

## UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

## FACULTAD DE INGENIERÍA

## APUNTES DE GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS MAYORES Y TRAZA EN SISTEMAS ÍGNEOS, PARA EL CURSO DE GEOQUÍMICA DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA

### MATERIAL DIDÁCTICO

Que para obtener el título de

### Ingeniera Geóloga

**PRESENTA** Cristina Petronilla Passet López

## ASESORA DE MATERIAL DIDÁCTICO

Dra. Laura Mori



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2017

## Agradecimientos

El presente trabajo de tesis se ha realizado en el marco del proyecto PAPIME PE102917, cuya responsable es la Dra. Laura Mori.

Agradezco sinceramente a mi asesora de tesis, Dra. Laura Mori, por su paciencia y por siempre brindarme su apoyo. Gracias por la confianza y por todo el tiempo que me dedicó durante este periodo. Sus conocimientos, sus palabras de orientación y sobre todo su amistad han sido fundamentales y muy valiosos para mí en esta última etapa de mi licenciatura.

Quiero agradecer también a mis sinodales, Dr. Dante Jaime Moran Zenteno, Dr. Enrique Alejandro González Torres, Dra. Bárbara Mary Martiny Kramer y Dr. Aldo Ramos Rosique, por todas sus enseñanzas. Agradezco su disponibilidad y todas sus observaciones que ayudaron a mejorar mi trabajo.

Finalmente, me gustaría agradecer a todos mis profesores y a la UNAM, por la oportunidad de cambiar y mejorar el rumbo de mi vida.

## Dedicatorias

A mis padres Ugo y María Asunción, por el amor incondicional y por permitirme siempre vivir a mi manera. Les debía esto desde hace mucho tiempo, gracias por creer en mí.

A mi tía Fortunata, por hacerlo posible. Gracias por darme la oportunidad de lograrlo. Pero para mí, lo más importante aún es lo invaluable de tu cariño.

A Daniel mi compañero y mejor amigo, por ser lo mejor de mi presente. Gracias por enseñarme lo que significa ser feliz y por descubrir el mundo a mí lado.

A mi hermano Martino, porque a pesar de la distancia y los años, seguimos soñando juntos.

A mis tíos Ernesto, Diana y Antonina, porque siempre pude contar con ustedes. Gracias a su apoyo y motivación pude seguir adelante.

A mis primos Ari, Estrella, Diego y Miguel por todos los momentos que disfrute a su lado.

A mis hermanas de vida, Laura, Aria, Mayra y Jessica, por su loca amistad.

A mis compañeros y amigos, Kompi, Poli, Sergio, Esther, Danelia, Esmeralda, Tania, Valeria, Irving, Paolo, Javier, Lorena, Leslie, Brenda, Azdro y a toda la generación 2011.

A toda mi familia y amigos, en México, Italia y el mundo. Gracias.

## Contenido

-Introducción	5
I. Elementos Mayores y Traza: Definición, Importancia y Métodos Analíticos de Determinación	5
II. Elementos Mayores en Sistemas Magmáticos	12
-Diagramas de Variación Binarios	13
-Diagramas de Variación Ternarios	15
III. Elementos Traza en Sistemas Magmáticos	16
-Distribución de los Elementos Traza en la Tierra	16
-La Tabla Periódica de la Geoquímica y los Principales Grupos de Elementos	19
-Distribución de los Elementos Traza en Fases Coexistentes	26
-Distribución de los Elementos Traza Durante la Fusión y la Cristalización	30
-Ejercicios	40
-Bibliografía consultada	46

## -Introducción

El presente material didáctico está integrado por apuntes del tema de elementos mayores y traza en los procesos ígneos de la asignatura de Geoquímica, los cuales se realizaron a partir de fuentes bibliográficas actualizadas. El objetivo de este trabajo es fomentar y facilitar el estudio de la geoquímica, así como promover la participación activa de los alumnos en clase y favorecer el aprendizaje autónomo. Dado que la mayoría de la bibliografía disponible para el estudio de esta asignatura se encuentra en el idioma inglés, se espera con estos apuntes en español lograr un aprendizaje más significativo e inmediato en el alumno.

El estudio y comprensión del comportamiento de los elementos mayores y traza en sistemas ígneos durante los procesos de generación y evolución magmática son fundamentales en la formación de futuros geólogos. Adquirir un buen conocimiento sobre estos procesos, significa para los estudiantes, contar con las bases necesarias para comprender e interpretar la formación de las rocas ígneas. Esto es importante debido a las numerosas disciplinas de la geología que las emplean y estudian como pueden ser la vulcanología, la mineralogía, la petrología y la geología planetaria, entre otras. Es por esto, que este material aspira a mejorar el desempeño de los alumnos tanto en la asignatura de geoquímica, como en las asignaturas subsecuentes relacionadas, como petrología ígnea, petrología sedimentaria, petrología metamórfica y metalogenia.

Este trabajo proporciona definiciones importantes, descripciones de procesos geoquímicos, explicaciones de metodologías analíticas, imágenes, figuras, tablas, ejemplos y ejercicios que lo convierten en una herramienta valiosa en el proceso de enseñanza/aprendizaje. Se espera, junto con otros trabajos similares, la integración y publicación de un libro completo y didáctico, donde se pueda sintetizar la información esencial de manera clara y sencilla para facilitar la comprensión de conceptos complejos de la geoquímica.

## Elementos Mayores y Traza: Definición, Importancia y Métodos Analíticos de Determinación

En petrología el uso de la química es esencial, por lo que se considera que la aplicación de la geoquímica para la resolución de problemas petrológicos es indispensable. Es importante por lo tanto conocer los principios químicos que se aplican para el estudio de rocas ígneas. De esta manera se puede obtener información al analizar los elementos

presentes y sus concentraciones en las rocas, así como también interpretar y comprender mejor los procesos de generación y evolución de magmas.

Para simplificar los estudios, los elementos químicos pueden considerarse como mayores o traza, con base en su concentración en las rocas o el magma.

Normalmente suele considerarse a un elemento como mayor si su concentración es mayor al 0.1% en peso. Los elementos mayores se expresan por lo general como óxidos, (de esta forma se toma en cuenta el porcentaje de oxígeno presente, sin la necesidad de analizarlo aparte), y se reportan como porcentaje en peso (% en peso). Esto significa, cuantos gramos de determinado óxido existen en 100 gramos de muestra.

## Elementos mayores > 0.1% en peso. Ejemplos: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, y elementos volátiles como H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>.

Los elementos traza por otro lado son aquellos con concentraciones menores a 0.1% en peso, se expresan usualmente como elementos y se reportan en partes por millón (ppm). Las partes por millón se basan de igual manera en el peso, así que las ppm son igual a los gramos de dicho elemento por cada millón de gramos de muestra. Una conversión que se debe siempre recordar es que 1% en peso es igual a 10,000 ppm. Los elementos traza generalmente no se incluyen en el total de la muestra por ser cantidades no significativas.

# Elementos traza < 0.1% en peso (ppm). Ejemplos: Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Hf, Ta, Pb, Th y U.

Estos son solo algunos de los ejemplos más frecuentes de elementos traza. Sin embargo, dado que dependen de su concentración, algunos elementos aquí mencionados, como el Ti por ejemplo, pueden llegar a ser elementos mayores en algunas rocas.

Un ejemplo de cómo se expresan los elementos mayores y traza en un análisis químico de un basalto de la dorsal meso-atlántica se muestra en la tabla 1.

#### **Elementos mayores**

Los elementos mayores son los elementos más abundantes ya sea en una roca o en un magma. Por esta razón, estos elementos son utilizados para clasificar a la roca o al magma químicamente. En los magmas los elementos mayores son los que controlan la formación de minerales y la secuencia en la que estos se van formando, mientras que en las rocas controlan la fusión. Por lo tanto, al estudiar las variaciones en la composición de elementos mayores de una secuencia de rocas ígneas cogéneticas (formadas a partir del mismo magma), se puede obtener información sobre los procesos de diferenciación que las formaron.

	Tabla 1. Ana	Fabla 1. Análisis químico de un basalto (Dorsal Meso-atlántica)										
	Óxido	% en peso		Elemento	ppm							
	SiO2	49.20		Ва	5.00							
	TiO2	2.03	4	Со	32.00							
ES	Al2O3	16.10	7Z∕	Cr	220.00							
OR	Fe2O3	2.72	LR∕	Ni	87.00							
ITOS MAY	FeO	7.77	L S	Pb	1.29							
	MnO	0.18	ENTO	Rb	1.14							
	MgO	6.44		Sr	190.00							
	CaO	10.50	Σ	Th	0.15							
1EP	Na2O	3.01	ELE	U	0.16							
EN	K2O	0.14	_	V	280.00							
EL	P2O5	0.23		Zr	160.00							
	H2O+	0.70										
	H2O-	0.95										
	Total	99.97										

Tabla 1. Análisis químico de un basalto de la dorsal meso-atlántica. Datos de Winter, (2014).

Los elementos mayores también son responsables de propiedades como la viscosidad de un magma o la densidad de una roca. También los elementos mayores junto con los elementos traza pueden ser utilizados para identificar el escenario tectónico de formación de una roca ígnea o la evolución de los magmas.

#### ¿Qué es un elemento traza?

Un elemento traza es aquel elemento que no forma parte de la fórmula química de los principales minerales formadores de las rocas ígneas. Los elementos traza llegan a introducirse en la estructura de un mineral por tener un radio atómico similar al de algún otro elemento mayor (constituyente de los minerales), pero en cantidades tan pequeñas que no cambian al mineral. Se define entonces a un elemento traza como un elemento que *no es un constituyente estequiométrico de las fases presentes en un sistema*. Debe tenerse en cuenta que un elemento traza en un sistema, no necesariamente es un elemento traza en un sistema diferente (Figura 1).



Figura 1. Ejemplo de un Mineral, Olivino (Forsterita), mostrando sus elementos mayores y traza.

Los elementos traza podrían definirse también como *elementos que no afectan las propiedades químicas y físicas de un determinado sistema de manera significativa*. Sin embargo, esta definición presenta algunas excepciones, ya que en algunas ocasiones los elementos traza pueden determinar el color de un mineral (Imagen 1).

Puede ser que no exista una definición de elemento traza que funcione para todos los sistemas y en todas las ocasiones, sin embargo, otra definición muy aceptada es que un elemento traza es un elemento presente en partes por millón o billón en un determinado sistema (<0.1% en peso).

## ¿Por qué son importantes los elementos traza?

A pesar de que los elementos traza se encuentran en concentraciones de partes por



Imagen 1. El rubí es una gema variedad de corindón ( $Al_2O_3$ ); mientras que el corindón puro es incoloro, el rubí debe su color a la presencia de cromo ( $Cr^{3+}$ ) como elemento traza. Foto: Todaro, (2013).

millón y no afectan de manera importante a un sistema, su estudio puede relevar información muy valiosa. Es importante estudiar a los elementos traza porque éstos a diferencia de los elementos mayores son mucho más numerosos: generalmente los elementos mayores en una muestra llegan a ser hasta poco más de una docena, sin embargo, en esa misma muestra podemos encontrar 60 o más elementos traza. Otro factor importante de los elementos traza es que su concentración varía mucho más que la concentración de los elementos mayores; aunque existan en concentraciones muy pequeñas, las variaciones en la concentración de cada elemento traza proporciona información geoquímica única: los elementos traza de hecho tienen propiedades químicas particulares y pueden registrar procesos que no afectan y no pueden ser observados en los elementos mayores.

Gracias al estudio de los elementos traza se conoce mejor el proceso de diferenciación de la Tierra ocurrido posteriormente a la acreción de nuestro planeta, por lo que existe más información sobre la formación del núcleo metálico, el manto y la corteza. También a través de los elementos traza se ha estudiado la formación de yacimientos minerales.

#### Métodos analíticos

Un método analítico es aquel que nos permite conocer la naturaleza de un todo mediante la observación y el estudio de sus partes. Este método nos permite explicar, comparar, conocer su comportamiento y establecer nuevas teorías acerca de nuestro objeto de estudio. En la actualidad, en la geoquímica existen técnicas instrumentales especializadas, precisas y confiables para realizar análisis químicos a rocas, minerales y soluciones.

Algunos métodos analíticos se basan en la habilidad de los átomos tanto de emitir como absorber radiación con frecuencias características para cada elemento. Un ejemplo de un método analítico que se basa en medir la radiación de los átomos es la *Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX)*, que se usa típicamente para conocer la composición de elementos mayores de las rocas ígneas. Otros métodos, en cambio, determinan la composición de las muestras en función de la masa de cada elemento. A estas técnicas analíticas se les conoce como espectrometría de masas, un ejemplo de esta técnica para determinar de manera precisa la concentración de los elementos traza es la *Espectrometría de Masas por Plasma Acoplado por Inducción (ICP-MS)*. Éstas son sólo dos de las numerosas técnicas instrumentales que se han desarrollado en los últimos años para los análisis químicos de minerales y rocas, la técnica utilizada dependerá de la que sea más adecuada para determinados elementos, materiales o concentraciones.

#### Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX)

El principio general en el que se basa requiere de una fuente de energía que bombardee la muestra para que ésta emita radiación. Se necesita también de un analizador de dicha radiación, y de un detector que capture la radiación para ser procesada, al final del análisis el resultado es una señal que representa la intensidad de la radiación emitida por la muestra (Figura 2). Esta señal comparada con señales estandarizadas de muestras conocidas, nos proporciona información sobre la composición de la muestra y sobre la concentración de los elementos que la componen.



Fluorescencia de Rayos X

Figura 2. Diagrama que ilustra un típico instrumento de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X. El procesador de datos representa posibles amplificadores de señal eléctricos, filtros y analizadores de datos eléctricos. La señal de salida genera una gráfica de intensidad de la radiación emitida (eje y) contra la energía, frecuencia o longitud de onda (eje x). El recuadro muestra lo que sucede a nivel atómico. Modificado Winter, (2014) y Selley, Cocks, Plimer, (2005).

Esta técnica se aplica únicamente a sólidos y se utiliza para medir elementos mayores y traza en las rocas ígneas, la muestra se irradia con rayos x con suficiente energía para poder excitar los electrones de las capas más internas, los cuales pueden ser arrancados del átomo. Es espacio vacante en la capa interna representa una inestabilidad, por lo que un electrón de un orbital externo se transferirá a esa capa interna para ocupar el espacio vacío. De esta manera, la diferencia de energía entre las dos capas puede ser disipada en forma de rayos x. Cada átomo por consiguiente emite radiación característica denominada fluorescencia de rayos x. Esta radiación emitida incide sobre un cristal analizador que la

difracta en un ángulo ( $\theta$ ), que depende de la longitud de la onda ( $\lambda$ ), siguiendo la ley de Bragg (sen  $\theta = n\lambda/2d$ ). Posteriormente el detector mide la intensidad de radiación en un ángulo determinado, lo que quiere decir, que mide una longitud de onda específica. Esta intensidad está en función de la concentración del elemento que produjo dicha radiación. La fluorescencia de rayos x es un método bastante preciso, el límite de detección varía dependiendo del elemento y de la matriz de la muestra, pero como regla general los elementos más pesados tienen mejores límites de detección.

Antes de realizarse el análisis de los elementos mayores, las muestras son pulverizadas, y se funden a alta temperatura, para luego ser enfriadas rápidamente. De esta forma se genera una perla de vidrio homogéneo, más adecuada para el análisis.

#### Espectrometría de Masas por Plasma Acoplado por Inducción (ICP-MS)

Mediante la espectroscopia de masas por plasma de acoplamiento inductivo es posible determinar de manera más precisa la mayoría de los elementos traza. Para comprender mejor esta técnica se puede dividir su sistema en 5 partes principales: La introducción de las muestras, la generación de iones (plasma), la interfase de acondicionamiento, el analizador de iones y el detector.

Para la *introducción de las muestras* estas deben disolverse con ácidos fuertes (HF, HNO<sub>3</sub>). Una vez que la muestra se encuentra en forma líquida, es transportada hasta un sistema nebulizador donde se mezcla con gas (argón) que dispersa la muestra en pequeñas gotas y la transforma en aerosol. Posteriormente estas gotas en forma de aerosol salen del nebulizador y entran a la cámara de nebulización donde chocan contra una bola de impacto; así, solo las gotas menores a 10 µm logran pasar y son enviadas al plasma. Las gotas más grandes que no logran pasar se condensan y son evacuadas.

En la generación de iones, el aerosol es inyectado en una antorcha de cuarzo para su ionización mediante la colisión continua con un plasma de argón (una mezcla de altísima temperatura de átomos e iones de Ar), el cual es mantenido mediante una fuente de energía externa (bobina de carga), en forma de campo electromagnético. Dado que el plasma opera a presión atmosférica, mientras que el analizador de iones y el detector lo hacen a alto vacío, es necesaria una *interfase de acondicionamiento,* que permita el acoplamiento entre estas dos partes del sistema. Esta consiste en una serie de cámaras con presiones cada vez menores. La primera es una cámara de expansión con una presión aproximada de 1 mbar, la muestra entra a través de un cono metálico con un agujero de 1 mm de diámetro (cono de muestreo). El flujo de gas pasa entonces por un segundo cono metálico de orificio más pequeño (~0,4 mm), este cono, llamado cono skimmer, es la interfase entre la cámara de expansión y la cámara de las lentes, con una presión aproximada de 10<sup>-5</sup> mbar. Un sistema de lentes iónicos en la siguiente cámara se encarga de acelerar y enfocar el flujo de iones.

El analizador de iones, por medio de un analizador denominado cuadrupolo electromagnético (4 barras metálicas montadas de forma equidistante y sometidas a una combinación de corrientes continuas y alternas), separa a los iones de acuerdo a su relación carga/masa aplicando voltajes específicos. Los iones, debido al campo magnético, circulan con movimientos de hélice a través del eje del cuadrupolo y únicamente los iones de una específica relación carga/masa pasarán y alcanzarán *el detector*, el cual es un contador de pulsos que mide en "cuentas por segundo" la cantidad de iones de cada elemento. Los parámetros del campo electromagnético pueden ser modificados en milisegundos para seleccionar rápidamente otra masa a analizar, de esta forma variando el voltaje se permite el tránsito y detección secuencial casi-simultánea de todos los iones (Figura 3).



Espectometría de Masas por Plasma Acoplado por Inducción (ICP-MS)

Figura 3. Diagrama que ilustra un Espectrómetro de Masas por Plasma Acoplado por Inducción (ICP-MS). Mostrando sus cinco partes principales: 1-Introducción de las muestras, 2-Generación de Iones (plasma), 3-Interfase de acoplamiento, 4-Analizador de Iones y 5-Detector. Basado Litter, Armienta, Farías, (2009).

## II. Elementos Mayores en Sistemas Magmáticos

Los diagramas de variación permiten ilustrar de manera clara y concisa las variaciones en la composición de elementos mayores de una secuencia de rocas volcánicas cogenéticas, y hacer inferencias sobre los procesos responsables de su formación y evolución.

Al graficar los datos de rocas volcánicas en los diagramas de variación, se asume que cada una representa un líquido magmático; por lo tanto, si los datos definen un claro patrón de variación, dicho patrón (denominado *línea de descenso del líquido*) refleja cómo ha evolucionado la composición del líquido residual a lo largo del proceso de diferenciación.

Existen formatos comunes de estos diagramas de variación, los más utilizados son los diagramas de variación binarios y los diagramas de variación ternarios.

#### -Diagramas de Variación Binarios

Este diagrama bivariante (cartesiano o x,y), se basa en graficar dos parámetros, uno vertical (ordenadas) y otro horizontal (abscisas). Un tipo particular de diagrama de variación binario es aquel que grafica en el eje de las abscisas el contenido de SiO<sub>2</sub> (índice de diferenciación) y en el eje de las ordenadas algún elemento mayor (óxido), y se le conoce como *Diagrama de Harker*. Para ilustrar la utilidad de los diagramas de Harker se puede pensar en querer comparar datos de un número elevado de muestras, esta cantidad de información en forma de tabla de datos es poco práctica. Sin embargo, si dichos datos son graficados en diagramas de Harker, la interpretación es mucho más sencilla. Es por esto que este tipo de diagramas son útiles para investigar los cambios químicos relacionados con un proceso de cristalización fraccionada (Figura 4).

Son evidentes en los diagramas de variación que se muestran las correlaciones entre los elementos mayores y el SiO<sub>2</sub>. Estos patrones proporcionan información útil sobre la secuencia de minerales que fraccionaron a partir del líquido residual durante la evolución magmática. Por lo general, elementos como FeO, MgO y CaO tienden a disminuir conforme aumenta el contenido SiO<sub>2</sub>, dado que los primeros minerales en formarse son olivino y piroxeno, retirando así dichos elementos de los magmas más primitivos (es decir, las composiciones basálticas). La composición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestra a menudo un incremento en las etapas iniciales de la diferenciación, disminuyendo después progresivamente en las rocas más evolucionadas, esto se debe comúnmente al inicio del fraccionamiento de una fase rica en aluminio como la plagioclasa cálcica. Otros elementos como Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O presentan una tendencia positiva con el aumento de SiO<sub>2</sub>; el aumento aparente en su concentración se debe a que estos elementos no se incorporan a las fases minerales que se están fraccionando, por lo tanto, su proporción relativa en el líquido residual aumenta progresivamente.



Figura 4. Ejemplo de diagrama de Harker, donde se encuentran graficados los datos de 310 muestras de roca del lago del cráter (Mt. Mazama), Oregon Cascades. Modificado Winter, (2014).

#### -Diagramas de Variación Ternarios

Otro diagrama útil para analizar la evolución magmática de un grupo de rocas es un diagrama ternario o triangular, conocido como *Diagrama AFM*, en donde A de (Álcalis Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O), F de (FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y M de (MgO) representan las esquinas del triángulo. Este diagrama, permite observar cómo varían las concentraciones de álcalis, hierro y magnesio en una suite de rocas volcánicas cogenéticas, y hacer inferencias sobre los minerales que cristalizaron durante el proceso de diferenciación (Figura 5).



Figura 5. Diagrama AFM que muestra el límite entre la serie toleítica y la serie calcialcalina propuesta por Irvine & Baragar (1971). Se muestran también las tendencias en composición en la evolución toleítica (1-Basalto, 2-Ferro-Balsato, 3-Basalto Andesítico, 4-Andesita, 5-Dacita, 6-Riolita), y la evolución Calcialcalina (1-Basalto, 2-Basalto-Andesitico, 3-Andesita, 4-Dacita, 5-Riolita). Modificado Winter, (2014).

Por lo general, la evolución magmática desde basalto a riolita involucra una disminución progresiva del contenido de MgO, acompañada por un incremento de álcalis. El empobrecimiento de MgO se atribuye esencialmente a la cristalización de olivino y

piroxeno, mientras que el enriquecimiento en álcalis se debe a que estos elementos forman preferentemente feldespatos y micas, los cuales cristalizan en las etapas tardías de la diferenciación.

Sin embargo, los magmas de un grupo de rocas cogenéticas pueden seguir dos patrones evolutivos distintos en el diagrama AFM, dependiendo de la variación en el contenido de Fe durante la diferenciación. Si el líquido residual se enriquece en Fe, de manera pronunciada, en las primeras etapas de la cristalización, el patrón evolutivo se denomina *toleítico;* mientras que, si el contenido de Fe disminuye progresivamente durante todo el proceso de diferenciación, el patrón evolutivo se denomina *calcialcalino*.

Los contrastes entre los dos patrones evolutivos reflejan el fraccionamiento de fases minerales distintas durante el proceso de diferenciación: en particular, la tendencia toleítica indica que no cristalizaron minerales ricos en Fe a partir del magma más primitivo o parental; mientras que el patrón calcialcalino refleja la cristalización temprana de fases ricas en Fe (por ejemplo, óxidos de Fe-Ti), que empobrecen gradualmente el líquido residual en dicho elemento.

### III. Elementos Traza en Sistemas Magmáticos

#### -Distribución de los Elementos Traza en la Tierra

Como ya se ha definido, un elemento traza puede ser prácticamente cualquier elemento de la tabla periódica, dependiendo del sistema en estudio. Por lo mismo, es importante conocer el comportamiento de todos los diferentes grupos de elementos químicos que existen. Víctor Moritz Goldschmidt (1888-1947), quién es considerado como el padre de la geoquímica moderna, clasificó a los elementos en cuatro grupos de acuerdo a la parte de la Tierra donde tienden a concentrarse: atmófilos, litófilos, calcófilos y siderófilos (Figura 6).



Figura 6. Clasificación de Goldschmidt de los elementos en atmófilos, litófilos, calcófilos y siderófilos. Algunos elementos pueden pertenecer a más de un grupo y los elementos que no pertenecen a ningún grupo se debe a que son muy raros. Modificado White, (2013).

#### Clasificación de Goldschmidt

Los elementos atmófilos son extremadamente volátiles, lo que significa que tienen una alta tendencia a pasar a la fase gaseosa. Estos elementos cuando están en la superficie terrestre se encuentran concentrados en la atmósfera principalmente y en la hidrósfera. Los elementos atmófilos son el hidrógeno, el carbono, el nitrógeno y los gases nobles, estos últimos son químicamente inertes por lo que es difícil que se enlacen a otros elementos para formar compuestos.

Los litófilos son elementos que tienen afinidad química con el oxígeno y el silicio para formar minerales silicatados, por lo que se encuentran generalmente en las rocas de la corteza y el manto. Su posición en la tabla periódica es hacia ambos extremos, por lo que tienen electronegatividades muy bajas o muy altas. Tienden a formar enlaces iónicos y covalentes. Los elementos calcófilos tienden afinidad por la fase líquida sulfurosa. Se concentran en el núcleo terrestre por lo que son relativamente escasos en la corteza y el manto.

Los elementos siderófilos prefieren las fases metálicas líquidas, también se concentran en el núcleo terrestre dado que son elementos afines al hierro y son poco abundantes en la corteza o el manto, se pueden también encontrar en las fases metálicas en los meteoritos (Figura 7).



Figura 7. Distribución de los elementos según la clasificación de Goldschmidt. Basado en White, (2013).

Si el objetivo principal es el estudio de las rocas y el manto, los elementos de mayor interés son sin duda los elementos del grupo de los litófilos. Si se consideran la corteza y el manto terrestre como el sistema en estudio, se puede decir entonces que la mayoría de los elementos de la tabla periódica se encuentran presentes como elementos traza, ya que solo seis elementos, O, Mg, Si, Fe, Al y Ca forman el 99.1% de la tierra silicatada. Algunos otros elementos como Na, K, Ti, y Mn se encuentran en concentraciones significativas para ser considerados también como elementos mayores. Todos los demás elementos serían elemento traza.

#### -La Tabla Periódica de la Geoquímica y los Principales Grupos de Elementos.

La clasificación de Goldschmidt muestra cómo se distribuyen los elementos en el núcleo, el manto, la corteza, la hidrósfera y la atmósfera. Goldschmidt descubrió que la distribución de los elementos litófilos entre las fases (sólida, liquida y gaseosa), depende principalmente de su tamaño iónico y su carga. Esto, por lo tanto, requiere de una clasificación diferente, que sea más útil para el estudio de los elementos en procesos ígneos. Los elementos, entonces, se pueden clasificar por cómo se comportan únicamente en la corteza y el manto, esto es la parte silicatada de la Tierra (Figura 8).



Figura 8. Tabla periódica de la geoquímica que muestra la distribución de los elementos en la porción silicatada de la Tierra, de acuerdo a su comportamiento. Modificado White, (2013).

Una característica importante del comportamiento de un elemento traza es su compatibilidad o incompatibilidad. Un elemento traza se define como compatible cuando este puede sustituir a un elemento mayor con facilidad en la red cristalina de algún mineral. La sustitución será posible cuando los elementos posean tamaño y cargas semejantes. Generalmente, la compatibilidad se basa en la tendencia a concentrarse en los minerales máficos. Por el contrario, un elemento incompatible entra con dificultad en la red de los minerales máficos y tiende a quedarse en la fase líquida (fundido). Por lo tanto, los elementos compatibles son los que están enriquecidos en el manto, mientras que los incompatibles se concentran preferentemente en la corteza.

#### Elementos mayores

Los elementos mayores son los más abundantes y constituyen aproximadamente el 99.9% de la corteza y el manto. Estos elementos son los que conforman la mayoría de los minerales y las rocas. Dentro de estos elementos el oxígeno (O) y el silicio (Si) son los dominantes.

#### Elementos volátiles

En condiciones de alta presión y temperatura, los elementos volátiles están presentes en los magmas como fases disueltas, y sin embargo tienden a pasar a la fase gaseosa fácilmente. Los gases nobles, por ejemplo, tienen su última capa de electrones completamente llena, por lo que no forman enlaces químicos para formar rocas y minerales, esto los hace inertes y volátiles. Su concentración es relativamente baja dado que no pueden acomodarse en la red cristalina de los minerales por tener, (exceptuando al He), radios iónicos grandes. La solubilidad de los elementos volátiles en los magmas depende principalmente de la presión, del radio iónico y de la composición del magma (Figura 9). En los minerales silicatados el nitrógeno (N) puede sustituir al potasio (K<sup>3+</sup>), normalmente en forma de amoníaco (NH<sub>3</sub>). El nitrógeno como amoníaco es muy soluble y también volátil, por lo que en los magmas tiende a concentrarse en la fase gaseosa.

#### Elementos semi-volátiles

Una característica común en estos elementos es que tienen afinidad por la fase líquida o gaseosa como el cloro (Cl) y el bromo (Br), o para formar compuestos volátiles como el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Se les considera semi-volátiles porque a diferencia de los volátiles pueden llegar a ser altamente refractarios, como el carbono (C), lo que quiere decir que pueden soportar temperaturas muy altas sin fundirse y permanecer en la fase sólida. Por otro lado, el azufre (S) en presencia de oxígeno forma (SO<sub>2</sub>) y tiende a pasar a la fase gaseosa, mientras que en ambientes



Figura 9. Solubilidad de los gases nobles a  $P^{0}$  y 2273 K. La solubilidad aumenta cuando aumenta la concentración de SiO<sub>2</sub> en el fundido y los gases nobles más pequeños tienen una mayor solubilidad. Datos Guillot & Sator, (2011).

reductores forma sulfuro (S<sub>2</sub>) y se mantiene en la fase líquida. Sin embargo, este líquido sulfuroso es de baja solubilidad por lo que si se encuentra en altas concentraciones tiende a exsolverse del magma. Estos líquidos contienen metales como hierro (Fe) y níquel (Ni) que al precipitarse forman importantes yacimientos minerales. De manera similar el CO<sub>2</sub> se exsuelve del magma a la fase gaseosa si su concentración es baja y si su concentración es muy alta puede formar magmas carbonatíticos.

#### Metales de transición

La química de los metales de transición puede ser más compleja debido a que varios de estos elementos tienen dos o más estados de valencia en la naturaleza. La solubilidad de los metales de transición es muy variable y depende sobretodo de su estado de valencia y de la disponibilidad de aniones para que puedan formar compuestos solubles. En los magmas varían desde muy compatibles, como el cromo (Cr), níquel (Ni), y cobalto (Co), esto quiere decir que tienen afinidad por la fase sólida, hasta moderadamente compatibles, como el titanio (Ti), cobre (Cu), y el zinc (Zn). Su comportamiento está en función de la composición del fundido y de la fase sólida.

#### Elementos de alto potencial iónico

Son llamados HFSE, por sus siglas en inglés (High Field Strength Elements), por tener una alta carga iónica. El zirconio (Zr) y el hafnio (Hf) tienen una valencia de +4, mientras que el tántalo (Ta) y el niobio (Nb) tienen un estado de valencia de +5. Su radio iónico es pequeño por lo que tendrían el tamaño adecuado para sustituir a otro elemento en la formación de minerales y ser por lo tanto compatibles. Sin embargo, su carga iónica es tan alta que rompe el balance de cargas, por lo que su sustitución no es favorable. De tal modo, Hf y Zr son elementos moderadamente incompatibles, mientras que Ta y Nb son altamente incompatibles. Los HFSE son elementos insolubles, por lo que no se movilizan durante el intemperismo y el metamorfismo. Por esta razón, son elementos muy valiosos en el estudio de rocas ígneas, proporcionando información sobre el ambiente de formación.

#### Metales nobles

Al rutenio (Ru), el rodio (Rh), el paladio (Pd); el osmio (Os), el iridio (Ir), el platino (Pt) y al oro (Au), se les conoce como metales nobles porque son de los elementos más raros y preciosos que existen en la corteza y el manto. Tienen una muy alta resistencia a ser oxidados, inclusive a altas temperaturas, son químicamente inertes y muy estables en su estado metálico. Principalmente pertenecen al grupo de los siderófilos y los calcófilos por lo que su mayor concentración se encuentra en el núcleo. A excepción del oro, los seis elementos restantes pertenecen al grupo del platino (PGE- Platinum Group Elements), este grupo a su vez de subdivide en el grupo del iridio (Ir, Os, Ru) y el grupo del paladio (Pd, Rh, Pt): los elementos del grupo del iridio se encuentran principalmente asociados a las cromitas, mientras que los del grupo del paladio se pueden encontrar en gabros.

#### Alcalinos y alcalino-térreos

Los elementos alcalinos (Li, K, Rb y Cs) tienen valencia +1 y los alcalino-térreos (Be, Sr, y Ba) valencia de +2. Son muy reactivos con el agua y con el oxígeno por lo que son bastante solubles y esto los hace móviles durante el metamorfismo y la meteorización. La electronegatividad de estos elementos es muy baja por lo que forman principalmente enlaces iónicos. En cuanto a su comportamiento en rocas ígneas, este está controlado por el tamaño del radio iónico y la carga. Al potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs), estroncio (Sr) y bario (Ba) se les conoce como los elementos litófilos de radio iónico grande (LILE- Large lon Lithophile Elements) y como lo menciona su nombre. Su radio iónico es tan grande que les impide entrar en la red cristalina de los minerales, por esta razón son elementos incompatibles y prefieren, durante los procesos de fusión o cristalización, irse a la fase líquida o quedarse en el fundido residual. El litio (Li) y el berilio (Be) a pesar de no ser

"LILE" también son incompatibles, el litio por su carga iónica y el berilio por su radio iónico muy pequeño.

#### Elementos de las tierras raras

Los elementos de las tierras raras (Rare Earth Elements, REE) son los elementos del grupo de los lantánidos y el grupo de los actínidos. Sin embargo, en geoquímica es común utilizar este término para referirse a los lantánidos y sólo a dos de los actínidos; uranio (U), y torio (Th), por poseer núcleos más estables y periodos de vida más largos. El itrio (Y) por su cuenta comparte las mismas propiedades químicas que las tierras raras de mayor número atómico, por lo que se incluye en este grupo. A diferencia de los elementos alcalinos y alcalino-térreos, las tierras raras son relativamente insolubles, debido a que su número de valencia es mayor. Una excepción es el uranio que en su forma oxidada (+6) es un compuesto soluble UO<sub>2</sub><sup>-2</sup>. Por lo general todas las tierras raras tienen una configuración de los electrones de valencia de +3; sin embargo, su radio iónico es variable, y tiende a disminuir desde las REE de menor número atómico (Light REE, LREE) hasta las REE de mayor número atómico (Heavy REE, HREE) (Figura 10): el radio iónico variable es lo que caracteriza el diferente comportamiento de las LREE y HREE. En general las tierras raras



Figura 10. Radios lónicos de las tierras raras (lantánidos). Cerio en condiciones oxidantes puede tener valencia +4 y europio en condiciones reductoras valencia de +2. El prometio no existe en la Tierra de manera natural. Modificado White, (2013).

son incompatibles, y el grado de incompatibilidad incrementa al incrementar el radio iónico: por lo tanto, las LREE son altamente incompatibles, mientras que las HREE son moderadamente incompatibles, y en ocasiones sustituyen a Al<sup>3+</sup> en la estructura del granate.

Para observar cómo varía la concentración del grupo de REE en las rocas, se suele graficar la abundancia de estos elementos en función del número atómico. En general la abundancia de todos los elementos tiende a disminuir al aumentar en número atómico por la manera en la que éstos fueron creados. Además, la abundancia de los elementos con número atómico par es mayor en el sistema solar que la de los elementos impares, debido a que estos últimos tienen un protón no apareado y tienen una mayor probabilidad de capturar a otro protón y así aumentar el número atómico y formar otro elemento, mientras que los elementos con número atómico par son más estables. Estas consideraciones explican el efecto de zig-zag que se observa en los diagramas multielementales de REE (effecto Oddo-Harkins, Figura 11). Para eliminar el efecto Oddo-Harkins, se deben graficar las abundancias de las REE, normalizadas respecto a un estándar, es decir, sus abundancias relativas. Estas se calculan dividiendo la concentración de los elementos, en este caso de las REE, entre su concentración en un material de referencia, normalmente se utilizan los meteoritos condríticos, debido a que se consideran el material más representativo de la composición del sistema solar.



Figura 11. Abundancia de las tierras raras en el sistema solar. Condrita CI. Datos McDonough & Sun, (1995)

Al normalizar las abundancias de REE, se obtienen patrones más claros, que facilitan la comparación de la abundancia de los elementos entre diferentes tipos de rocas (Figura 12).



dorsal oceánica y de la corteza continental promedio. Modificada White, (2013).

#### U/Th serie de decaimiento

Los elementos de Uranio (U) y Torio (Th), no tienen núcleos estables por lo que decaen continuamente, emitiendo radiación formando otros elementos como Protactinio (Pa), Radio (Ra), Radón (Rn), Polonio (Po), Bismuto (Bi) y Plomo (Pb), a todos se les conoce como "serie radioactiva". En geoquímica son importantes porque son una de las series más usadas para la datación. Existen en la Tierra en diminutas cantidades.

#### Los elementos incompatibles

Para mejor ilustrar el comportamiento de los elementos traza en la formación de rocas ígneas, se grafican las abundancias relativas de los elementos en función con su grado de incompatibilidad, (las abundancias se normalizan con respecto a valores del manto primitivo). De esta forma, se ordenan los elementos en orden de incompatibilidad decreciente, los elementos de la izquierda serán los más incompatibles, estos son los que más se enriquecen en el líquido magmático durante los procesos de fusión y cristalización, mientras que los de la derecha serán menos incompatibles, dado que pueden

incorporarse a la estructura cristalina de algún mineral (Figura 13). Como se observa en la gráfica, elementos del grupo de los LILE, como el Cs, Rb, Ba y las LREE, son altamente incompatibles por lo que se ven enriquecidas en la corteza continental que es el producto de la cristalización de fundidos extraídos del manto. A su vez, estos elementos se ven muy empobrecidos en el basalto oceánico, lo que refleja una larga historia de extracción de fundidos de la fuente mantélica.



Figura 13. Diagrama multielemental de un basalto de dorsal oceánica y de la corteza continental promedio. Modificada McDonough & Sun, (1995).

#### -Distribución de los Elementos Traza en Fases Coexistentes

#### Coeficiente de Partición

Cuando un mineral empieza a formarse a partir de un fundido, los elementos traza se distribuyen entre la parte sólida (mineral) y la parte líquida (fundido). A la relación que existe en esta distribución se le conoce como el *coeficiente de partición*. El coeficiente de partición de algún determinado elemento (i) se puede conocer a través de la siguiente expresión:



 $\begin{array}{l} \mathsf{D}_{i} \\ \to \text{ Coeficiente de partición de algún elemento (i).} \\ \mathsf{C}_{i}^{\mathscr{S}} \\ \end{array} \xrightarrow{} \mathsf{La concentración del elemento (i) en la fase sólida (s).} \\ \mathsf{C}_{i}^{\mathscr{L}} \\ \end{array} \xrightarrow{} \mathsf{La concentración del elemento (i) en la fase líquida (l).} \end{array}$ 

Los cálculos para determinar (D) pueden hacerse de manera experimental o utilizando sistemas naturales en equilibrio, analizando los minerales y la matriz de una roca ígnea, (la matriz representaría la composición del fundido del cual se asume que los minerales de la roca se han formado). El coeficiente de partición permite dar un valor numérico a la incompatibilidad o compatibilidad de los elementos traza que se ha mencionado con anterioridad. Los elementos incompatibles serán aquellos con un coeficiente de partición (D) entre la fase sólida y la fase líquida << 1, mientras que los elementos compatibles tendrán valores de D  $\geq$  1.

El coeficiente de partición de cada elemento varía dependiendo del mineral considerado. Por ejemplo, el níquel (Ni) tendrá un coeficiente de partición (D) mayor respecto a un olivino que, respecto a una plagiocasa, ya que el níquel es compatible con el olivino (Figura 14).



Figura 14. Diagrama que ilustra el coeficiente de partición y su variación con respecto a minerales diferentes.

Para analizar la compatibilidad o incompatibilidad de los elementos en rocas en vez que en minerales aislados, es necesario calcular su coeficiente de partición global. Como indica la fórmula para el cálculo de dicho coeficiente, la compatibilidad de un elemento en una roca depende del tipo de minerales presentes en la roca, de sus proporciones, y del coeficiente de partición del elemento considerado en dichos minerales.

## $D = x_1 D_1 + x_2 D_2 + x_3 D_{3...} + x_n D_n$

 $D_n \rightarrow$  Coeficiente de partición del elemento (n) en el mineral (n).

I)

 $X_n \rightarrow$  Proporción modal del mineral (n) en el sistema. Se expresa en fracciones de 0-1.

→ Coeficiente de partición global del elemento (i) en la roca considerada.

#### Factores que Controlan el Coeficiente de Partición

La temperatura es un factor que influye en el coeficiente de partición, en general existe una dependencia inversa entre ambos, al aumentar la temperatura el coeficiente de partición disminuye. Por otra parte, se ha demostrado que, al aumentar *la presión*, el coeficiente de partición también aumenta. Dado que en el manto terrestre a un aumento de presión normalmente corresponde un aumento de temperatura, los efectos de estos dos factores se anulan entre sí.

La composición del fundido es sin duda el factor más importante que influye en el coeficiente de partición: el coeficiente de partición de los elementos (D) varía considerablemente desde los fundidos basálticos a los riolíticos (Figura 15), y en específico tiende a aumentar con el aumento de sílice (SiO<sub>2</sub>) en el fundido (es decir, los elementos se vuelven más compatibles en fundidos silícicos). Los magmas silícicos contienen más tetraedros de sílice, es decir, están más polimerizados que los magmas basálticos. (Los polímeros son macromoléculas formadas por moléculas más pequeñas llamadas monómeros, generalmente un polímero se puede describir como la repetición de una o algunas unidades de monómeros, en forma de largas cadenas). En los magmas silícicos, los



Figura 15. Coeficientes de partición de las tierras raras, entre la hornblenda y el fundido en un basalto, basalto andesítico, una dacita y una riolita. Datos Rollinson, (1993).

cuales contienen muchas cadenas de tetraedos de sílice, el coeficiente de partición aumenta debido a que, por la disminución de espacios disponibles para los iones modificadores de estructura en el fundido, los elementos son forzados a entrar en los minerales.

Otro factor importante que controla el coeficiente de partición de un elemento es su *radio iónico y la carga iónica*. Las reglas de sustitución de Goldschmidt determinan cómo estos factores afectan el coeficiente de partición:

- 1. Dos iones con el mismo radio iónico y valencia, entrarán en la red cristalina con la misma facilidad.
- 2. Si dos iones tienen radios diferentes y la misma valencia, el ión más pequeño es preferentemente incorporado en el sólido.
- 3. Si dos iones tienen radios iguales pero diferente valencia, el ión con carga mayor entrará en la red cristalina con mayor facilidad.

Debido a las condiciones cambiantes de un sistema y a todos los factores que influyen en el coeficiente de partición, es comprensible que un elemento pueda pasar de incompatible a compatible o viceversa.

#### -Distribución de los Elementos Traza Durante la Fusión y la Cristalización

Las rocas ígneas se forman principalmente por procesos de fusión parcial y su posterior cristalización. Por esto, es importante conocer bien estos procesos y el comportamiento de los elementos traza en cada uno de ellos. De esta manera, se pueden utilizar a los elementos traza como herramientas para el estudio petrogenético. Por lo tanto, existen ecuaciones que nos permiten modelar cuantitativamente el comportamiento de los elementos traza durante la fusión y la cristalización.

#### **Fusión Parcial**

La fusión parcial es el proceso por el cual se genera un líquido a partir de un sólido, sin necesidad de fundir el sólido completamente. Comprender la fusión parcial de las rocas permite hacer inferencias sobre la fuente del magma, la corteza y el manto, lamentablemente la fusión en el interior de la Tierra no ha sido fácil de estudiar, dado que no puede ser observada directamente. Es por esto que se han creado modelos matemáticos basados en datos termodinámicos para explicar el comportamiento de los elementos traza durante la fusión. La concentración de un elemento traza en un magma, entonces, depende del grado de fusión parcial de la fuente (F), y de su grado de

incompatibilidad (D). Existen varios mecanismos en este proceso de fusión, dentro de los cuales los más importantes son la fusión en equilibrio y la fusión fraccionada.

**Fusión en Equilibrio (o por Lotes):** El líquido generado (fundido) se encuentra en equilibrio con la parte sólida restante, esto quiere decir que permanece en contacto con la roca fuente y que el fundido parcial producido se va acumulando y mezclando en un mismo lugar (Figura 16).



Figura 16. Ejemplo de fusión en equilibrio o por lotes de una peridotita impermeable, que impide que el fundido residual migre, por lo que permanece en contacto con la roca fuente.

Por el balance de masas se dice que la concentración de algún elemento determinado en la roca fuente debe ser igual a la concentración de dicho elemento en el fundido creado, más la concentración del elemento que permaneció en el residuo sólido de roca. La proporción de la concentración en el sólido y el líquido dependerá del grado de fusión parcial de la roca fuente. El grado de fusión parcial (F) varía de 0 a 1, siendo 0 el inicio de la fusión y 1 la fusión total del sólido. Por lo que se obtiene la siguiente ecuación:

# $C_{\mathcal{O}} = C_{\mathcal{S}} \cdot (1 - F) + C_{\ell} \cdot F$

→ concentración del elemento en la roca fuente. → concentración del elemento en el residuo sólido.  $\begin{array}{ll} \textbf{C} \not \\ & \rightarrow \text{ concentración del elemento en el líquido (el fundido).} \\ & \textbf{F} \end{array} \rightarrow \text{grado de fusión parcial (masa del fundido/masa de la roca fuente).} \end{array}$ 

Considerando que el coeficiente de partición  $D = C^s / C^l$ , se tiene que  $C^s = D \cdot C^l$ Sustituyendo en la ecuación de fusión parcial se tiene:

 $C_o = D \cdot C^l \cdot (1 - F) + C^l \cdot F$  o bien si se despeja tendremos que:

$$\frac{C\ell}{C_o} = \frac{1}{D(1-F) + F}$$

La ventaja de escribir la ecuación de esta manera es que facilita su interpretación. Dado que lo que se busca saber es que proporción de un determinado elemento prefiere irse al fundido en vez de permanecer en el sólido, esto es la concentración del elemento en el líquido ( $C^1$ ) entre la concentración que se quedó en la roca fuente ( $C^o$ ). Esta relación ( $C^1/C^o$ ) mide el grado de enriquecimiento o empobrecimiento de un elemento en el magma, respecto a la concentración de dicho elemento en la roca. El valor se puede obtener fácilmente al sustituir el coeficiente de partición (D) y el grado de fusión parcial (F).

Ahora bien, cuando se quiera calcular la concentración de algún elemento y el grado de fusión (F) sea muy pequeño, (cuando (F) tiende a cero), ( $C^{1}/C^{0}$ ) será igual a 1/D. En este caso, la concentración en el fundido de cualquier elemento será inversamente proporcional al coeficiente de partición (D). Esto significa que, al inicio de la fusión los elementos compatibles con (D>1), tendrán una concentración muy baja, estarán muy empobrecidos en el fundido. Mientras que los incompatibles (D<1), serán los primeros en irse a la fase líquida, por lo que se enriquecerán notablemente, contando con altas concentraciones en el fundido inicial.

Cuando el grado de fusión (F) aumenta, se observa de la ecuación de fusión parcial, que si (F) tiende a 1, entonces ( $C^{l}/C^{o}$ ) será igual a 1. Esto significa que la fusión es casi total, por lo que la composición del fundido será igual a la composición inicial de la roca fuente (Figura 17).



Figura 17. Gráfica de concentración de elementos en la fase líquida con respecto a su concentración en la roca fuente ( $C^{1}/C^{\circ}$ ) dependiendo del grado de fusión (F) para diferentes valores de coeficiente de partición (D), utilizando la ecuación para fusión en equilibrio:  $C^{1}/C^{\circ} = 1/[D(1 - F) + F]$ . Modificado White, (2013).

Sin embargo, en la naturaleza, porcentajes de fusión en equilibrio mayores al 40% (F=0.4), se consideran poco realistas, debido a que la abundante cantidad de fundido que se produciría, tendería a separarse del residuo sólido y ascender.

**Fusión Fraccionada:** En este caso, el fundido que se va produciendo se separa de la roca que lo generó casi inmediatamente, por lo que únicamente una infinitésima parte del fundido se mantiene en equilibrio con la roca fuente, mientras que la mayoría del fundido migra continuamente, generando magmas de composición diferente entre sí (Figura 18).



Figura 18. Ejemplo de fusión fraccionada de una peridotita permeable, que permite que el fundido migre conforme se va generando.

Si los elementos incompatibles son los primeros en fundirse y el fundido migra lejos de la roca fuente, tendremos un primer fundido rico en incompatibles. Posteriormente si la fusión continúa el nuevo fundido será más rico en elementos compatibles y pobre en elementos incompatibles. De esta manera, la concentración de cualquier elemento en el líquido que se encuentra en contacto con la roca fuente a cada determinado momento irá variando dependiendo también del grado de fusión (F) y del coeficiente de partición (D). Esta concentración puede ser calculada de la siguiente manera:

$$\frac{C\ell}{C_{o}} = \frac{1}{D} (1 - F)^{(1/D) - 1}$$

En la fusión fraccionada, cuando el grado de fusión (F) sea muy pequeño, los elementos incompatibles con (D<1) tendrán concentraciones muy elevadas, pero a diferencia de la fusión en equilibro, estos elementos no se acumularán en el fundido creado, sino que, al movilizarse sus concentraciones bajaran drásticamente hasta terminarse. Por su parte, los elementos compatibles (D>1) al inicio de la fusión serán poco abundantes.

Conforme la fusión (F) aumente, no quedarán más elementos incompatibles por lo que la composición del fundido producido será mayormente de elementos compatibles. De esta manera, cuando (F) tienda a 1, quiere decir, cuando la fusión es casi total y (D) es muy grande, la concentración de los elementos compatibles tiende a infinito (Figura 19).



Figura 19. Gráfica de concentración de elementos en la fase líquida con respecto a su concentración en la roca fuente (C<sup>1</sup>/C<sup>o</sup>) dependiendo del grado de fusión (F) para diferentes valores de coeficiente de partición (D), utilizando la ecuación para fusión fraccionada: C<sup>1</sup>/C<sup>o</sup> =  $(1/D) * (1 - F)^{(1/D)-1}$ . Modificado White, (2013).

La permeabilidad de la zona determinará si la fusión se asemeja más al modelo de fusión en equilibrio o al de fusión fraccionada. Si la fusión se origina en una zona con alta permeabilidad el fundido fluye y se separa de la roca fuente conforme se genera y el modelo asemeja más al de fusión fraccionada. Por otra parte, si la zona es impermeable, el fundido se acumula en contacto con la roca fuente siguiendo más el modelo de fusión en equilibrio. Se cree que la peridotita es la roca más abundante en la parte superior del manto, (la peridotita es una roca ígnea plutónica, formada principalmente de olivino, clinopiroxeno y ortopiroxeno con cantidades menores de espinela, granate, anfíbol, plagioclasa o biotita), por lo que el mecanismo de fusión del manto depende esencialmente del grado de permeabilidad de las peridotitas. En general, el modelo de fusión fraccionada es el que más se aproxima a la realidad.

La fusión del manto ocurre principalmente por descompresión. Una región del manto empieza a fundirse al ascender gracias a las corrientes de convección y el grado de fusión depende entonces de la distancia de ascenso. Entre mayor sea el ascenso mayor será el grado de fusión. Al empezar la fusión, el líquido producido asciende más rápido que la roca fuente por lo que se tiene un mecanismo de fusión fraccionada. Sin embargo, todos los fundidos producidos a diferentes profundidades pueden llegar a mezclarse durante el ascenso o acumularse en una misma cámara somera, en este caso la fusión en equilibrio proporciona una mejor aproximación de la concentración de los elementos traza en ese magma.

#### **Cristalización**

De manera análoga a la fusión parcial, la cristalización (cuando un fundido inicial empieza a enfriarse y a solidificarse formando minerales) puede ocurrir en equilibrio o fraccionada.

**Cristalización en Equilibrio:** Ocurre cuando el total de los cristales formados se mantienen en equilibrio con el líquido a lo largo de todo el proceso de solidificación. La cristalización en equilibrio puede llevarse a cabo únicamente en un limitado rango de situaciones, como por ejemplo la cristalización lenta en una intrusión magmática (Figura 20).



Figura 20. Representación esquemática de la cristalización en equilibrio.

Para conocer entonces la concentración de algún elemento en el líquido restante con respecto a la concentración que se tenía en el líquido inicial ( $C^{l}/C^{o}$ ), se utiliza la formula siguiente considerando a (X) como la fracción de material cristalizado y que puede variar de 0 (inicio de la cristalización) a 1 (cristalización total). Esta ecuación describe el grado de empobrecimiento/enriquecimiento de un elemento en el líquido residual, en función de su grado de compatibilidad (D) y el grado de cristalización (X).



- $\rightarrow$  concentración del elemento en el fundido inicial (magma parental).
- → concentración del elemento en el fundido residual (el magma que aún no cristaliza).
- → coeficiente de partición.
- $X \rightarrow$  grado de cristalización.

Al inicio de la cristalización, cuando empiezan a formarse los minerales, los elementos traza compatibles se empezarán a incorporar a la fase sólida, por lo que el fundido residual se enriquecerá gradualmente en elementos incompatibles. Conforme avanza la cristalización, es decir, conforme (X) tiende a 1, ( $C^{l}/C^{o}$ ) tiende a 1/D. Esto significa que, el enriquecimiento de un elemento en el líquido residual es inversamente proporcional a su coeficiente de partición. Por lo tanto, durante la cristalización en equilibrio, lo elementos compatibles (D>1) se empobrecen progresivamente en el fundido residual, mientras que los elementos incompatibles (D<1) tienen a enriquecerse (Figura 21).



Figura 21. Gráfica de concentración de elementos en la fase líquida residual con respecto a su concentración en la fase líquida inicial (C<sup>I</sup>/C<sup>o</sup>) dependiendo del grado de cristalización (X) para diferentes valores de coeficiente de partición (D), utilizando la ecuación para cristalización en equilibrio: C<sup>I</sup>/C<sup>o</sup> = 1/ [DX + (1 - X)]. Modificado White, (2013).

**Cristalización Fraccionada:** Este modelo de cristalización ocurre cuando solo existe un equilibrio instantáneo entre los cristales producidos y el líquido residual, dado que se separan casi inmediatamente. Este proceso es generalmente el modelo de cristalización más común en las cámaras magmáticas, ya que los cristales que se forman se separan acumulándose en el piso del reservorio, formando capas de minerales que impiden el contacto directo con el fundido residual. Por esta razón, los cristales que se van generando, no pueden reaccionar con el líquido restante para restablecer el equilibrio (Figura 22).



Figura 22. Representación esquemática de la cristalización fraccionada.

En este caso, la abundancia de los elementos traza en el líquido residual está gobernada por la siguiente ecuación:

$$\frac{\mathsf{C}\mathscr{l}}{\mathsf{C}_{\mathscr{O}}} = (1 - \mathsf{X})^{\mathsf{D}-1}$$

Esta ecuación describe la concentración de algún elemento de interés en el residuo líquido dependiendo del grado de cristalización (X) y de la compatibilidad o incompatibilidad del elemento (D). De manera similar que en la cristalización en equilibrio, en la cristalización fraccionada los primeros elementos en irse a la fase sólida serán los elementos compatibles, por lo que el fundido residual se enriquecerá conforme avanza la cristalización en elementos incompatibles. La diferencia será que conforme la cristalización (X) tiende a 1, la concentración de los elementos compatibles (D>1) tenderá a cero, mientras que los elementos incompatibles (D<1) tenderán a infinito (Figura 23). Sin embargo, el enriquecimiento tan extremo de los elementos incompatibles en el fundido residual ocurre raramente, pues el contenido de sílice aumenta también conforme aumenta el grado de cristalización, esto aumenta el coeficiente de partición de los elementos, incorporándolos a alguna fase cristalina y limitando su enriquecimiento.



Figura 23. Gráfica de concentración de elementos en la fase líquida residual con respecto a su concentración en la fase líquida inicial (C<sup>I</sup>/C<sup>o</sup>) dependiendo del grado de cristalización (X) para diferentes valores de coeficiente de partición (D), utilizando la ecuación para cristalización fraccionada: C<sup>I</sup>/C<sup>o</sup> =  $(1 - X)^{D-1}$ . Modificado White, (2013).

Entender cómo se comportan los elementos traza durante la fusión y la cristalización nos permite inferir como se generan las rocas ígneas. Como se muestra en las gráficas anteriores, cuando la fusión parcial, ya sea en equilibrio o fraccionada, es pequeña (F < 0.3), los elementos incompatibles tienen variaciones muy significativas. Esto quiere decir que estudiar los elementos incompatibles nos puede indicar el grado de fusión de la fuente del magma que originó la roca en estudio. Por otra parte, los elementos compatibles varían mucho más que los incompatibles a bajos grados de cristalización (X < 0.3), es por esto que los elementos compatibles son mejores indicadores del grado de cristalización de un magma.

#### -Ejercicios

Para finalizar, se presentan a continuación una serie de ejercicios didácticos con el objetivo de que el alumno tenga la posibilidad de practicar lo aprendido sobre elementos mayores y traza de la asignatura de geoquímica. De esta manera, con su resolución se espera que se refuercen los conocimientos y se manifiesten las posibles dudas.

#### Ejercicio 1:

Normalizar la abundancia de las tierras raras en un basalto N-MORB (normal midocean ridge basalt), en un basalto E-MORB (enriched MORB) y un OIB (Ocean Island Basalt). Utilizando los valores de la condrita (Anders & Grevese, 1989) para la normalización y analizar los resultados.

ppm	Condrita A&G '89	N-MORB	E-MORB	OIB
La	0.2347	2.5	6.3	37
Ce	0.6032	7.5	15	80
Pr	0.0891	1.32	2.05	9.7
Nd	0.4524	7.3	9	38.5
Sm	0.1471	2.63	2.6	10
Eu	0.056	1.02	0.91	3
Gd	0.1966	3.68	2.97	7.62
Tb	0.0363	0.67	0.53	1.05
Dy	0.2427	4.55	3.55	5.6
Но	0.0556	1.01	0.79	1.06
Er	0.1589	2.97	2.31	2.62
Tm	0.0242	0.456	0.356	0.35
Yb	0.1625	3.05	2.37	2.16
Lu	0.0243	0.455	0.354	0.3

#### Ejercicio 2:

La siguiente gráfica muestra la abundancia de las tierras raras en un granito, y en una condrita (ambos normalizados). Explicar el enriquecimiento en las tierras raras en el granito y la anomalía de europio. Explicar cómo se generaría este patrón de tierras raras para el granito, si este derivara de un proceso de cristalización fraccionada y como generaría si el granito derivara de un proceso de anatexis (fusión parcial).





#### Ejercicio 3:

Calcular el coeficiente de partición global de Iterbio (Yb) en las siguientes rocas, comparar los resultados e interpretarlos.

- peridotita de espinela: 53% Ol, 18% Cpx, 26% Opx, 3% Sp.
- peridotita de granate: 52% OI, 20% Cpx, 25% Opx, 3% Gt.
- eclogita: 55% Cpx, 45% Gt.

MINERAL	Dyb <sup>mineral</sup>
Olivino (Ol)	0.0170
Clinopiroxeno (Cpx)	0.4320
Ortopiroxeno (Opx)	0.0470
Granate (Gt)	4.1800
Espinela (Sp)	0.0045

#### Ejercicio 4:

Se proporcionan los datos de elementos mayores y traza de unas rocas volcánicas cogenéticas, emplazadas en una zona de subducción.

- 1) Grafica los datos de elementos mayores en diagramas de variación, tomando los valores de SiO<sub>2</sub> como índice de diferenciación (eje x).
- 2) Describe los patrones observados.
- 3) Procura interpretar los patrones observados: ¿Qué información proporcionan sobre los procesos responsables de la evolución magmática desde andesitas basálticas hasta riolitas? Justifica tu respuesta.
- Construye al menos dos diagramas de variación de elementos traza (eje y) contra sílice (eje x) para averiguar si tus interpretaciones son correctas. Extrae conclusiones a partir de los patrones observados.
- 5) Grafica los datos de elementos traza en un diagrama multielementos, normalizándolos con respecto a los valores de un MORB.
- 6) Describe los patrones observados.
- 7) Procura interpretar los patrones observados: ¿cómo se relacionan con el contexto tectónico en el cual se formaron los magmas? Justifica tu respuesta.

Muestra	LM 1	LM 2	LM 3	LM 4	LM 5	LM 6	LM 7	LM 8	LM 9	LM 10	LM 11	LM 12	LM 13	LM 14	LM 15	MORB
SiO <sub>2</sub>	64.28	69.94	63.95	67.70	74.60	56.93	73.87	53.66	53.68	54.35	60.63	53.00	55.52	54.56	61.03	Walores
TiO <sub>2</sub>	0.75	0.49	0.78	0.65	0.43	1.12	0.14	1.38	1.52	1.29	0.92	1.38	1.32	1.27	0.94	do
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.99	15.00	16.56	15.32	12.77	17.34	13.55	18.27	17.76	17.27	17.38	18.21	17.37	17.18	17.55	normalia
FeO*	5.27	3.29	5.12	4.21	3.02	7.61	2.55	8.43	8.39	7.68	5.90	8.19	7.70	7.55	5.86	norman- zación)
MnO	0.12	0.05	0.10	0.08	0.03	0.13	0.06	0.07	0.10	0.11	0.08	0.12	0.10	0.11	0.06	2401011)
MgO	2.39	0.33	1.31	1.46	0.11	4.13	0.24	5.13	5.68	6.45	3.41	5.73	5.10	6.11	2.12	
CaO	4.88	3.60	5.35	3.45	1.83	7.87	1.18	8.07	7.82	7.69	6.13	8.09	7.43	8.05	5.87	
Na₂O	3.21	2.76	3.56	3.41	2.64	3.31	3.18	3.80	3.97	3.88	3.58	4.13	4.09	3.82	3.93	
K <sub>2</sub> O	2.89	4.38	3.03	3.53	4.40	1.25	5.17	0.87	0.76	0.95	1.71	0.83	1.03	1.02	2.36	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.21	0.17	0.24	0.20	0.17	0.31	0.06	0.32	0.32	0.33	0.26	0.32	0.34	0.33	0.27	
suma	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
Sc	15	10	15	10	7	20	9	15	15	15	12	15	14	16	11	
v	93	37	80	70	32	165	13	199	203	166	133	200	179	193	145	
Cr	11	5	9	11	8	70		224	181	202	48	214	139	208	36	
Co	11	4	9	8	3	19	2	25	33	34	38	37	31	45	29	
Ni	11	8	22	4	3	12	10	85	71	83	23	101	68	74	19	
Cs	3.03	8.48	4.65	31.58	5.57	36.54	7.00	0.85	0.54	0.34	0.93	0.42	1.02	0.86	2.13	0.01
Rb	97	181	107	381	198	69	182	15	13	15	46	14	19	21	53	1
Ва	511	543	528	581	618	482	431	213	211	315	511	219	274	309	511	6
Th	8.79	12.54	9.06	13.24	15.43	3.84	10.50	1.10	1.28	1.34	3.72	1.25	1.48	2.03	3.46	0.12
U	2.95	5.48	3.16	4.94	6.24	1.34	4.40	0.35	0.48	0.44	0.78	0.41	0.52	0.63	1.61	0.05
Nb	10.44	9.83	10.77	10.26	11.04	7.50	8.50	5.91	4.91	7.33	5.56	4.73	7.16	5.57	5.20	2.33
Та	1.06	1.22	1.14	0.99	1.14	0.52	1.20	0.28	0.27	0.49	0.40	0.30	0.50	0.40	0.38	0.13
La	22.63	27.49	28.92	27.76	29.76	16.15	28.94	12.73	12.68	15.74	20.47	12.48	14.78	16.06	19.72	2.50
Ce	47.21	54.17	55.93	57.62	62.26	37.27	56.83	28.40	30.21	36.03	44.09	30.09	35.36	36.63	38.59	7.50
Pb	12.07	14.62	15.87	15.41	17.03	6.57	26.30	3.35	3.62	5.29	8.35	3.80	5.81	5.73	9.58	0.30
Pr	5.81	6.61	6.95	6.88	7.98	4.77	6.40	4.02	4.46	4.67	5.41	4.11	4.90	4.79	5.68	1.32
Sr	269	121	248	191	139	374	67	441	474	474	455	484	494	459	464	90
Nd	24.76	26.09	28.34	27.19	32.80	20.11	24.44	18.95	20.02	21.02	21.48	19.17	22.18	20.90	23.99	7.30
Zr	151	143	163	166	134	148	93	115	130	132	161	130	150	139	151	74
Hf	4.50	4.44	4.71	4.81	4.20	3.81	3.40	3.10	3.32	3.24	3.79	3.16	3.59	3.50	3.91	2.05
Sm	5.48	5.64	6.04	5.92	7.61	4.59	4.89	4.39	5.18	4.78	4.75	4.70	5.06	4.55	5.13	2.63
Eu	1.20	1.00	1.27	0.97	0.93	1.24	0.50	1.51	1.69	1.51	1.40	1.47	1.65	1.58	1.38	1.02
Gd	5.00	5.30	5.74	5.54	6.94	4.40	4.26	3.81	3.94	3.76	3.44	3.63	4.11	3.95	4.11	3.68
Tb	0.90	0.90	0.96	0.94	1.20	0.74	0.74	0.57	0.62	0.56	0.51	0.57	0.61	0.61	0.59	0.67
Dy	4.90	4.90	5.17	4.97	6.15	3.96	4.05	3.30	3.37	2.86	2.78	3.19	3.13	3.17	3.14	4.55
Но	1.00	1.00	1.10	0.97	1.18	0.78	0.87	0.66	0.65	0.59	0.52	0.65	0.57	0.68	0.62	1.01
Er	3.00	2.80	2.92	2.85	3.36	2.31	2.41	1.55	1.54	1.39	1.22	1.43	1.35	1.52	1.35	2.97
Y	27.92	29.49	30.37	31.66	37.14	24.20	22.10	16.26	16.87	15.11	13.90	15.95	15.80	17.00	15.50	3.05
Yb	2.72	2.69	2.73	2.70	2.99	2.20	2.34	1.43	1.45	1.29	1.21	1.35	1.18	1.41	1.18	28.00
Lu	0.40	0.40	0.42	0.40	0.43	0.33	0.35	0.21	0.21	0.18	0.18	0.21	0.18	0.23	0.17	0.46

### -Bibliografía consultada

- Anders, E., & Grevesse, N. (1989). Abundances of the elements: meteoric and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta 53*, 197-214.
- Frost, B.R., & Frost, C.D. (2014). *Essentials of Igneous and Metamorphic Petrology*. Cambridge University Press.
- Best, M.G. (2003). Igneous and Metamorphic Petrology. Blackwell .
- Cameron, A.G. (1970). Abundances of the Elements In the Solar System. *Space Science Reviews 15*, 121-146.
- Gill, R. (2010). Igneous Rocks and Processes. A Practical Guide. Wiley-Blackwell.
- Guillot , B., & Sator, N. (2011). Noble gases in high-pressure silicate liquids: A computer simulation study. Obtenido de arvix.org: http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1112/1112.2055.pdf
- Henderson, P. (1984). Rare Earth Elements Geochemistry. Amsterdam: Elsevier.
- Hernandez-Bernal, M. (2015). El modelado geoquímico de rocas ígneas: una aproximación a los procesos naturales. *Ciencia Nicolaita, 65*, 54-77.
- Magee, C.W. (2008). Condrite normalization. Obtenido de Lab Lemming Lounge : http://lablemminglounge.blogspot.mx/2008/03/chondrite-normalization.html
- Korotev, R.L. (2005). "Rare Earth Plots" and the Concentrations of Rare Earth Elements (REE). Obtenido de http://meteorites.wustl.edu/goodstuff/ree-chon.htm
- Krauskopf, K.B. (1995). Introduction to Geochemistry. McGraw-Hill Education.
- Litter, M.I., Armienta, M.A., Farías, S.S. (eds.) (2009). *IBEROARSEN- Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos.* Argentina: CYTED.
- McDonough, W.F., & Sun, S.S. (1995). Composition of the Earth. Chemical Geology 120, 223-253.
- Selley, R.C., Cocks, L.R.M., Plimer, I.R. (2005). Encyclopedia of Geology. Liverpool: Elsevier Ltd.
- Rollinson, H.R. (1993). Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation. Essex, England: Pearson Education Limited.
- López-Ruiz, J. (1986). Aplicación de la Geoquímica de Elementos Traza a la Génesis de las Rocas Ígneas. *Estudios Geológicos 42*, 239-258.
- Shaw, D.M. (2007). Trace Elements In Magmas. A Theoretical Treatment. Cambridge .
- Todaro, S. (2013). *Ruby...? E' il rubino la pietra della passione*. Obtenido de Italia Post: http://www.italiapost.info/35023-ruby-e-il-rubino-la-pietra-della-passione/
- Torre, F. (2002). Apuntes de Espectofotometría. *Espectrometria. Fonaments Químics. Univ. Girona*, 13-20.
- White, W.M. (2013). Geochemistry. Oxford: Wiley-Blackwell.
- White, W.M. (2015). Probing The Earth's Deep Interior Through Geochemistry. *Geochemical Perspectives*, 95-116.
- Winter, J.D. (2014). Principles of Igneous and metamorphic petrology. Pearson Education Limited.