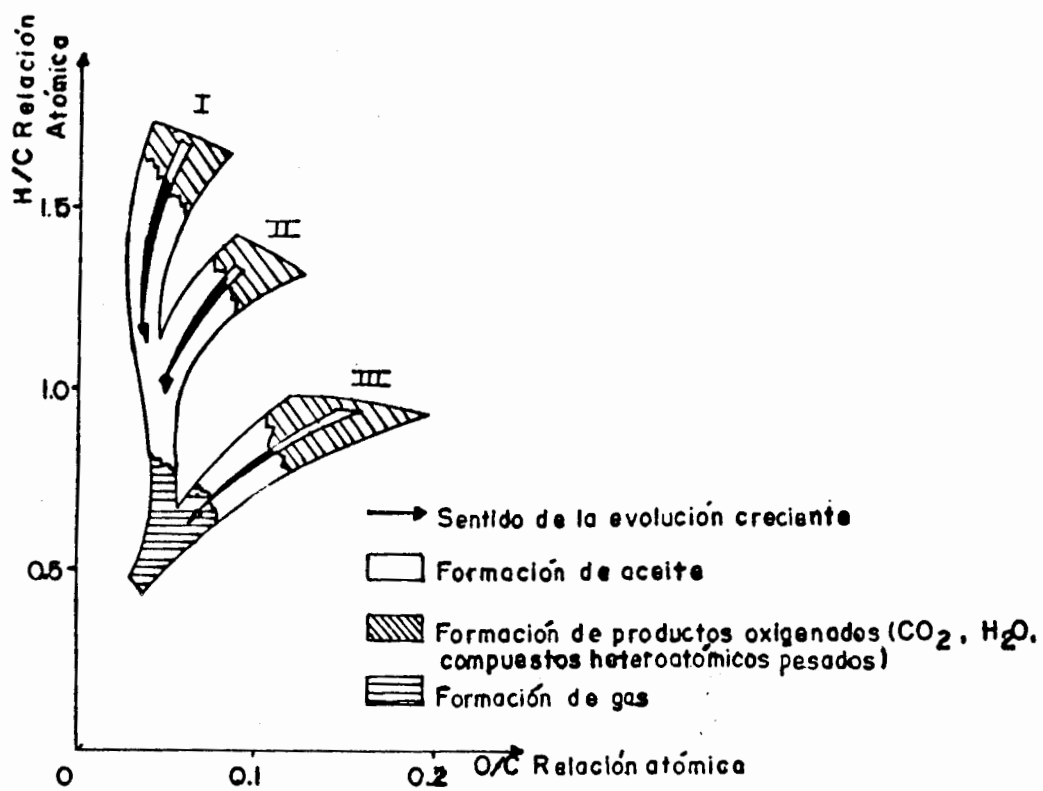


FIGURA 11.4. Tipos de kerógeno según su composición, y principales compuestos producidos durante la de - gradación térmica.



Tomando en cuenta la diversidad de composición, la degradación empieza más precozmente en el kerógeno de tipo II, donde las ligaduras heteroatómicas son abundantes y variadas y más tardía mente en el tipo I donde son raras y donde es necesario esperar la ruptura de ligaduras más enérgicas C-C.

A gran profundidad, la evolución termina en un "cracking" (desin tegración térmica) tanto del aceite ya formado como de las cadenas que permanecen aún fijas sobre los núcleos poliaro máticos del kerógeno. La pérdida de hidrógeno en los hidrocarbu ros así liberados es compensada por una aromatización creciente del residuo.

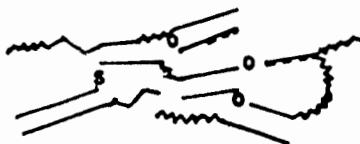
El conjunto de estas reacciones puede ser considerada, a partir de los resultados de los análisis físico-químicos y especialmen te de: espectrometría infrarroja, de la microdifracción electró nica y de la resonancia paramagnética electrónica, como una re organización progresiva del esqueleto carbono del kerógeno has ta llegar a formar hojas poliaromáticas por una creciente aroma tización (Fig.11.5). Estas se vuelven progresivamente paralelas reduciendo su distancia interfolial a un espacio vecino al del grafito. Para alcanzar esta situación, es necesario hacer desa parecer todos los obstáculos, es decir, los ciclos saturados y los heterociclos que deforman las hojas aromáticas, así como las ligaduras heteroatómicas y las cadenas alifáticas que impi den su paralelismo o lo mantienen a una distancia muy grande. Este resultado es obtenido por ruptura de ligaduras que liberan las cadenas o ciclos hidrocarbonados, así como de gas carbónico y agua y por aromatización creciente del kerógeno residual. Es ta aromatización producida por los ciclos saturados, puede tam bién resultar de la recombinación de radicales libres.

Bajo estas condiciones, se puede considerar que la formación de petróleo y de sub-productos oxigenados como  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  es una consecuencia del rearreglo progresivo de la estructura de carbo no del kerógeno en su evolución hacia la forma graffítica que es el último término de una evolución térmica. La aparición de gra

## ESTRUCTURA DEL KERÓGENO



Evolución débil



Evolucion fuerte

— CICLO AROMÁTICO    — HETEROCICLO  
 / \ CICLO SATURADO    ~~~~~ CADENA ALIFÁTICA

FIGURA 11.5. Ejemplo de estructura molecular en un kerógeno tipo II, para una etapa poco evolucionada.

fito requiere sin embargo de condiciones que no son normalmente realizadas en las cuencas sedimentarias, ya que aparece a partir de zonas de biotita y de andalucita-estauroлита de metamorfismo.

El mecanismo de evolución del kerógeno queda representado en la figura 11.6 en la que la formación de petróleo y de gas es el resultado de un conjunto de reacciones paralelas y/o sucesivas que se desarrollan dentro del orden de las energías de ruptura creciente.

#### XI.7. METODOS ANALITICOS PARA ESTUDIAR LA MATERIA ORGANICA

La MOD es un constituyente esencial de todas las rocas sedimentarias. De acuerdo de Vassœvich et al (1967), el porcentaje en peso (Clarke) de carbono orgánico (C.org) es como sigue:

rocas arcillosas:	0.90%
rocas limolíticas:	0.45%
rocas arenosas:	0.20%
rocas carbonatadas:	0.20%

lo cual da un Clarke para el C. org. en el sector continental de la estratósfera de aproximadamente 0.58%.

Estas cantidades tan pequeñas de MOD en las rocas sedimentarias exigen para su estudio el mayor de los cuidados y las técnicas más precisas para permitir el conocimiento profundo y detallado de naturaleza.

El estudio de la MO de los sedimentos y rocas sedimentarias en los últimos 25 años ha recibido un impulso considerable gracias al espectacular desarrollo que han experimentado las técnicas de observación durante este período. Esta evolución ha ayudado a las Ciencias de la Tierra en general.

Disciplinas tales como la paleoecología, la sedimentología, la

## EVOLUCION TERMICA DE LA MATERIA ORGANICA EN LOS SEDIMENTOS

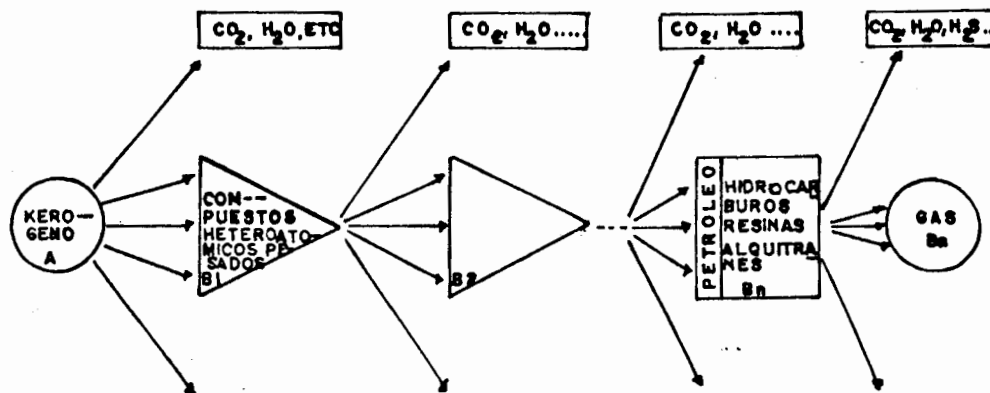


FIGURA 11.6. Esquema de degradación del kerógeno

petrografía, etc., frecuentemente requieren del estudio de la MOD. La investigación intensificada de los recursos naturales de energía: petróleo, gas natural y carbón, actualmente no se pueden imaginar sin tomar en cuenta las propiedades de la MOD. Los trabajos recientes sugieren que incluso en prospección minera, la MOD puede proporcionar una información preciosa (Jonathan, et al, 1976).

El estudio de la MOD se ocupa sobre todo de dos aspectos fundamentales:

1. Establecer la naturaleza de la materia viva a partir de la cual proviene la MOD de una muestra dada (organismos acuáticos tales como algas y plancton ; organismos aéreos tales como esporas, polen, vegetales superiores).
2. Determinar la magnitud de evolución diagenética y catagenética de la MOD.

Los métodos de estudio de la MOD pueden ser definidos en dos grandes grupos:

- a). Los métodos ópticos, heredados de la petrografía de los carbones y del análisis palinológico;
- b). Los métodos físico-químicos, cuya particularidad es su gran variedad.

Para poder aplicar los métodos mencionados es necesario llevar a cabo una fraccionación de la MOD empleando sus propiedades físico-químicas. En el protocolo analítico general, es costumbre dividirla primeramente en sus dos fracciones mayores: la materia orgánica soluble en solventes orgánicos neutros (bituminoides) y la materia orgánica insoluble (kerógeno). Al mismo tiempo la roca completa es estudiada por métodos petrográficos y calentada en corriente de gas inerte para la obtención de los compuestos

volátiles, que más adelante son estudiados por cromatografía en fase gaseosa.

En la tabla 11.2, se muestra el protocolo analítico para la MOD en las rocas sedimentarias, resultado de la unificación de las dos escuelas principales: la Francesa y la Soviética. El trabajo con las secuencias analíticas de cada una de estas escuelas, nos permite unificar los criterios, obteniendo de esta manera un pro tocolo que complementa ambas direcciones.

#### XI.8 DETERMINACION DEL GRADO DE EVOLUCION DE LA MATERIA ORGANICA

La materia orgánica presenta la propiedad de ser muy sensible a la acción de la temperatura y esto ocurre de una manera irrever sible. Las modificaciones que sufre tanto químicas como físicas se traducen sobre propiedades ópticas por una evolución de la reflectancia y la fluorescencia.

En la medida en que los fenómenos de diagénesis están ligados, entre otros, a la temperatura, las propiedades ópticas de la MOD en los sedimentos serán un medio de medir el estado evolutivo de ésta.

El aumento de reflectancia de los carbones con el estado de evolución o Rango es admitido actualmente como una de las mejores escalas de hullificación.

La curva promedio publicada en el Léxico Internacional de Petrografía del carbón (1963-1971) tiene un valor universal y se apli ca a las cuencas de todos los países. (figura 11.7).

Bien entendido, cada grupo de constituyentes no sigue la misma curva evolutiva (figura 11.8). Es la serie gelificada Huminita (lignito)-Vitrinita (hulla) que sirve de referencia, por ser la más común en las cuencas hulleras.

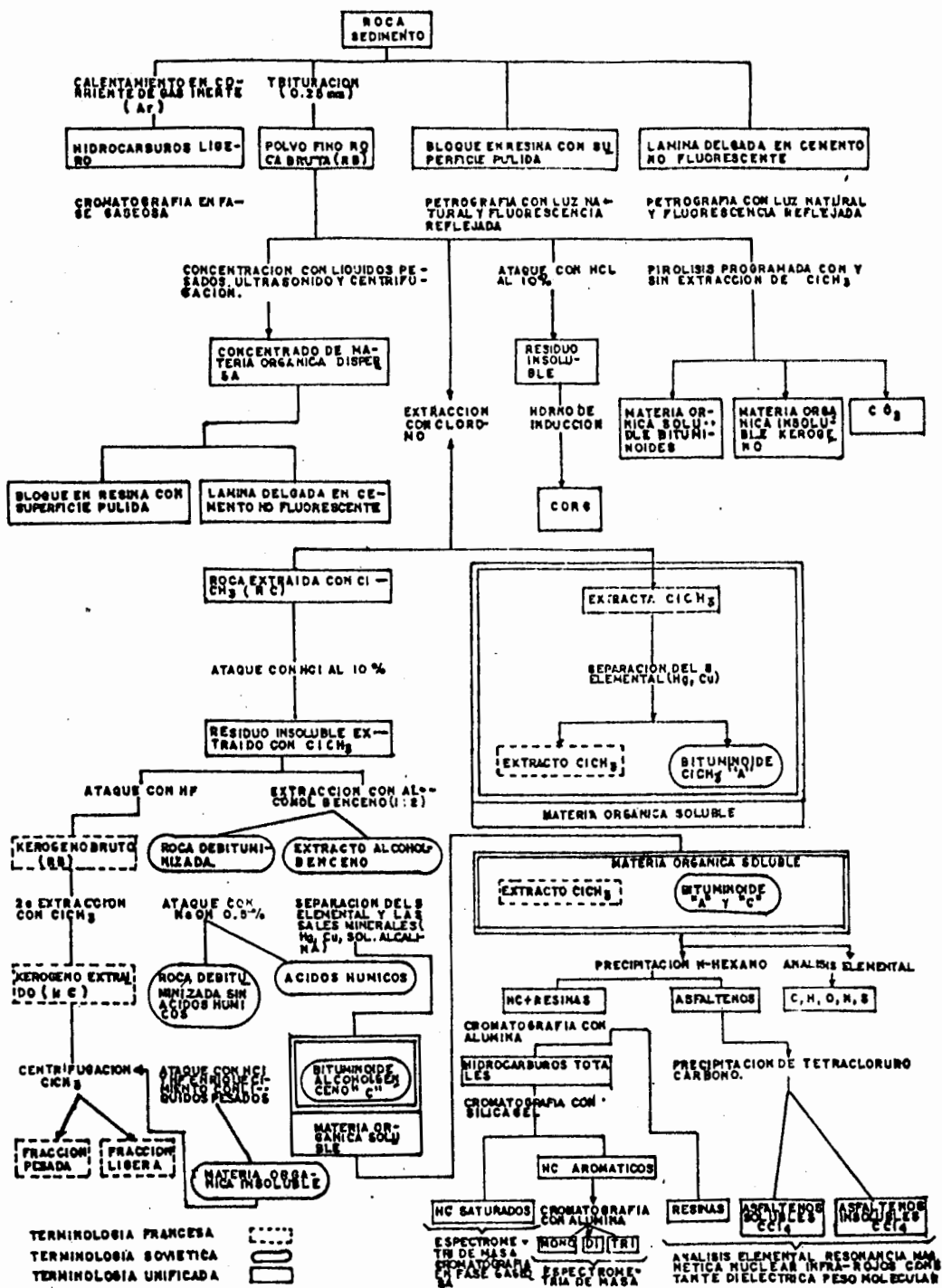


TABLA 11.2. Protocolo analítico para el estudio de la materia orgánica en rocas sedimentarias

ETAPAS DEL RANGO		RA. DE LA VITRINITA	CARACTERISTICAS IMPORTANTES MICROSCOPICAS	% DE LA VITRINITA	% MU DE VITRINITA	% H <sub>2</sub> O IN SITU	PODER CALORIFICO VITRINITA
LIGNITO	TURBA		Poros largos, materia vegetal original aun reconocible en detalle  Celuloso libre	60		75~	
	LIGNITO BLANDO		Sin celuloso libre Estructuras vegetales aun reconocibles (cavidades vegetales a veces vacias)	60			
	LIGNITO DURO	±0.3	Gelificación y compactación acentuada Estructuras reconocibles parcialmente	70	± 53	35	4 000 Kcal/Kg
HULLA	HULLA	±0.5	El color de la exinita es cada vez más claro	80	± 45	8-10~	7000 Kcal/Kg
	ANTRACITA	±2.5	La exinita no se puede distinguir de la vitrinita a la luz normal reflejada	90	30		8650 Kcal/Kg
	GRAFITO	11.0	Anisotropico en luz reflejada	100	0		

FIGURA 11.7. Nomenclatura internacional del carbón según su grado evolutivo y características ópticas.



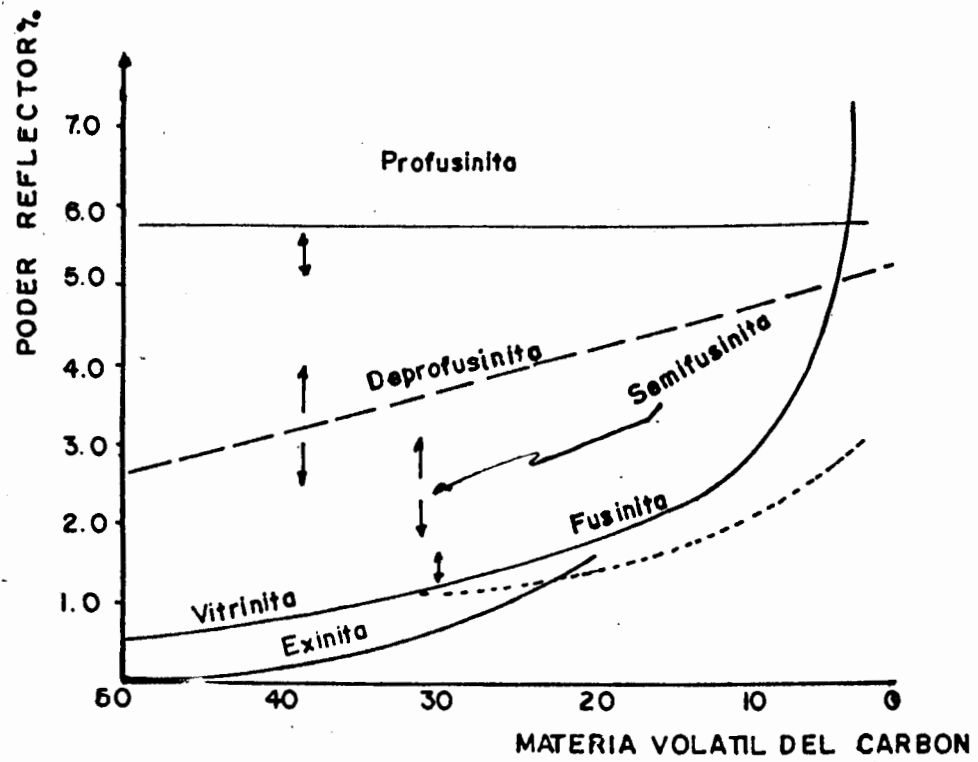


FIGURA 11.8. Evolución de la reflectancia de los minerales

El grupo de la Exinita evoluciona de una manera muy diferente y desaparece desgraciadamente por convergencia a la mitad de la evolución.

Este grupo es sin embargo muy interesante en la medida donde transgrede los límites continentales para dispersarse hasta el medio marino sin que las propiedades reflectométricas parezcan modificarse.

El grupo de la inertinita, netamente la fusinita, ha perdido por oxidación o combustión sus propiedades evolutivas, pero constituye un buen indicador de facies.

Si se considera no el conjunto de cuencas hulleras, sino la evolución sobre la vertical de una misma cuenca, por ejemplo la de Lorraine, se constata que se encuentran exactamente todos los estados. Evolución lenta y paralela de los grupos de la vitrino y la exinita, convergencia de las curvas hacia la reflectancia 1.6%, pérdida de las propiedades de fluorescencia y las posibilidades de maceración, aparición de la bireflectancia y de la anisotropía óptica, etc.

Recientemente se ha empezado a utilizar un nuevo método (pirólisis) para determinar la evolución de la materia orgánica tanto dispersa como concentrada.

La analogía entre la evolución de la materia orgánica durante el sepultamiento y la pirólisis en atmósfera no-oxidante ha sido ampliamente reconocida.

En ambos casos existe un proceso de carbonificación debido principalmente a la temperatura. Así, el efecto de una temperatura baja (20-200°C) para un período largo (millones de años) en la naturaleza, es logrado por una temperatura alta (300-600°C) producida en un período corto en el laboratorio.

El método consiste en la detección selectiva y en el análisis

cuantitativo de los compuestos oxigenados e hidrocarburos liberados por la materia orgánica calentada bajo temperatura programada y en atmósfera inerte.

La temperatura T max. corresponde al máximo desprendimiento de estos productos producidos por cracking del kerógeno durante la pirólisis. Esta temperatura dada en °C es característica del nivel de evolución de la materia orgánica, la cual diferencia tres zonas:

Zona inmadura: T max 435°C

Zona de aceite: T max entre 435 - 460°C

Zona de gas: T max 460°C

Estos mismos límites pueden ser establecidos por la reflectancia de la vitrinita quedando de la siguiente manera:

Zona inmadura 0.5% R.

Zona de aceite entre 0.5% - 1.35% R.

Zona de gas 1.35% R.

Una síntesis del rango del carbón y el potencial petrolero medido a partir de la reflectancia de la vitrinita y la T max. es mostrado en la tabla 11.3 incluyendo algunas referencias ópticas.

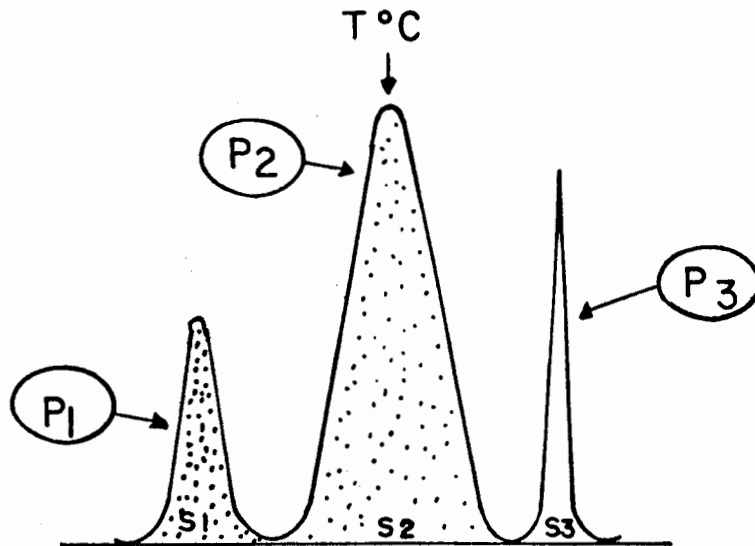
#### XI .9. PARAMETROS EMPLEADOS EN LA DETERMINACION DEL POTENCIAL GENERADOR

El potencial generador de hidrocarburos está en función primeramente del tipo de materia orgánica (composición original) contenida en la roca y, después, en el porcentaje de carbono orgánico (inciso XI.4).

Dentro de los métodos de estudio para determinar el potencial generador, se encuentra el de pirólisis (inciso XI.7) efectuado a

ESTADO		RANGO DEL CARBON		REFLEC	REFERENCIAS OPTICAS		POTENCIAL PETROLERO		T. Max °C	
DIAGENESES		TURBA		TANCIA %	TRANSPARENCIA	REFLECTANCIA	FLUORESCENCIA	CH <sub>4</sub>	BIOGENICO	
CATAGENESIS	EPIGENESIS	LIGNITO META MESO HIPO	CAFE POROSO	H <sub>2</sub> O 75	0.20	INCOLORO		AZUL-VERDE		435
			CAFE COMPACTO	35	AMARILLO CLARO	ATRINITA ↓ DENSINITA	VERDE-AMARILLO	ZONA INMADURA		
			NEGR0 BRILLANTE	25	AMARILLO		AMARILLO			
				12	AMARILLO ROJIZO	AMARILLO CAFE				
	MESOGENESIS	HULLA META MESO HIPO	PRINCIPIO FUSION FLUIDEZ		0.50	AMARILLO-CAFA	VITRINIZACION PRINCIPIO MITRINITA		EXUDADOS Y V. FLUORESCENTE	
			MAXIMO HINCHAMIENTO		1.00	CAFE		ESPORAS CAFES	0.60 " " K <sub>1</sub>	
			FLUIDEZ FIN DEL HINCHAMIENTO		1.50	OPACO LIMITE DE		CONVERGENCIA V-E	0.70 MIGRACION K <sub>2</sub> , K <sub>3</sub>	
	METAGENESIS	ANTRACITA META MESO HIPO	ELASTICIDAD	H <sub>2</sub> O U	2.00		MACERABILIDAD	FIN DE LA FLUORESCENCIA	0.80 PRODUCCION MAXIMA < K <sub>1</sub>	
			POLARIZACION	P	3.00				1.00 ZONA DE DESTRUCCION	
			PRINCIPIO GRAFITIZACION	U	5.00				1.35	
				8 a 10				CONDENSADOS MAS BASES HUMEDOS	460	
								GASES SECOS		
								METANO CATAGENICO		
METAMORFISMO	GRAFITO			15.00	AL MICRODUROMETRO		* K <sub>1</sub> , K <sub>2</sub> , K <sub>3</sub> TIPOS DE KEROGENO			

TABLA 11.3. Catagénesis de los carbones y potencial petrolero (Según Alpern, 1979).



$S_2$     ▾    INDICE DE HIDROGENO  
 $S_3$     ▾    INDICE DE OXIGENO  
 $\frac{S_1}{S_1+S_2}$     ▾    INDICE DE PRODUCCION

$P_1$     HIDROCARBUROS LIBRES

$P_2$     HIDROCARBUROS RESIDUALES

$P_3$      $CO_2$

FIGURA 11.9. Ejemplo esquemático del registro obtenido en el curso de la pirólisis de una roca bruta.

partir de 100 mg., de roca. La figura 11.9 muestra un ejemplo esquemático de los parámetros obtenidos, de donde se puede deducir la siguiente información:

1. El pico P1 corresponde a los hidrocarburos presentes en la roca, los cuales han sido volatizados a una temperatura inferior a 300°C. El área S1, da la cantidad de hidrocarburos libres (aceite + gas) contenidos en la roca, los cuales son expresados en mg HC por gramos de roca;
2. El pico P2 corresponde a los hidrocarburos producidos debido al cracking del kerógeno hasta 550°C. El área S2 proporciona el petróleo residual de la roca, expresado en mg HC por gramos de roca;
3. El pico P3 corresponde al CO<sub>2</sub> producido por pirólisis de la materia orgánica de la roca. El área S3 indica la cantidad de CO<sub>2</sub> expresada de mg por gramos de roca.
4. La relación entre la cantidad de hidrocarburos correspondientes a S1 y la cantidad total de compuestos hidrocarbonados que pueden ser producidos por el kerógeno lo cual puede ser expresado por la suma S1 + S2, es llamada índice de producción, es decir, índice de producción 
$$= \frac{S1}{S1 + S2}$$

## BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

1. ALPERN, Boris (1976) Fluorescence et réflectance de la matie  
re organique dispersée et évolution des sédiments.  
Bull. Centre Rech. Pau-SNPA
2. Lexique International de Pétrographie des charbons (1963,  
1971) C.N.R.S.
3. OBREGON ANDRIA, L.J. (1977) Introducción al estudio de la  
materia orgánica dispersa en las rocas sedimentarias arci -  
llocarbonatadas.  
UNAM Fac. Ingeniería, tesis profesional.
4. OBREGON, l., ARREDONDO, C. (1981) El análisis de la materia  
dispersa en las rocas sedimentarias.  
GEOMIMET No. 12 p.p. 44-48
5. OBREGON, L. ARREDONDO, C. (1981) Procedencia de la materia  
orgánica dispersa en los sedimentos y rocas sedimentarias.  
GEOMIMET No. 113 p.p. 79-86
6. OBREGON, L. (1982) Nuevo método para determinar el rango  
del carbón comparado con el poder reflector de la vitrinita.  
GEOMIMET No. 120 p.p. 19-29
7. TISSOT, B., ESPITALIE (1975) L'évolution thermique de la ma  
tiere organique desediments: Applications d'unes simulation  
mathématique.  
Revue de l' Institut Francaise du Pétrole Vol. XXX, No. 5.
8. TISSOT, B. (1977) La genese du pétrole  
La recherche, num. 77





## XII. LOS ISOTOPOS DEL CARBONO

POR ING. JORGE NIETO OBREGON

### XII.1. INTRODUCCION.

En este capítulo se tratan brevemente las principales características del elemento carbono y sus isótopos; y se describe la forma en que se encuentra distribuido en la naturaleza. Se pone especial énfasis en su comportamiento en los yacimientos minerales y problemas genéticos relacionados.

#### 1. Distribución en el Universo y la Tierra.

El carbono es uno de los elementos más abundantes en la naturaleza y es la base de la existencia de vida en la tierra. Es el elemento más importante en la Biósfera y ocurre también en la corteza y manto de la Tierra.

En términos de su distribución, sin embargo, podemos adelantar que las rocas carbonatadas sedimentarias contienen alrededor de 73 por ciento del total del carbono en la corteza terrestre. La mayoría del 27 por ciento restante está en forma de combustibles fósiles y carbono amorfo diseminado de rocas sedimentarias. La atmósfera, hidrósfera y biósfera contienen menos de 0.2 por ciento de la cantidad total de carbono en la corteza.

El carbono ocurre en forma reducida en compuestos orgánicos, y en carbón de piedra (o simplemente carbón). También ocurre en estado oxidado, como bióxido de carbono, iones de carbonato en soluciones acuosas, y como minerales de carbonatos. Además se encuentra como elemento nativo en forma de grafito y diamante.

## 2. Isótopos del carbono.

El carbono (de número atómico = 6) tiene 2 isótopos estables:  $^{12}\text{C}$  con una abundancia relativa de 98.89 por ciento y el  $^{13}\text{C}$  con una abundancia de 1.11 por ciento. En la naturaleza también ocurre el isótopo radioactivo  $^{14}\text{C}$  que se forma en la atmósfera superior por una reacción (n, p) del isótopo estable  $^{14}_7\text{N}$ .

## 3. Estándar de Referencia.

La composición isotópica del carbono se expresa en términos de la notación delta, usada para el oxígeno, hidrógeno, azufre, etc.... y que relaciona las abundancias de dos isótopos del mismo elemento, expresados como cocientes. El parámetro delta carbono trece se define como sigue:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_m - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{st}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{st}} \times 1000 \text{ (‰)}$$

donde m, se refiere al cociente de estos isótopos en la muestra y st se refiere al cociente en el estándar; el resultado se expresa como una fracción por millar (‰).

La referencia estándar internacional es gas de  $\text{CO}_2$  obteniendo por reacción de belemnites de la Formación Peedee con ácido fosfórico al 100%, y se conoce como el estándar PDB de la Universidad de Chicago (Belemnitella Americana, Peedee Formation, Cretaceous, South Carolina).

El carbono siempre se analiza como gas  $\text{CO}_2$  usando espectrómetros de masa equipados con doble colector (Craig, 1957). Las muestras de carbonatos se hacen reaccionar con ácido fosfórico al 100% a  $25^\circ\text{C}$ , mientras que los compuestos orgánicos se

oxidan a  $\text{CO}_2$  a temperatura de 900-1000°C.

La geología de isótopos del carbono, ha sido revisada anteriormente por Craig (1953), Rankama (1963), Schwarcs (1969), Degens (1969), Hoess (1973) y Junge et al, (1975).

## XII.2.FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO DEL CARBONO.

### 1. Procesos naturales del fraccionamiento isotópico.

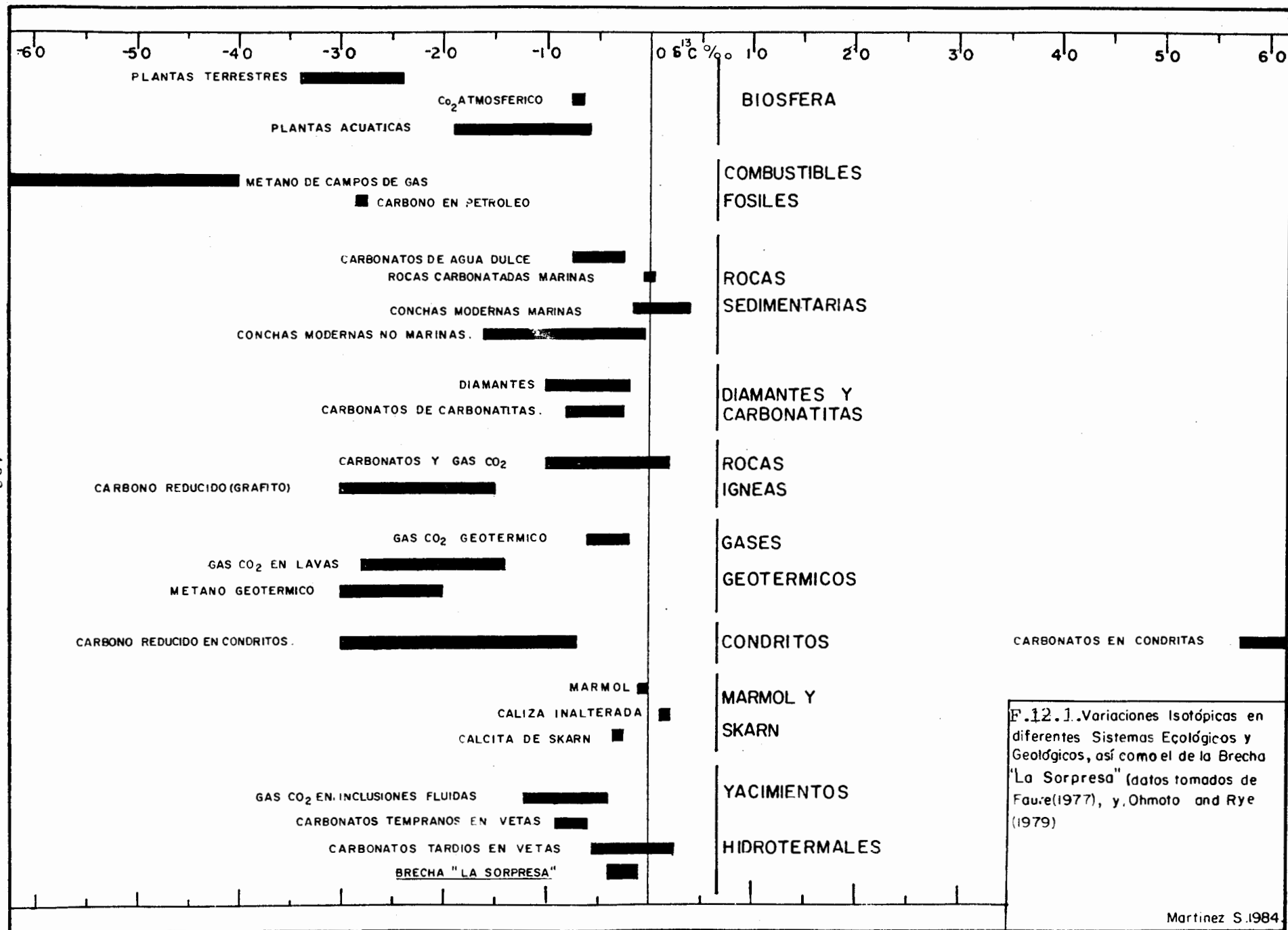
Los isótopos del carbono se fraccionan por una variedad de procesos naturales que incluyen la fotosíntesis y reacciones de intercambio isotópico entre diversos compuestos de carbono. Se mostrará más adelante que este fraccionamiento isotópico es importante también a muy altas temperaturas.

De manera general podemos decir que la fotosíntesis produce un enriquecimiento de  $^{12}\text{C}$  en compuestos orgánicos sintetizados biológicamente. Mientras que por otro lado, reacciones de intercambio isotópico entre gas  $\text{CO}_2$  y especies carbonatadas acuosas tienden a enriquecer los carbonatos en  $^{13}\text{C}$ . Como resultado, la abundancia isotópica de  $^{13}\text{C}$  en carbono terrestre varía alrededor de un 10 por ciento.

La variación de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  para diferentes sistemas ecológicos y ambientes geológicos se muestra en forma sintetizada en la Fig. 12.1. Nótese que un enriquecimiento en el isótopo  $^{13}\text{C}$  producirá valores más altos en  $\delta^{13}\text{C}$  mientras que un enriquecimiento en  $^{12}\text{C}$  corresponderá a un decremento en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$ .

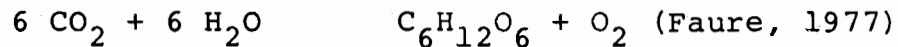
### 2. El Carbono en la Biósfera.

La fotosíntesis corresponde a un proceso complejo por medio del cual el bióxido de carbono atmosférico es incorporado a



F.12.1. Variaciones Isotópicas en diferentes Sistemas Ecológicos y Geológicos, así como el de la Brecha "La Sorpresa" (datos tomados de Faure (1977), y Ohmoto and Rye (1979))

las plantas verdes. Este proceso se puede representar por la ecuación.



Durante la fotosíntesis el carbono está fijo en el tejido de las plantas, se enriquece significativamente en  $^{12}\text{C}$ , en relación al bióxido de carbono atmosférico, cuyo valor es  $\delta^{13}\text{C} = -7\%$ .

Las plantas fotosintéticas se pueden subdividir en 2 grandes categorías, en base a sus valores de  $\delta^{13}\text{C}$  (Smith and Epstein, 1971). Las plantas terrestres tienen valores de  $\delta^{13}\text{C}$  que varían entre  $-24\%$  a  $-34\%$ , mientras que los de plantas acuáticas, de desiertos y salmueras pantanosas, y pastos tropicales varían entre  $-6\%$  a  $-19\%$ . Algas y Líquenes forman un grupo intermedio con valores  $\delta^{13}\text{C}$  de  $-12\%$ . Una discusión detallada de los procesos por los cuales ocurre el fraccionamiento isotópico en las plantas puede verse en Faure (1977).

### 3. El carbono en los combustibles fósiles.

La composición isotópica del carbono en el carbón es similar a la de las plantas modernas terrestres y aparentemente no varía significativamente con el incremento en el rango del carbón o su edad geológica.

El valor promedio de  $\delta^{13}\text{C}$  es de alrededor de  $-25\%$  en relación al estándar PDB.

Esta composición isotópica constante parece indicar que no ocurre un fraccionamiento isotópico apreciable durante la formación del carbón, y que las plantas de las cuales se formó tenían composiciones isotópicas similares a las de las

plantas modernas (Faure, 1971).

Los valores isotópicos del petróleo son también notablemente uniformes con valores promedios de  $\delta^{13}\text{C}$  alrededor de  $-28\%$ . En general el petróleo parece estar enriquecido en  $^{12}\text{C}$  un  $10\%$  en relación a las plantas acuáticas modernas.

Sabemos que los lípidos están enriquecidos en  $^{12}\text{C}$  en un  $8\%$  comparado con otros compuestos biogénicos, y ésta es la fracción más estable de todos los constituyentes de las plantas; es insoluble en agua y contiene hidrocarburos que se parecen a la composición del petróleo.

Por estas razones Silverman (1964) concluyó que el petróleo se deriva de la fracción de los lípidos mientras que el carbón se forma de la fracción celulosa de las plantas.

El carbono en el gas natural está aún más enriquecido en  $^{12}\text{C}$  que el petróleo con el cual casi siempre está asociado. Por ejemplo Colombo, et al. (1966), encontraron que los valores de  $\delta^{-13}\text{C}$  de campos de gas natural italianos variada entre límites de  $-40$  a  $-70\%$  relativos al PDB. (Figura 12.1).

El empleo de los combustibles fósiles ha incrementado significativamente el contenido de bióxido de carbono en la atmósfera hasta en un  $10$  por ciento entre el año  $1900$  a  $1972$ , según Farnen and Baxter (1977). Además ha causado un decremento significativo en el valor de  $\delta^{13}\text{C}$  atmosférico porque los combustibles fósiles están enriquecidos en  $^{12}\text{C}$ , en relación al  $\text{CO}_2$  atmosférico. Finalmente el contenido de  $^{14}\text{C}$  de la atmósfera ha sido disminuido porque los combustibles fósiles no contienen  $^{14}\text{C}$ ; a este fenómeno se le conoce como efecto Suess (Faure, 1971).

#### 4. El carbono en rocas sedimentarias.

Hiroshi Ohmoto y Robert Rye (1979), usando varias fuentes sobre el contenido de carbono en rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas, concluyen que el 93% del total del carbono en la corteza se fija en rocas sedimentarias y metamórficas, y sólo el 7% se encuentra en rocas ígneas. Menos del 0.01% del total del carbón se encuentra en la atmósfera. El carbón en rocas sedimentarias y metasedimentarias se encuentra en un 22% en forma reducida (carbono orgánico y grafito), y en un 78% en forma oxidada (carbonatos).

Además como ya se había mencionado, las rocas carbonatadas son prominentes en el contenido del carbono y, por lo tanto, es de particular importancia revisar brevemente el comportamiento isotópico en las calizas marinas y no marinas.

##### - El carbono en carbonatos marinos.

Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de rocas carbonatadas marinas del Cámbrico al Terciario son virtualmente constantes y muy cercanos a cero ‰. Keith and Weber (1964) encontraron un promedio de  $0.56 \pm 1.55\%$  para 321 muestras selectas de carbonatos marinos.

Sin embargo, algunos valores poco usuales, con valores bajos de  $\delta^{23}\text{C}$  (Figura 12.1) han sido reportados para varias localidades de carbonatos para los que se presume un enriquecimiento en  $^{12}\text{C}$  debido a la oxidación del metano (c.f. Faure, 1977).

##### - El carbono en carbonatos no marinos.

Los carbonatos de aguas dulces normalmente están enriquecidos en  $^{12}\text{C}$  en relación a los carbonatos marinos y con valo-

res más variables de  $\delta^{13}\text{C}$ . El enriquecimiento relativo en  $^{12}\text{C}$  y la mayor variabilidad de los valores  $\delta^{13}\text{C}$  es atribuible en gran medida a la presencia de gas  $\text{CO}_2$  derivado de la oxidación de fragmentos de plantas y suelos y por la respiración de las plantas. Finalmente, la composición isotópica del carbono en conchas de moluscos modernos marinos y no marinos es similar a la de las rocas carbonatadas (Fig. 12.1).

- El carbono en rocas sedimentarias Precámbricas.

El descubrimiento en la década de los sesentas de que las rocas Precámbricas contenían evidencia de vida en los océanos (Schopf, 1968), se basa en 3 líneas en evidencia:

- 1) reconocimiento de plantas microscópicas preservadas morfológicamente como algas y bacterias;
- 2) extracción de mezclas complejas que se cree fueron producto de la descomposición de materia biogénica, y
- 3) enriquecimiento significativo del carbón reducido en  $^{12}\text{C}$ , similar al encontrado en sedimentos modernos.

La composición isotópica del carbono reducido en rocas sedimentarias precámbricas está distribuida sobre un amplio rango de valores  $\delta^{13}\text{C}$  de -15 a -40‰. En consecuencia, el carbono reducido de estas rocas está enriquecido en  $^{12}\text{C}$  y por lo tanto puede ser de origen sedimentario.

El amplio rango de variación de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  puede ser resultado de la diagénesis y alteración termal progresiva. Ha sido notado anteriormente (Mikirdy and Powell, 1974 y Barker and Friedman, 1969) que los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  se vuelven menos negativos (implicando un enriquecimiento en  $^{13}\text{C}$ ) a medida que se incrementa el grado metamórfico.



fico. El enriquecimiento en  $^{13}\text{C}$  puede resultar de la formación de metano por rompimiento termal del kerógeno. Este proceso enriquece el metano en  $^{12}\text{C}$  y deja un residuo enriquecido en  $^{13}\text{C}$ . La fig. 12.2 muestra cómo el carbón reducido de las rocas sedimentarias Precámbricas y del Cámbrico Medio de Australia están progresivamente enriquecidas en  $^{13}\text{C}$  a medida que se incrementa el rango (decremento del cociente H/C) de la materia orgánica.

La composición isotópica del carbono oxidado (i.e. carbonatos) en rocas precámbricas es similar a la de los carbonatos modernos. Sin embargo, valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de  $+ 8.2 \pm 2.6\%$  (promedio) para dolomitas de la Formación Lomagundi de Rodesia (Schidlowski et al., 1975, 1976) parecen indicar que el enriquecimiento anómalo de estas rocas en  $^{13}\text{C}$  resultó de la remoción preferencial de  $^{12}\text{C}$  por materia orgánica en una cuenca cerrada (fig.12.1).

#### 5. El carbono en carbonatitas y diamantes.

Valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de carbonatitas y diamantes en Kimberlitas son similares y la mayor parte de las veces caen en un reducido rango de  $-5 \pm 2\%$ . Estos valores se pueden tomar como el  $\delta^{13}\text{C}$  del carbono en magmas formados por fusión parcial de las rocas del manto promedio (Ohmoto y Rye, 1979).

La composición isotópica  $\delta^{13}\text{C}$  de la mayoría de los carbonatos de carbonatitas varían de  $-2$  a  $-8\%$ . Deines and Gold (1973) dan los siguientes valores promedio para algunas carbonatitas.

Oka (Canada):  $-5.08 \pm 0.49\%$   
Leacher See (Alemania):  $-7.14 \pm 0.37\%$   
Kaisersthl (Alemania):  $-6.21 \pm 0.48\%$   
Chadobets (U.R.S.S.):  $-3.36 \pm 0.81\%$

La composición isotópica del carbono en diamantes parece ser variable dentro de un rango de  $-2$  a  $-10\%$ . Aparentemente, el

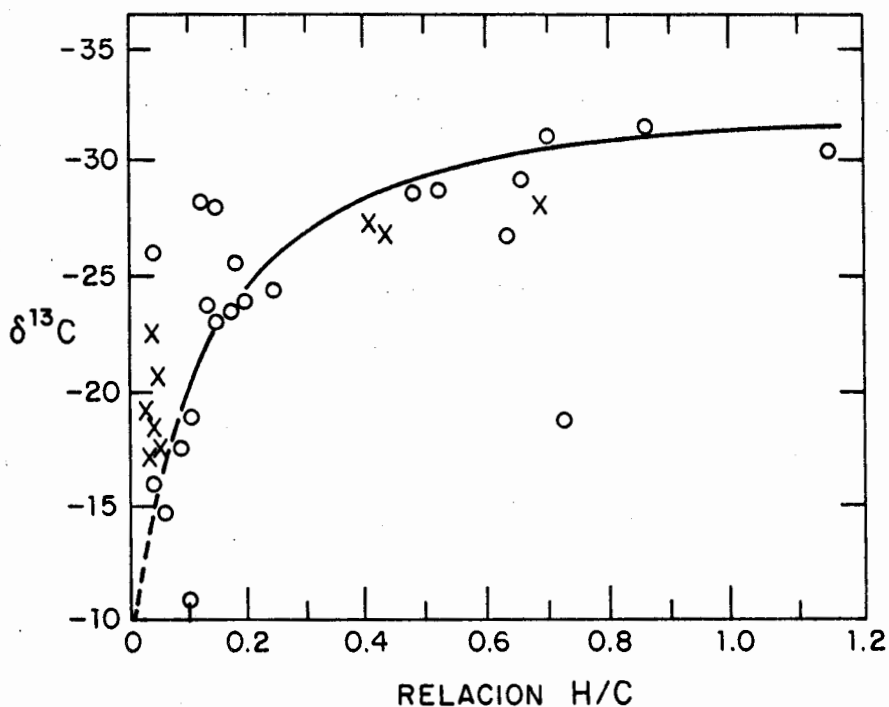


FIGURA 12.2. Relación entre el  $\delta^{13}C$  de carbono reducido presente en rocas sedimentarias del Precámbrico al Pérmico Medio, contra el rango de la fracción orgánica indicada por la relación H/C. Los círculos corresponden a muestras de Australia y las cruces a pedernales de Sudáfrica. Los datos sugieren que el carbono orgánico en rocas sedimentarias está enriquecido en carbono 13 por la formación y subsecuente pérdida de metano, el cual concentra al carbono 12.

fraccionamiento isotópico del carbono es posible aún a temperaturas de 1200°C.

#### 6. El carbono en rocas ígneas y gases volcánicos.

El carbono en rocas graníticas, máficas y ultramáficas muestra una distribución más amplia en valores  $\delta^{13}\text{C}$ , que las carbonatitas. Ohmoto y Rye (1979) reportan valores de +2 a -10‰ para carbonatos y de -15 a -30‰ para carbón reducido (figura 12.1).

##### - Carbono oxidado.

Dado que las concentraciones así como las composiciones isotópicas del carbono oxidado en rocas ígneas son muy variables y claramente exceden el rango de  $\delta^{13}\text{C}$  de las carbonatitas, Faure) concluye que los minerales de carbonatos no pueden ser principalmente de origen magmático.

Los valores  $\delta^{13}\text{C}$  de carbonatos y  $\text{CO}_2$  en rocas ígneas puede por lo tanto reflejar las composiciones de carbonatos en solución acuosa que pasaron a través de una roca dada, durante y después de su historia de cristalización.

##### - Carbono reducido.

Este en rocas ígneas tiene una composición isotópica más uniforme que el carbono oxidado y tiene valores de  $\delta^{13}\text{C}$  que traslapan a los del carbono biogénico. Es posible por lo tanto que el carbono reducido sea también de origen secundario, o incorporado al magma por asimilación de rocas sedimentarias portadoras del carbono biogénico (c.f. Nagy, 1970).

##### - Carbono en gases volcánicos.

Por otro lado los gases volcánicos de fumarolas y lavas contie

ne  $\text{CO}_2$  y pequeñas concentraciones de  $\text{CH}_4$  (1% del gas). La composición isotópica de estos gases muestran que el  $\text{CH}_4$  está significativamente enriquecido en  $^{12}\text{C}$  en relación al  $\text{CO}_2$ . Los valores  $\delta^{13}\text{C}$  de gas  $\text{CO}_2$  de áreas geotérmicas varía entre -2 a -6%. Mientras que el  $\text{CO}_2$  colectado de lavas en procesos de enfriamiento varía entre -14 a -28%.

En contraste, la mayoría del metano geotérmico varía entre valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de -20 a -30%, indicando que éstos pueden estar enriquecidos en  $^{13}\text{C}$  en relación al metano derivado de hidrocarburos de origen biogénico.

#### 7. Carbono en Condritas Carbonosas

Una composición isotópica muy diferente ha sido reportada para carbonatos en condritas carbonosas (Clayton, 1963). Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  fluctúan entre +58.6 a 64.4 en relación al estándar PDB. Este es el ejemplo más extremo de enriquecimiento en  $^{13}\text{C}$  de todo el registro isotópico de este elemento (figura 12.1).

Contrastando notablemente con estos valores, la composición isotópica  $\delta^{13}\text{C}$  del carbono reducido en las condritas carbonosas varía entre -7 a -30% reflejando un conspicuo empobrecimiento en  $^{13}\text{C}$ . (Belsky and Kaplan, 1970).

Experimentaciones físico-químicas realizadas independientemente (Lancet and Anders, 1970) demuestran que tales diferencias en composición isotópica pueden ocurrir durante la síntesis inorgánica de hidrocarburos, por reacción entre  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{HN}_3$  en presencia de un catalizador de níquel, hierro o magnetita.

#### 8. El Carbono en mármoles y grafito.

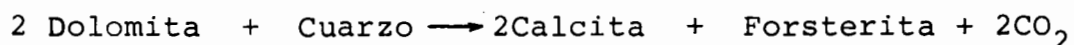
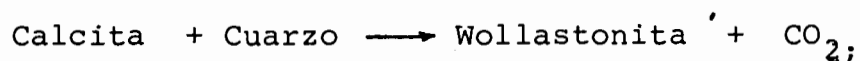
Cuando las rocas carbonatadas marinas son sujetas a un metamorfismo de contacto, la composición isotópica del carbono y la del oxígeno cambian. En general los valores  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  disminuyen cerca del contacto intrusivo.

Deines y Gold (1969) estudiaron la composición isotópica de la calcita en calizas arcillosas del Ordovísico Tardío en una aureola metamórfica de contacto causada por la intrusión del Plutón Mount Royal en Montreal, Quebec. Sus principales resultados se citan a continuación:

	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
Caliza inalterada	+ 1.13	+24.12
Mármol, aureola de contacto	- 0.58	+18.4
Calcita dentro del intrusivo	- 3.91	+11.06

Estos autores concluyeron que las composiciones isotópicas del carbono y el oxígeno habían sido alteradas a tal punto que la calcita metamórfica no puede distinguirse de la calcita ígnea.

Otros autores (Shieh y Taylor, 1969) han publicado valores similares para rocas en estos ambientes petrológicos (por ejemplo  $\delta^{13}\text{C} = -3.0\%$  para calcita de skarns) y atribuyen el decremento en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de carbonatos a reacciones de descarbonatización y estiman que el  $\text{CO}_2$  liberado por este proceso fue enriquecido en  $^{13}\text{C}$  en un 6%. Algunas reacciones de descarbonatización incluyen:



El grafito ocurre no sólo en rocas sedimentarias metamorfoseadas sino también en rocas ígneas. Análisis de grafitos en rocas sedimentarias arrojan valores de  $\delta^{13}\text{C}$  que son compatibles con un origen biogénico del carbono. Por otro lado, se han encontrado "grafitos pesados" con valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de -2 a -8‰ en meteoritos, rocas ultramáficas y skarns.

Es dudoso que estos grafitos hayan sido producidos de compuestos de carbono biogénicos. Hoefs (1973) sugiere un origen no biológico para tales grafitos a partir de la reducción de carbonatos y  $\text{CO}_2$  con hidrógeno molecular.

## 9. El carbono en yacimientos minerales

- El carbono en yacimientos hidrotermales.

El contenido de carbono en las menas hidrotermales está representado principalmente por carbonatos de calcio, magnesio, hierro y manganeso, y por el gas  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  en inclusiones fluidas y gaseosas, en minerales de mena y ganga.

Las fuentes principales de carbono en fluidos hidrotermales incluyen: calizas marinas ( $\delta^{13}\text{C} = 0$ ), fuentes corticales profundas o promedio ( $\delta^{13}\text{C} = -7\%$ ), y compuestos orgánicos de origen biogénico ( $\delta^{13}\text{C} = -25\%$ ).

Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  para el  $\text{CO}_2$  en inclusiones fluidas se encuentran entre  $-4$  y  $-12\%$  en relación al PDB. Asimismo, la mayoría de los carbonatos en vetas hidrotermales tienen valores entre  $-6$  y  $-9$  (Fig. 12.1).

El bajo contenido de  $\delta^{13}\text{C}$  en gas  $\text{CO}_2$  y carbonatos en yacimientos hidrotermales generalmente sugieren una fuente profunda para el carbono.

En la figura 12.3 se muestran algunos datos isotópicos del carbono de carbonatos y de  $\text{CO}_2$  en inclusiones fluidas de yacimientos hidrotermales (Ohmoto y Rye, 1979). En la mayoría de los depósitos mostrados se observa una tendencia a incrementar los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  para los carbonatos formados en las últimas etapas de la mineralización. Tal tendencia, que fue señalada por primera vez por Rye y Ohmoto (1974), puede ser producida por:

- 1) Decremento de la temperatura
- 2) Disminución de los cocientes  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  en los fluidos
- 3) Una contribución creciente de  $\text{CO}_2$  de otras fuentes.

En cada uno de los depósitos mostrados en la figura 12.3, las temperaturas de mineralización disminuyeron hacia los últimos estadios de la mineralización.

Sin embargo, Ohmoto y Rye (1979) argumentan que la disminución de temperatura por sí sola no puede ser la responsable de todo el incremento en  $\delta^{13}\text{C}$  de estos carbonatos. Pues, por ejemplo, en la Mina Providencia, Zacatecas, el cambio máximo de temperatura durante la mineralización de carbonatos fue de  $300^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$ . Una caída de  $100^\circ\text{C}$  en temperatura puede producir aproximadamente de 2 a 5% de incremento de  $\delta^{13}\text{C}$  de carbonatos.

- El carbono en yacimientos paleokársticos.

Estos yacimientos, popularizados en la literatura anglosajona como tipo "Mississippi Valley" son concentraciones de sulfuros de Pb y Zn, alojados por lo común en cavidades de disolución kárstica en calizas y se caracterizan por contener inclusiones fluidas con salinidades altas (15 a 25% de NaCl en peso), temperaturas de homogenización muy bajas ( $50-150^\circ\text{C}$ ) y contenido de compuestos orgánicos gaseosos ( $\text{CH}_4$ ).

En la figura 12.3 se observa el comportamiento isotópico del carbono en este tipo de yacimientos. Por ejemplo, en Pine Point, Canadá, las temperaturas durante la etapa de mineralización variaron entre  $100$  y  $25^\circ\text{C}$  (Fritz, 1969), y aunque se observa en general un incremento en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  para las últimas etapas de mineralización, la variación total en  $\delta^{13}\text{C}$  es mucho más grande, llegando inclusive a tener valores positivos.

## REFERENCIAS

1. Barker, F., and Friedman, I., 1969, Carbon Isotopes in Pelites of the Precambrian Uncompahgre formation, Needle Mountains, Colorado; *Geol. Soc. America, Bull.*, V. 80, p. 1403-1408.
2. Belsky, T., and Kaplan, I.R., 1970, Light hydrocarbon gases,  $^{13}\text{C}$  and origin of organic matter in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, V.34, p.257-278.
3. Casadevall, T., and Ohmoto, H., 1977, Sunnyside mine, Eureka mining district, San Juan County, Colorado: Geochemistry of gold and base metal ore formation in the volcanic environment; *Econ. Geol.*, V. 72, p. 1285-1320.
4. Clayton, R.N., 1963, Carbon isotope abundance in meteoritic carbonates. *Science*, V. 140, p. 192-193.
5. Colombo, U., Gazzarrini, F., Gonfiantini, R., Sironi, G., and Tongiorgi, E., 1966, Measurements of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotope ratios on Italian natural gases and their geochemical interpretation. In: *Advances in Organic Geochemistry*, pp. 279-292. Pergamon Press, Oxford.
6. Colorado-Lievano, D.S. 1981, Yacimientos Paleokarsticos, *Geomimet*, 3a. Epoca, No. 113, Sept. Octubre p.53-64.
7. Craig, H., 1953, The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim Acta*, V.3, p.53-92.
8. Craig, H., 1954, Geochemical implications of the isotopic composition of carbon in ancient rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, V. 6, p. 186.
9. Craig, H., 1957, Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide: *Geochim. Cosmochim. Acta.*, V.12, p. 133-149.
10. Degens, E.T., 1969, Biogeochemistry of stable isotopes. In: *Organic Geochemistry; Methods and Results*, p.304-329, G. Eglinton, and M.T.J. Murphy (eds.), Springer-Verlag, New York.
11. Deines, P., and Gold, D.P., 1969, The change in carbon and oxygen isotope composition during contact metamorphism of Trenton Limestone by the Mount Royal Pluton. *Geochim. Cosmochim. Acta*, V.33, p. 421-424.



12. Deines, P., and Gold, D.P., 1973. The isotopic composition of carbonatite and their bearing in the isotopic composition of deep-seated carbon. *Geochim. Cosmochim. Acta*, V.37. p.1709-1733.
13. Farmer, J.G., and Baxter, M.S., 1974, Atmospheric carbon dioxide levels as indicated by the stable isotopes, record in wood. *Nature*, V.247, p. 273-274.
14. Faure G., 1977, *Principles of Isotope Geology*, John Wiley, P. 464.
15. Fritz, P., 1969, The Oxygen and carbon isotopic composition of carbonates from the Pine Point lead-zinc ore deposits. *Econ. Geol.*, V.64, p. 733-742.
16. Hanh-Weinheimer, P., 1969, Die isotopische Verteilung von Kohlenstoff and Schwefel in Marmor und anderen Metamorphiten. *Geol. Rundschau*, V.55, p. 197-208 (In Faure, 1977).
17. Hoefs, J., 1973 (a), *Stable Isotope Geochemistry* Springer Verlag. New York, 140 p.,
18. Hoefs, J., 1973 (b), Ein Beitrag zur Isotopen-geochemie des Kohlenstoffs in magmatischen Gesteinen. *Contrib. Mineral. Petrology*, V.41, p. 277-300. (In Faure, 1977).
19. Junge, C., S-hidlowski, M., Eichmann, T., and Pietrec, H. 1975, Model calculations for the terrestrial carbon cycle: Carbon isotope geochemistry and evolution of photosynthetic oxygen *J. Geophys. Res.*, V.80, p. 4542-4552.
20. Keith, M.L., and Weber, J.N., 1964, Isotopic composition and environmental-classification of selected limestones and fossils. *Geochim. Acta*, V.28, p. 1787-1816.
21. Lancet, M.S., and Anders, E., 1970, Carbon isotope fractionation in the Fischer-Tropsch synthesis and in meteorites, *Science*, V.170, p. 980-982.
22. Landerqren, S., 1961, The content of  $^{13}\text{C}$  in the graphite bearing magnetite ores and associated carbonate rocks in the Norbera mining district, Central Sweden. *Geol. Foren. Stockholm Forth*, V.83, p. 151-156.

23. Mc Kyrdy, D.M., and Powell, T.G., 1974, Metamorphic alteration of carbon isotopic composition in ancient sedimentary organic matter: New evidence from Australia and South Africa. *Geol.*, V.2, p. 591-596.
24. Mc Limans, R.K., 1977, Geologic, fluid inclusions, and stable isotone studies of the Upper Mississippi Valley zinc-lead district southwest Wisconsin; Unpublished P.H.D. Thesis. The Pennsylvania State University (En Faure, 1977)
25. Nagy, B., 1970, Porosity and Permeability of the early Precambrian onver watch chert: Origin of the hydrocarbon content. *Geochim. Cosmochim. Acta*, V.34, p. 525-527.
26. Nieto Obregón, Jorge. (En prensa), Los yacimientos Mississippi Valley, En apuntes de Metalogenia, Facultad de Ingeniería.
27. Ohmoto, 1972, Systematics of sulfur and carbon isotones in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.*, V.67, p. 551-578.
28. Ohmoto, H., and Rye., 1979, Isotopes of sulfur and carbon. En Barnes, H.L. (ed.), 1979, *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd. Edition John Wiley and Sons, p. 509-567.
29. Rankama, K., 1963, *Progress in Isotone Geology*, Interscience, New York. 705 p.
30. Roedder, E., 1968, Temperature salinity and origin of the ore forming fluids at Pine Point, Northwest Territories, Canada, from fluid inclusion studies; *Econ. Geol.*, V.63, p. 439-450.
31. Rye, R.O., 1966, The carbon, hydrogen and oxygen isotonic composition of the hydrothermal fluids responsible for the lead-zinc deposits at Providencia, Zacatecas, México. *Econ. Geol.*, V.61, p. 1339-1427.
32. Rye, R.O., and Sawkins, F.J., 1974, Sulfur and carbon isotones studies on the Casapalca Ag-Pb-Zn-Cu deposit, central Andes, Peru; *Econ. Geol.*, V.69, p.181-205.
33. Schidlowski, M., Eichman, R., and Jung, C., 1975, Precambrian sedimentary carbonates: Carbon and oxygen isotope geochemistry and implications for terrestrial oxygen budget; *Precambrian Research*, V.2, p. 1-69.

34. Schidlowsky, M., Eichmann, R., Junge, C., 1976, Carbon isotope geochemistry of the Precambrian carbonate Province, Rhodesia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, V.40, p. 449-455.
35. Schopf, J.W., 1968, Microflora of the springs formation, Late Precambrian of central Australia, *J. Paleontology*, V. 42, p. 651-654.
36. Schwarcz, H.P., 1969, The stable isotopes of carbon. En *Hand book of Geochemistry*, Vol. II/1, K.H. Wedepohl, ed., Springer Verlag, New York.
37. Shieh, Y.N., and Taylor, H.P., 1969, Oxygen and carbon isotope studies of contact metamorphism of carbonate rocks, *J. Petrol.*, V.10, p.307-331.
38. Silverman, S.R., 1964, Investigations petroleum origin and evolution mechanisms of carbon isotope studies. En *Isotopic and Cosmic Chemistry*, pp. 92-102, H. Craig S.L. Miller, and J.G. Wasserburg, eds., North Holland, Amsterdam.
39. Smith, B.N., and Epstein, S., 1971, Two categories of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios for higher plants. *Plant Physiol.*, V.47, p. 380-384.
40. Stanton, R.L., 1972, *Ore Petrology*, Chapter  $^{16}\text{O}$  Ores of sedimentary affiliation, n. 541, Mc Graw Hill.



## XIII. GEOQUIMICA EN LA GEOTERMIA

Por: Ing. Raymundo Martínez Serrano

### XIII.1. INTRODUCCION

La aplicación de la geoquímica al estudio y desarrollo de fuentes de energía geotérmica ha sido uno de los objetivos de esta rama de la geología. A través del estudio químico de los fluidos termales es posible hacer estimaciones de temperatura del yacimiento, condiciones de ebullición y relaciones de mezclas de aguas que ocurren dentro de ellos.

Los métodos y técnicas geoquímicas que se utilizan para estimar la temperatura de un yacimiento geotérmico son de tipo empírico y se les conoce como geotermómetros. El estado actual del conocimiento en este campo permite ya proponer algunos modelos termodinámicos que explican las relaciones empíricas observadas; no obstante, la interpretación de los resultados así obtenidos requerirá de consideraciones particulares al campo estudiado, de tipo geológico e hidrológico.

Los geotermómetros pueden ser divididos en cuantitativos y cualitativos. Los cuantitativos requieren normalmente de análisis químicos rigurosos de las aguas termales de pozos o manantiales naturales; en cambio, los cualitativos pueden ser usados para concentraciones anómalas de ciertos elementos "indicadores" que se encuentran dispersos lejos de la fuente de calor.

### XIII.2. GEOTERMOMETROS CUALITATIVOS

Los geotermómetros cualitativos se basan en la distribución y concentración relativa de elementos volátiles en aguas y suelos, los cuales se pueden acumular arriba o en los alrededores de una fuente de calor somera. Sin embargo, también se han encontrado concentraciones anómalas similares, asociadas a estructuras favorables que permiten la circulación de volátiles en zonas metamórficas profundas.

La presencia o concentración anómala de un elemento o sustancia puede tener diversos significados. Por ejemplo, White y Tonani (1970) sugieren que el enriquecimiento de B,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{HCO}_3$ , Hg y  $\text{H}_2\text{S}$  (con un pH bajo del agua) en aguas subterráneas someras podría resultar de la ebullición a profundidad. Mahon (1970) observó que las relaciones altas de  $\text{Cl}/\text{F}$  y  $\text{Cl}/\text{SO}_4$  en líquidos de aguas geotermales indican generalmente altas temperaturas dentro del sistema. Así, si se tienen variaciones de  $\text{CO}_2/\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  en fumarolas podrían ser indicadores de cercanía a aguas calientes de origen profundo. El contenido de hidrógeno en aguas termales es considerado por Sigvaldson y Cuéllar (1970) como un indicador de altas temperaturas en el subsuelo. Gould (1935) y Dall'Aglio, et al. (1966) definieron un halo de mercurio formado alrededor de los yacimientos geotérmicos. Este método puede ser rápido y altamente sensitivo para detectar yacimientos geotérmicos activos o yacimientos fósiles (yacimientos hidrotermales) que no afloran en superficie (Fournier, 1977). Las concentraciones altas anómalas de elementos volátiles como el litio son utilizadas para detectar zonas de alta temperatura bajo la superficie, aunque deben tenerse ciertas precauciones ya que muchas veces la abundancia de un elemento se debe a factores distintos de la temperatura.

### XIII.3. GEOTERMOMETROS CUANTITATIVOS

Para suponer que la composición química de aguas termales se reaciona con la temperatura del yacimiento, White (1970) y Fournier (1970) han sugerido las siguientes consideraciones:

1. Existen reacciones dependientes de la temperatura que involucran a minerales de la roca encajonante y al fluido caliente, las cuales fijan la cantidad del elemento indicador.
2. Existe un adecuado aporte de todos los reactantes.
3. Existe equilibrio en el reservorio o acuífero con respecto a la reacción del indicador específico.

4. No hay re-equilibrio posterior del indicador cuando éste abandona el reservorio.

5. No hay mezcla de diferentes aguas en su camino a la superficie. En caso contrario se deberá evaluar tal mezcla si es posible.

El equilibrio de la reacción en el reservorio depende de diferentes factores tales como la cinética de la reacción particular, la temperatura, la reactividad de la roca encajonante, la concentración del elemento indicador en el agua y el tiempo de residencia de esta última a una cierta temperatura.

El re-equilibrio del agua después de abandonar el reservorio y fluir hacia la superficie depende de factores como: la velocidad del flujo, la trayectoria de ascenso, el tipo y reactividad de la roca encajonante atravesada, la temperatura inicial del reservorio y la cinética de varias reacciones, las que pueden ocurrir a diferentes velocidades, provocando que la temperatura final de equilibrio pudiera ser diferente para distintos geotermómetros.

#### XIII.4. GEOTERMOMETROS DE SILICE

Bodvarsson (1960) fue uno de los primeros en proponer un geotermómetro empírico cualitativo de sílice basándose en análisis químicos de aguas termales de manantiales de Islandia. Poco tiempo después, Morey, et al. (1962) experimentaron con la solubilidad del cuarzo a presión de vapor, definiendo las bases teóricas para la formulación de un geotermómetro cuantitativo (Fig. 13.1, curva A) (Fournier y Rowe, 1966).

Mahon (op. cit.) demostró que las concentraciones de sílice en aguas geotérmicas están controladas por la solubilidad del cuarzo, la cual es función de la temperatura.

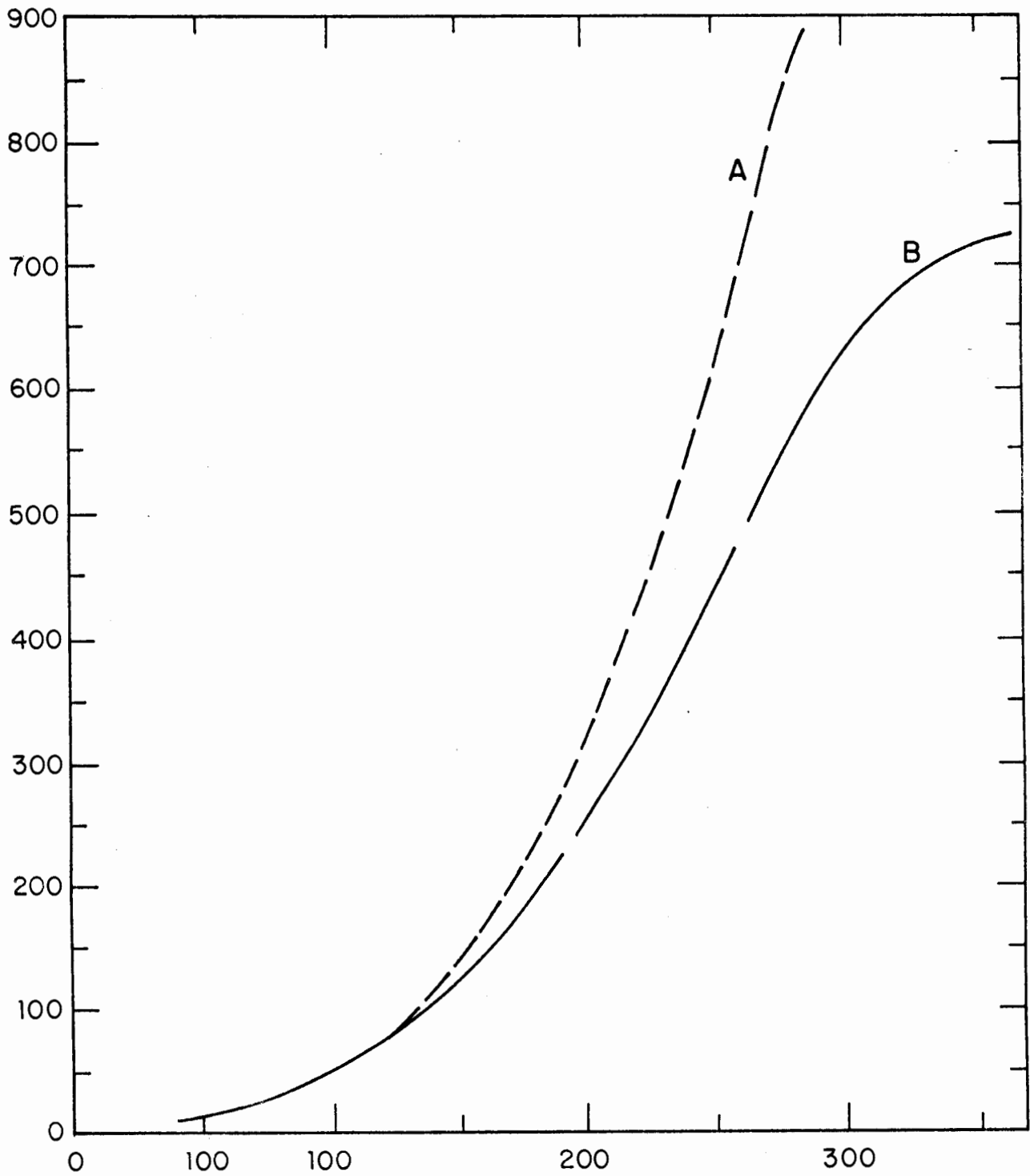


FIGURA 13.1. Gráfica de disolución de sílice contra entalpía para determinar la temperatura del componente caliente mezclado con agua fría. Explicación en el texto.



El geotermómetro de sílice permite determinaciones precisas de la temperatura del reservorio a partir de muestras de pozos; sin embargo, su uso en manantiales naturales se dificulta ya que puede ocurrir la precipitación de sílice antes de que el líquido llegue a superficie, registrándose temperaturas erróneas (Fouernier y Truesdell, 1970).

Los siguientes factores deberán ser considerados cuando se utilice el geotermómetro de sílice:

1. La ecuación y el intervalo de temperaturas: la ecuación comúnmente usada para describir la solubilidad del cuarzo a presión de vapor en fluidos hidrotermales y enfriados conductivamente es:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 1309 / (5.19 - \log C) - 273.15, \quad (13.1)$$

donde C = concentración de sílice en mg/l o ppm. El error es de  $\pm 12^{\circ}\text{C}$  en el intervalo de  $0^{\circ}$  -  $250^{\circ}\text{C}$ ; el mejor rango de uso es  $150$  -  $225^{\circ}\text{C}$ . Arriba de  $250^{\circ}\text{C}$  la ecuación se aparta drásticamente de los resultados experimentales.

2. Efectos de separación de vapor: como las aguas termales se encuentran en ebullición, existe separación de vapor del fluido original, ocasionando incremento en la concentración del sílice. Es necesario entonces, hacer una corrección, de acuerdo a la cantidad de vapor perdida (Fig. 13.1, curvas A y B).

3. Precipitación de sílice antes del muestreo: cuando un fluido sale del reservorio con una temperatura mayor a  $225$ - $250^{\circ}\text{C}$  y fluye a la superficie con un enfriamiento relativamente lento, el cuarzo no precipita durante el viaje ascendente de la solución; pero cuando se tienen temperaturas mayores a  $250^{\circ}\text{C}$ , algo de cuarzo precipita a profundidad, variando la composición original y modificando la temperatura obtenida.

4. Precipitación de sílice después del muestreo: a temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ), la solubilidad del sílice amorfo es de  $115$  mg/Kg; este mismo valor lo alcanza el cuarzo pero a una temperatura de  $145^{\circ}\text{C}$ . Por tanto, si un fluido asciende con una

temperatura mayor a 145°C puede estar saturado en sílice amorfo el cual precipitará cuando disminuya la temperatura. Es decir, todo exceso mayor a 115 mg/Kg de sílice amorfo precipitará cuando la temperatura alcance los 25°C, hecho que ocurre después de efectuarse el muestreo. La solución práctica para este problema es la de diluir una cantidad conocida de la muestra recién tomada a fin de disminuir la concentración del sílice.

5. Control del sílice acuoso por otros sólidos de cuarzo: el cuarzo es la forma polimórfica más estable y menos soluble de sílice dentro de las condiciones de presión y temperatura comunes en los sistemas geotermales; pero por razones cinéticas otras formas de sílice pueden formarse y persistir metaestablemente dentro del campo de estabilidad del cuarzo. En la figura 13.2. se presentan las solubilidades de varias fases de sílice en agua a presión de vapor, cuyas ecuaciones se muestran a continuación (Fournier, 1973):

$$\text{Calcedonia: } T(^{\circ}\text{C}) = 1032/4.69 - \log C) - 273.15 \quad (13.2)$$

$$\text{Cristobalita } T(^{\circ}\text{C}) = 1000/(4.78 - \log C) - 273.15 \quad (13.3)$$

$$\text{Cristobalita } T(^{\circ}\text{C}) = 781/(4.51 - \log C) - 273.15 \quad (13.4)$$

$$\text{Sílice amorfo } T(^{\circ}\text{C}) = 731/(4.52 - \log C) - 273.15 \quad (13.5)$$

(Todas estas ecuaciones son válidas para el intervalo 0-250°C)

En algunas aguas termales con temperaturas mayores o menores a 150°C el cuarzo parece controlar la concentración de sílice disuelto; sin embargo, bajo ciertas condiciones, cualquiera de las otras especies pueden controlar al sílice disuelto.

6. Efecto del pH: se ha observado que un incremento en la alcalinidad aumenta la solubilidad del cuarzo hasta en un 10% en comparación a fluidos neutros (pH = 7) (Fig. 13.3).

7. Dilución subterránea de aguas termales con aguas frías: existen evidencias de que las aguas termales ascendentes su diluyen con aguas frías subterráneas y, en consecuencia, un nuevo equi-

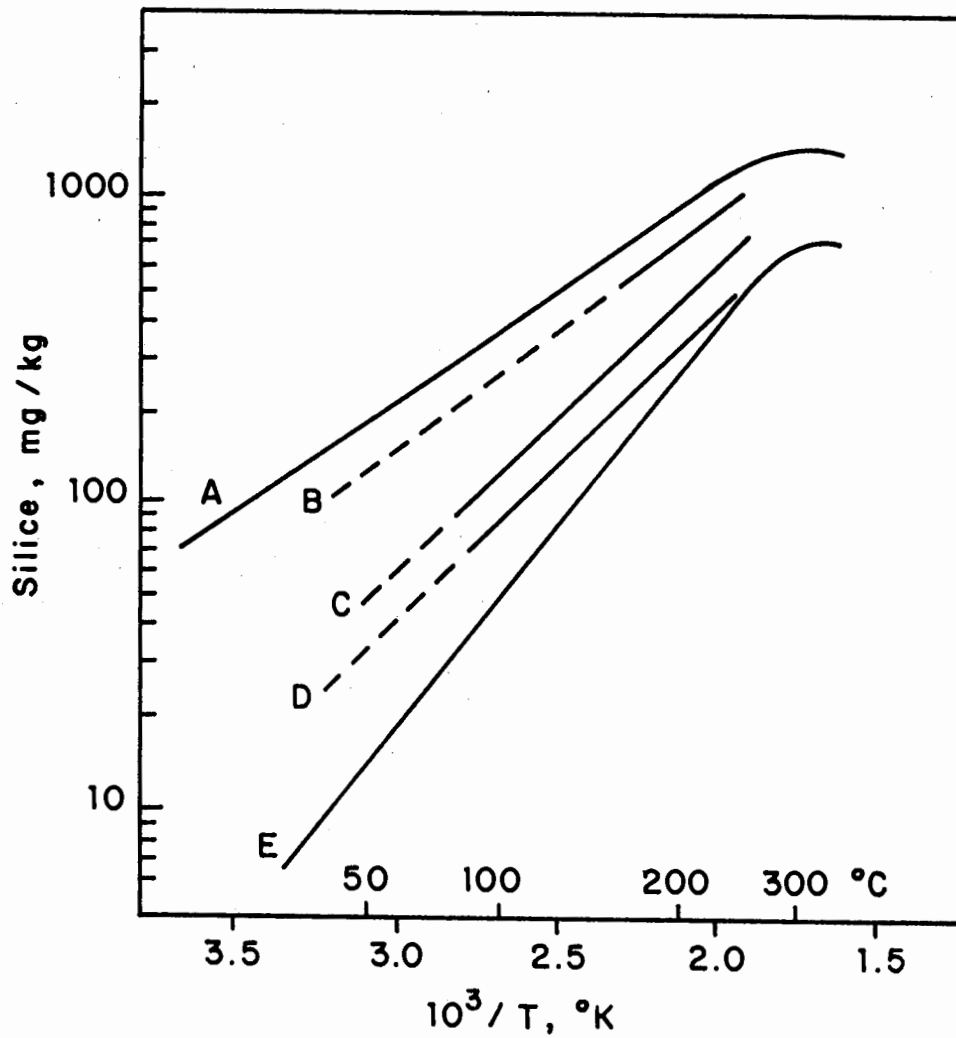


FIGURA 13.2. Solubilidad de varias fases de sílice en agua a la presión de vapor de la solución. A = sílice amorfo, B = cristobalita beta, C = cristobalita alfa, D = calcedonia, E = cuarzo. (Tomado de Fourier, 1973).

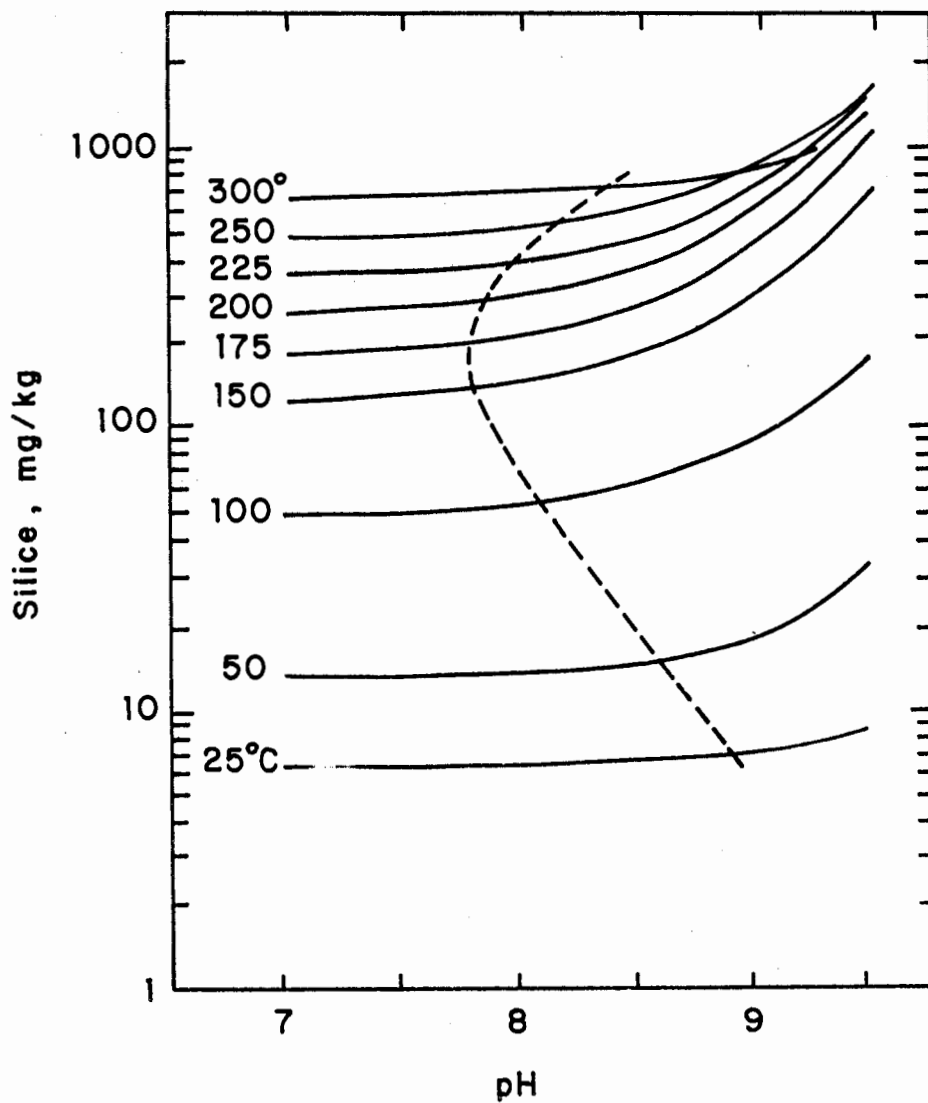


FIGURA 13.3. Efecto calculado del pH sobre la solubilidad del cuarzo a varias temperaturas de 25° a 350°C, usando datos experimentales de Seward (1974). La línea punteada representa el pH requerido para diferentes temperaturas para alcanzar una disolución aproximada de 10% de cuarzo.

librio químico agua-roca, después de la mezcla, puede o no ser alcanzado; por lo tanto, el geotermómetro registrará la última temperatura de equilibrio que no corresponderá a la del reservorio original.

### XIII.5. GEOTERMOMETROS SODIO-POTASIO

Algunos investigadores como White (1965), Ellis (1970), Mahon (1970) y Fournier y Truesdell (1970) notaron las variaciones que ocurren en aguas geotermales naturales como función de la temperatura. Además, se ha comprobado que arriba de 175°C la relación sodio/potasio de aguas naturales está controlada por el equilibrio albita-feldespató potásico.

Los primeros en experimentar la relación Na/K en fluidos geotermales fueron Orville (1963) y Hemley (1967) por medio de la reacción:



La constante de equilibrio de esta reacción se obtiene por:

$$K_e = \frac{\text{Feldespató K} \quad Na^+}{\text{Feldespató Na} \quad K^+}, \quad (13.7)$$

donde los paréntesis cuadrados denotan las actividades de las especies inscritas, y la constante  $K_e$  es función de la temperatura.

En la figura 13.4 se presentan los resultados experimentales de Orville (op. cit.) y Hemley (op. cit.) en comparación con los resultados empíricos de White (1965), Ellis y Mahon (1967) y Ellis (1970). Se observan fuertes discrepancias entre ellos, debidas posiblemente a variaciones en las condiciones experimentales (sobre todo la presión) o a la utilización de valores erróneos de los coeficientes de actividad.

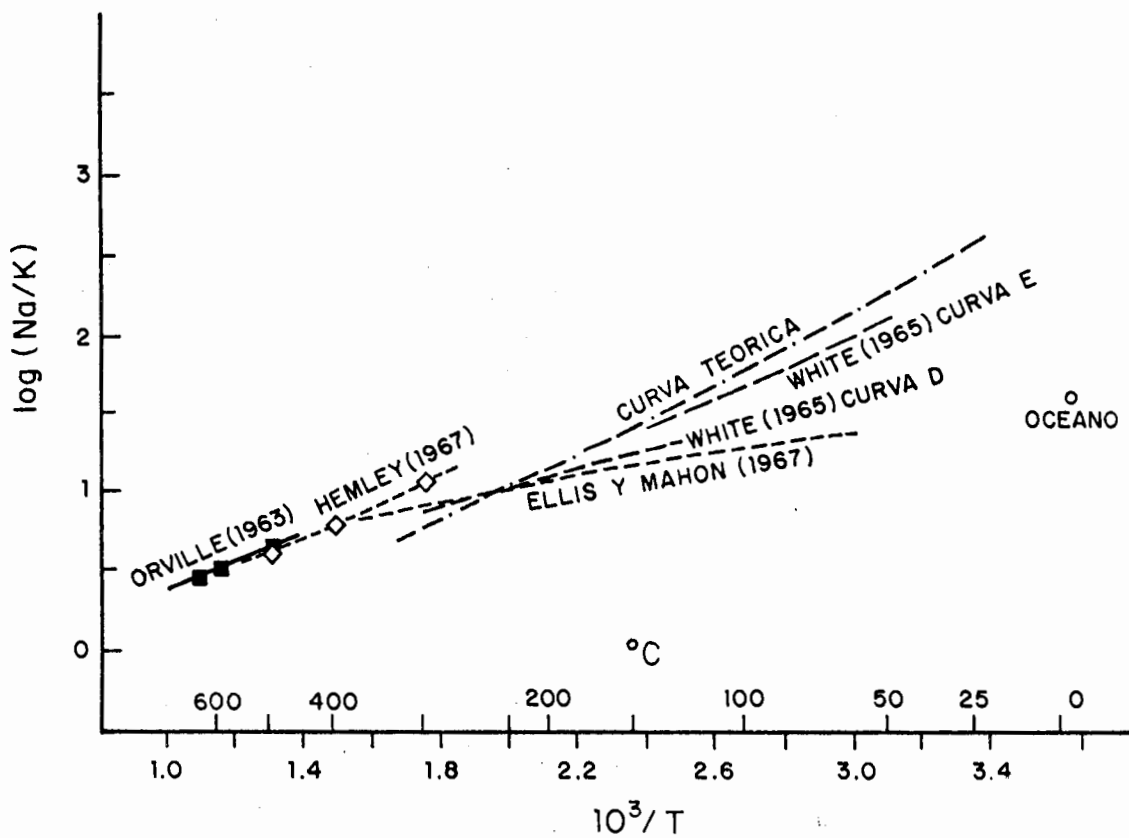


FIGURA 13.4. Curvas experimentales y empíricas que presentan la variación de la relación Na/K como una función de la temperatura absoluta recíproca ( $10^3/T$ ).

En la figura 13.5 se presentan los valores de la relación Na/K en mg/Kg para diferentes yacimientos geotermales contra sus temperaturas medidas en el reservorio por otros métodos. Las curvas C y D representan las variaciones teóricas aproximadas de los porcentajes de actividad  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  en soluciones equilibradas con feldespatos alcalinos (curva C + albita baja - microclina y curva D = albita alta - sanidino). Observe que arriba de  $100^\circ\text{C}$  las aguas de algunos pozos caen entre las curvas C y CD, mientras que abajo de esta temperatura los puntos se ubican bajo la curva C, indicando que la relación de disolución  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  generalmente no se encuentra controlada por el intercambio de cationes de los feldespatos alcalinos a baja temperatura. La línea A es una curva ajustada por mínimos cuadrados de los datos de aguas de pozos para temperaturas mayores de  $80^\circ\text{C}$  ya que el método Na/K no da buenos resultados a bajas temperaturas. La ecuación que representa esta curva es:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 1217/(\log (\text{Na}/\text{K}) + 1.483) - 273.15 , \quad (13.8)$$

la cual es válida para temperaturas mayores a  $150^\circ\text{C}$  y fue propuesta por Fournier (1981).

Por su parte, Truesdell (1976) recomienda utilizar una curva combinada (White, 1965; Ellis, 1970) la cual se representa en la figura 13.6 con la letra B, cuya ecuación es:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 855.6/(\log (\text{Na}/\text{k}) + 0.8573) - 273.15, \quad (13.9)$$

válida para temperaturas mayores a  $150^\circ\text{C}$ .

En esta figura puede apreciarse que a temperaturas cercanas a  $270^\circ\text{C}$  no existen diferencias notables entre las curvas A y B; en cambio, entre  $125$  y  $200^\circ\text{C}$  la curva B se aparta drásticamente de los datos graficados, por lo cual la curva A es la más utilizada.

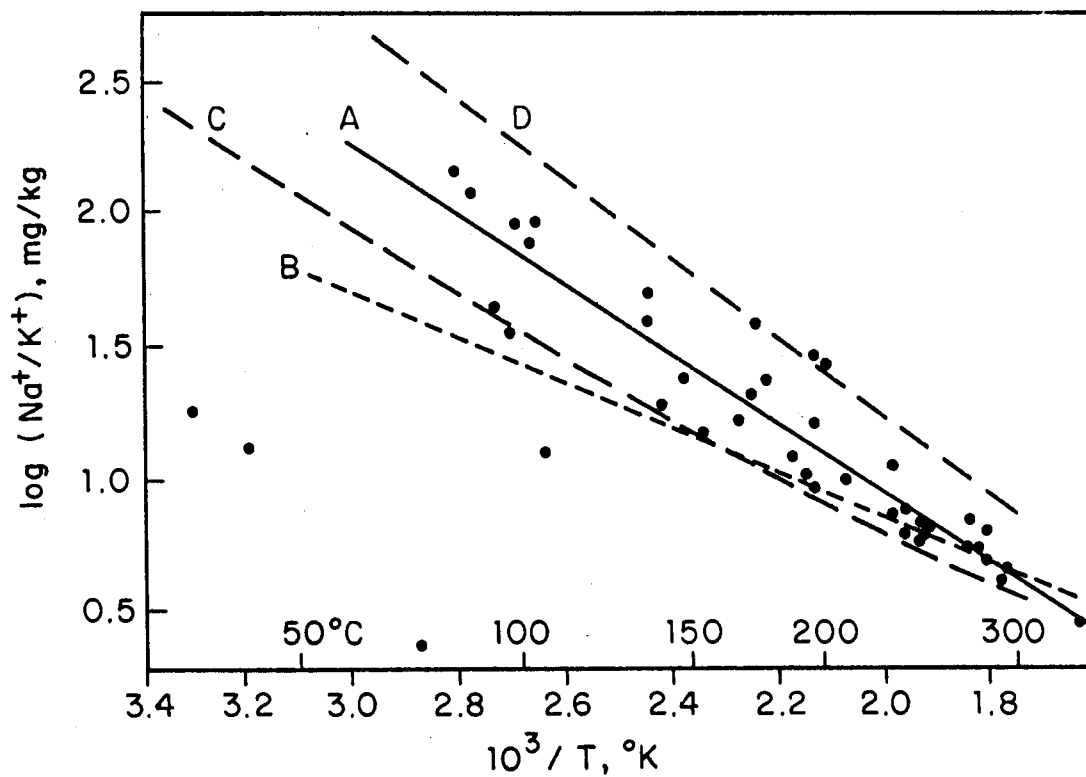
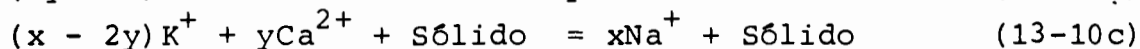
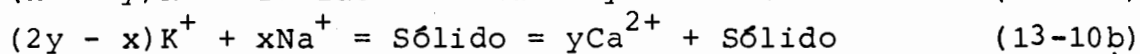
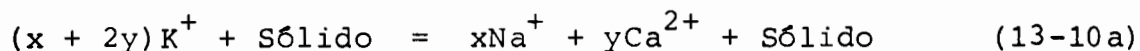


FIGURA 13.5. Relación Na/K de aguas naturales así como sus temperaturas medidas en el pozo. Curva A. línea ajustada por mínimos cuadrados a los datos reales. Curva B, combinación de Truesdell (1976), White (1965) y Ellis (1970). Curvas C y D, localización aproximada de las líneas albíta baja - microclina y albíta alta - sanidino, respectivamente. (Tomada de Fourier, 1979).



### XIII.6. GEOTERMOMETRO SODIO-POTASIO-CALCIO

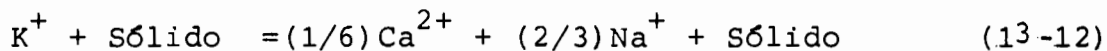
El geotermómetro Na-K-Ca fue desarrollado por Fournier y Truesdell (1973) para corregir las temperaturas anómalas obtenidas por el geotermómetro Na/K en aguas ricas en calcio. Estos autores supusieron que las relaciones acuosas de Na-K-Ca pueden explicarse en términos de reacciones de silicatos y que la concentración del calcio está controlada por la solubilidad de la calcita. De las múltiples reacciones en que participan los cationes mencionados, la mayoría se limita a las siguientes configuraciones:



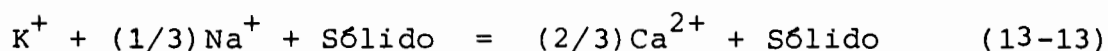
Para facilitar la comparación entre las ecuaciones anteriores se pueden representar en términos de un ion sencillo de potasio, participante en la reacción total, con una constante de equilibrio  $K^*$  generalizada para las tres ecuaciones anteriores:

$$\log K^* = \log (Na/K) = \log (Ca/Na) \quad (13-11)$$

en donde  $\beta$  depende de la estequiometría de la reacción. Para un valor de  $\beta = 1/3$ , estimado por aproximaciones gráficas, la reacción neta es:



Para un valor de  $\beta = 4/3$ , la reacción neta es:



En la figura 13.6 se representan las dos curvas  $\beta = 1/3$  y  $\beta = 4/3$ , las cuales combinadas pueden servir como referencia para geotermometría de muchas aguas. Estas curvas también pueden ser usadas para estimar la temperatura de equilibrio entre el agua y la roca (Fournier y Truesdell, 1973).

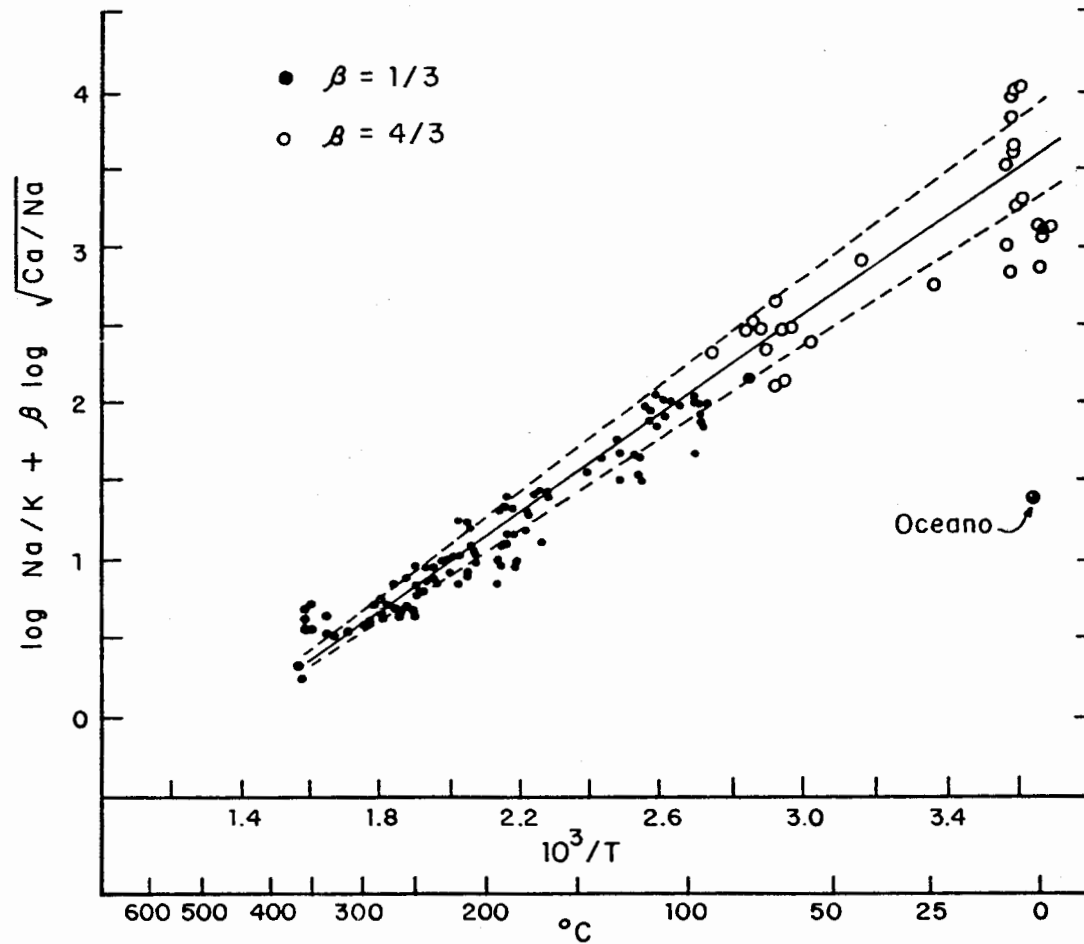


FIGURA 13.6. Geotermómetro Na-K-Ca propuesto por Fournier (curva media). Las curvas punteadas presentan las variaciones de  $\pm 15^{\circ}\text{C}$ . (Tomado de Fournier y Truesdell, 1973).

Los cambios en las concentraciones debidas a ebullición y mezclas con agua fría diluida pueden afectar al geotermómetro de Na-K-Ca. La consecuencia principal de la ebullición es la pérdida de  $\text{CO}_2$  ocasionando la precipitación de  $\text{CaCO}_3$  y con esto la pérdida de  $\text{Ca}^{2+}$ , produciéndose, finalmente, temperaturas anómalas.

Fournier y Potter (1979) detectaron que el geotermómetro de Na-K-Ca da resultados anómalos altos cuando se aplica a aguas ricas en magnesio. La figura 13.7 presenta las correcciones de temperaturas que deben ser sustraídas de las temperaturas calculadas por el método de Na-K-Ca y que contienen magnesio.

La corrección de las temperaturas también puede ser calculada empleando las siguientes ecuaciones:

- Para R entre 5 y 50

$$T_{\text{Mg}} = 10.66 - 4.7415R + 325.87 (\log R)^2 - 1.032 \times 10^5 (\log R)^2 / T - \dots \\ 1.968 \times 10^7 (\log R)^2 / T^2 + 1.605 \times 10^7 (\log R)^3 / T^2 \quad (13-15)$$

- Para R menor a 5

$$T_{\text{Mg}} = -1.03 + 59.971 \log R + 145.05 (\log R)^2 - 36711 (\log R)^2 / T - \dots \\ 1.67 \times 10^7 (\log R) / T^2 \quad (13-16)$$

donde:  $R = (\text{Mg} / (\text{Ma} + \text{Ca} + \text{K})) \times 100$ , donde los iones están expresados en equivalentes.

$T_{\text{Mg}}$  = corrección de la temperatura en grados centígrados que debe ser restada de la temperatura calculada por Na-K-Ca; y,

T = temperatura calculada por Na-K-Ca (en °K)

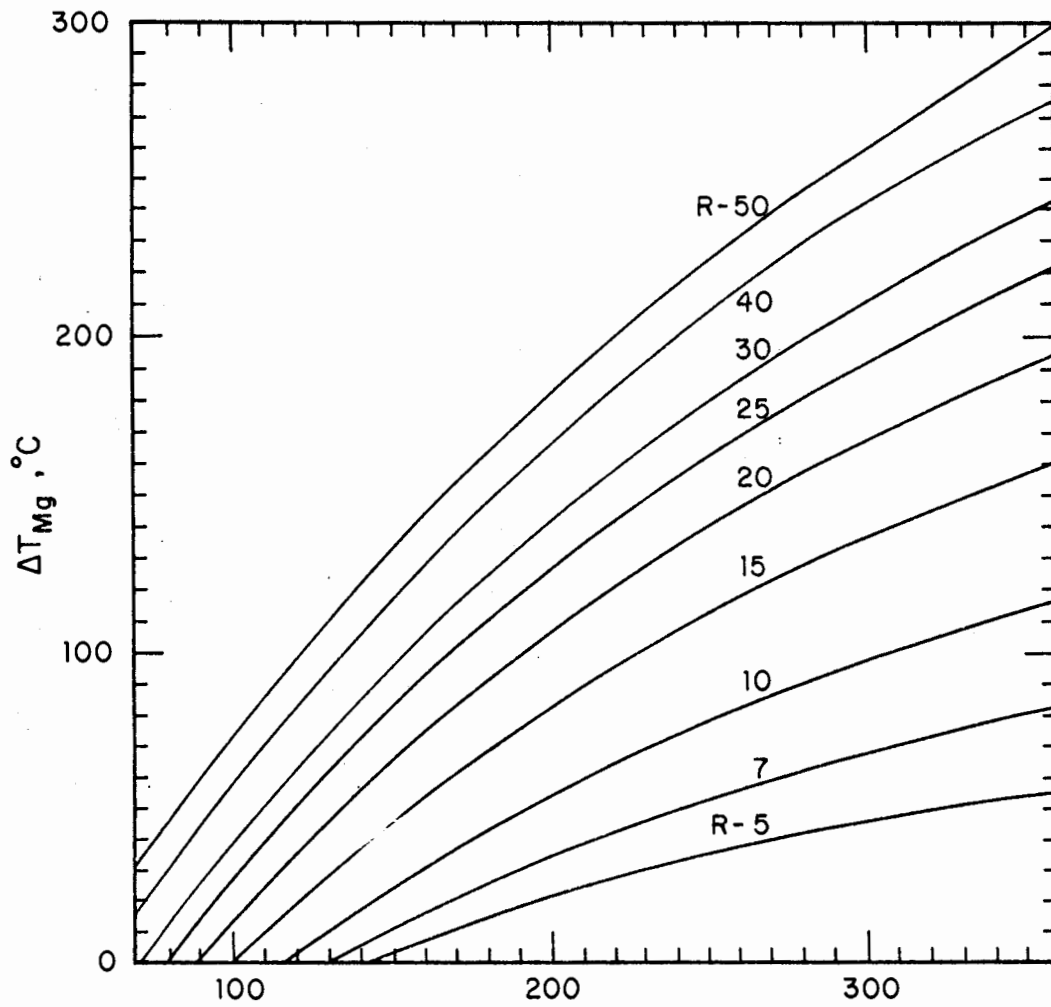


FIGURA 13.7. Gráfica para estimar la corrección por temperatura de magnesio para el geotermómetro de Na-K-Ca y distintos valores de R.

## B I B L I O G R A F I A .

Dall'Aglio, M., Da Roit, R., Orlandi, C. and Tonani, F. (1966) "Prospezione geo-chimica del mercurio. Distribuzione del mercurio nelle aluvione della Tosca na" L'Industria Mineraria 17.

Ellis, A.J. and Mahon, W.A.J. (1967) "Natural Hydrothermal Systems and experimen tal hot water-rock interactions" (part 2). Geochim. Cosmochim. Acta 28A, pp. 519-538.

Ellis, A.J. (1970) "Quantitative interpretation of Chemical characteristics of hydrothermal systems" Geothermics, special Issue 2,2(1), pp 516 - 528.

Fournier, R.O., (1973) "silica in thermal waters: Laboratory and Field investiga tions", Proceedings of International Symp. on Hydrogeochemistry and Biogeo chemistry, Japan, 1970, vol. 1, Washington, D.C., pp 122-139.

Fournier, R.O. (1977) "Chemical Geothermometers and mixing models for geothermal systems", Geothermics 5 (1-4), pp. 41-50.

Fournier, R.O. (1981) "Application of water geochemistry to geothermal explora tion and reservoir engineering; cap. 4: in Geothermal systems; Principles and case Histories, L. Ryback and L.S.P. Muffler eds. Wiley New York. pp 109-143.

Fournier, R.O and Rowe, J.J. (1966) Estimation of underground temperatures from the silica content of water from hot springs and wet-steam wells", Am. J. Sci., 264, pp 685-697.

Ellis, A.J. and Wilson, S.H. (1960) "The Geochemistry of alkali metal ions in the Wairakei Hydrothermal System". New Zealand J. Sci 3, 593-617.

Fournier, R.O. and Truesdell, A.H. (1970) "Chemical indicators of subsurface tem perature applied to hot spring waters of Yellowstone National Park, Wyo. U.S.A. "Geothermics, Sp. Issue 2, 2 (1) 529-535.

- Fournier, R.O. and Truesdell, A.H. (1973) "An empirical Na-K-Ca geothermometer from natural waters: *Geoch. et Cosmochim. Acta* 37; pp. 1255-1275.
- Fournier, R.O. and Truesdell, A.H. (1974) "Geochemical indicators of subsurface temperature and Fraction of hot-water mixed with cold water: *Journal of Research. U.S.G.S.* 2(3) pp. 263 - 270.
- Fournier, R.O. and Potter, R.W. II (1979) "Magnesium correction to the Na-K-Ca Chemical geothermometer": *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 43, pp. 1543-1550.
- Fouillac, C. and Michard, G. (1981) "Sodium/Lithium ratio in water Applied to Geothermometer Reservoirs": *Geothermics* v. 10, pp. 55 - 70.
- Giggenbach, W.F. (1971) "Isotopic composition of waters of the Broadlands Geothermal Field: *N.Z.J. Sci.*, 14 pp. 959-970.
- Giggenbach, W.F. (1980) "Geothermal gas equilibria": *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 44, pp. 2021-2032.
- Hemley, J.J. (1967) "Aqueous Na/K ratios in the systems  $K_2O$ - $Na_2O$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $H_2O$  (abstract). Program, 1967, An Meet. Geological Society of America, New Orleans, Lous., 94-95.
- Henley, W.R., Truesdell, A.H. and Barton, P.B. jr. (1984) "Fluid mineral equilibria in hydrothermal Systems": *Reviews in Econ. Geol.*, Edit. J.M. Robertson, vol. 1.
- Mahoy, W.A.J., (1966) "Silica in hot water discharged from drill holes at Wairakei, New Z.: *New Zealand J. Sci.*, 9, 135-144.
- Mahon, W.A.J. (1970) "Chemistry in the exploration and exploitation of hydrothermal systems: *Geothermics*. Sp. Issue 2,2 part 2. pp. 1310 - 1322.
- Mahon, W.A.J. (1976) "Review of hydrogeochemistry of geothermal systems: Prospecting development and use. *proc. sec. U.N. Symp. on the Development and use of geothermal resources* 1, 775 - 783.

- Mckenzie, W.F. and Truesdell, A.H. (1977) "Geothermal reservoir temperatures estimated from the oxygen isotope compositions of dissolved sulfate and water from hot springs and shallow drillholes: Geothermics, v.5, pp. 51 - 62.
- Morey, G.W., Fournier, R.O. and Rowe, J.J., (1962) "The solubility of quartz in water in the temperature interval from 29° to 300°C": Geochim. Cosmochim. Acta, 26, 1029 - 1043.
- Ohmoto, H. and Rye, R.O. (1979) "Isotopes of sulfur and carbon" in: Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, second. ed., Edit. H.L. Barnes, pp. 509-565.
- Orville, P.N. (1963) "Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases": Amer. J. Sci., 261, pp. 201-237.
- Panichi, C., Ferrara, G.C. and Confiadini, R. (1977) "Isotope geothermometry in the Lardarello Geothermal field": Geothermics, v. 13. pp. 81-88.
- Kakai, H. (1977) "Sulfate-water isotope thermometry applied to geothermal systems": Geothermics, v. 13, pp. 67-74.
- Seward, T.M., (1974) "Determination of the first ionization constant of silicic acid from quartz solubility in borate buffer solutions to 350°C: Geochim. Acta, 38, 1651-1654.
- Sigvaldason, G.E. and Cuellar, G. (1970) Geochemistry of the Ahuachapan thermal area, El Salvador: Geothermics 2,2, 1932-1398.
- Tonani, F. (1970) "Geochemical Methods of exploration for geothermal energy": Geothermics Sp. Issue, 2,1, pp. 492-515.
- White, D.E. (1965) "Saline waters of sedimentary rocks": Amer. Assoc. Petroleum Geologist, Mem. 4 pp. 325-366.
- White, D.E. (1970) "Geochemistry applied to the discovery, Evaluation, and exploitation of geothermal energy resources": Geothermics, Sp. Issue 2, 1, pp. 58-80.

F/DEPFI/D-81/1989/EJ.5



702480