UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA







Laura Mori Eduardo Becerra Torres





1.1

ÍNDICE

	Prefa	cio6
1.3	1.	Geoquímica de la Tierra silicatada
	1.1	Del Big Bang a la Tierra12
	1.1.1	El origen de los elementos químicos 12
1 /	1.1.2	El origen del sistema solar 15
1.4	1.1.3	La diferenciación química de la Tierra
	1.1.4	Los meteoritos, clave del pasado 21
1.5	1.2	Elementos mayores y traza en sistemas magmáticos26
	1.2.1	Elementos mayores y traza en sistemas magmáticos:
		definición e importancia26
1.0	1.2.2	Los elementos mayores como herramientas
1.0		petrogenéticas: los diagramas de variación
	1.2.3	Los elementos traza: clasificación y comportamiento
		químico
	1.2.4	Distribución de los elementos traza en sistemas ígneos 40
	1.2.5	Distribución de los elementos traza durante
2.1		la fusión y la cristalización 43
	1.3	Isótopos radiogénicos en sistemas magmáticos48
	1.3.1	Isótopos estables y radiactivos
2.2	1.3.2	Mecanismos de decaimiento radiactivo
	1.3.3	El decaimiento radiactivo y la ecuación fundamental
		de los sistemas isotópicos 52
	1.3.4	Los principales sistemas de isótopos radiogénicos 54
	1.4	Geoquímica del manto68
3.1	1.4.1	Métodos directos e indirectos para el estudio del manto . 68
	1.4.2	Estructura del manto
	1.4.3	Composición de elementos mayores del manto
	1.4.4	Composición mineralógica del manto
3.2	1.4.5	Los reservorios geoquímicos del manto

1.6	Geoquímica de la corteza continental9
1.6.1	Composición química de la corteza continental 9
1.6.2	Procesos involucrados en la formación y evolución
	química de la corteza continental
2.	Geoquímica de las aguas naturales10
2.1	Las aguas naturales10
2.1.1	Introducción a las soluciones acuosas10
2.1.2	Interacciones solvente-solvente, solvente-soluto
	y soluto-soluto en las aguas naturales 11
2.1.3	Actividad de las especies disueltas
	en las aguas naturales
2.1.4	El equilibrio químico11
2.1.5	La disociación del agua pura y la escala del pH11
2.1.6	Ácidos y bases 11
2.1.7	El sistema CO_2 -H ₂ O y el pH de las aguas naturales 12
2.2	Los isótopos estables en el ciclo hidrológico12
2.2.1	Efecto de las diferencias de masa en el comportamiento
	químico de los isótopos de un elemento 12
2.2.2	Terminología 12
2.2.3	El fraccionamiento isotópico 12
2.2.4	Isótopos estables de hidrógeno y oxígeno
	en el ciclo hidrológico 12
2.2.5	Estratigrafía de los isótopos estables
	de oxígeno y paleoclimatología 13
3.	Interaction agua-roca15
3. 3.1	Procesos de meteorización química13
3. 3.1 3.1.1	Procesos de meteorización química13 Meteorización química: definición, mecanismos

3.2

3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

1.5 1.5.1

1.5.2

4

1.2	3.1.2 3.1.3 3.1.4	Disolución congruente y solubilidad de los principales minerales formadores de rocas
1.3	3.2	Los minerales arcillosos y sus interacciones
	3.2.1	Estructura de los minerales arcillosos
1.4	3 2 3	grupos de minerales arcillosos
1 5	2.2.2	iónico en los minerales arcillosos
1.5	5.2.4	de la doble capa eléctrica
1.6	Refer	encias bibliográficas172
2.1		
2.2		
3.1		
3.2		

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

3.1

3.2

PREFACIO

Los apuntes como recurso didáctico para el aprendizaje significativo de la geoquímica en el "aula invertida"

ÍNDICE • REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS • LEGAL

La geoquímica aplica los principios de las ciencias químicas al estudio de la Tierra con el objetivo de conocer las características composicionales de sus principales subsistemas (por ejemplo, la geósfera y la hidrósfera) y explicar cómo estos interactúan entre sí. Por el tipo y la extraordinaria variedad de temáticas que aborda, la geoquímica es una de las disciplinas más complejas de las ciencias de la Tierra, pero también es una de las más trascendentales para la formación de las ingenieras y los ingenieros geólogos, porque proporciona las herramientas necesarias para abordar y resolver una variedad de problemas, desde la exploración y explotación de los recursos minerales hasta la contaminación de aguas y suelos.

En el plan de estudios 2016 de la carrera de Ingeniería Geológica, Geoquímica es una asignatura obligatoria de quinto semestre, de tipo teórico, que se imparte cuatro horas por semana a dos o tres grupos de 20 estudiantes. El programa muy extenso de la asignatura, aunado al poco tiempo a disposición para abarcar todos los contenidos, induce a menudo a recurrir al método expositivo para la impartición de clases, lo cual tiende a generar una actitud pasiva y una dependencia doctrinal del alumnado respecto al o la docente, reduciendo la motivación y el compromiso con el aprendizaje. Otro problema relacionado con el aprendizaje de la geoquímica es la escasez de recursos didácticos, pues actualmente el único material de referencia para el estudio de la asignatura son los libros de texto disponibles en la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería que, a pesar de ser una fuente de información extremadamente valiosa, están escritos en el idioma inglés, con un lenguaje muy especializado y poco didáctico que puede dificultar la comprensión de temas de por sí complejos. Las problemáticas descritas llevan a un aprendizaje mnemónico y poco significativo de la materia, que en ocasiones se plasma en un alto porcentaje de reprobación y, más a menudo, se manifiesta en las deficiencias que muestran las y los estudiantes al enfrentarse con

las asignaturas subsecuentes del plan de estudio o con la actividad profesional.

Estas consideraciones remarcan la necesidad de implementar estrategias didácticas que fomenten el aprendizaje significativo de la geoquímica en la Facultad de Ingeniería y contar con materiales didácticos de calidad que faciliten el alcance de dicho objetivo.

Los presentes apuntes forman parte de una colección más amplia de recursos didácticos que también incluye videos, cuestionarios de autoe-valuación y diversos tipos de actividades acompañadas de rúbricas de evaluación, los cuales se han elaborado en el marco de los proyectos
 DGAPA-PAPIME PE102917 y PE103618 como materiales de referencia para poder implementar el modelo didáctico del "aula invertida" en el curso de Geoquímica.

"Invertir el aula" significa transferir el proceso tradicional de impartición de clase desde el salón a la casa para poder dedicar las horas presenciales al desarrollo de actividades enfocadas a reforzar lo aprendido individualmente. De esta forma, se optimiza el tiempo que las y los estudiantes deberían dedicar al estudio de la asignatura, se fomenta su participación y compromiso dentro y fuera del aula, y se promueve un aprendizaje más significativo, consciente y responsable.

Disponiendo de los apuntes de Geoquímica y apoyándose en los videos didácticos y los cuestionarios de autoevaluación, las y los estudiantes podrán activar las competencias cognitivas básicas (conocer y memorizar) de manera autónoma y directamente en su casa. Este proceso les permitirá gestionar el estudio de acuerdo con sus ritmos y necesidades y las/ los responsabilizará de su propio aprendizaje. Por otra parte, en el salón se realizarán actividades cooperativas enfocadas a reforzar y profundizar los conceptos aprendidos individualmente mediante el ejercicio de habilidades de orden mayor (analizar, integrar, sintetizar, relacionar, predecir y evaluar). Esta etapa de trabajo promoverá la participación y el aprendizaje entre pares, el alcance de un aprendizaje significativo y el logro de los objetivos del curso.

7

3.1

2.2

1.1

1.2

1.3

Interacción agua-roca

Geoquímica de las aguas naturales

Organización de los apuntes

1.1

1.2

1.3

El contenido temático de los apuntes está organizado en tres grandes bloques: el primero está enfocado a analizar las características y el comportamiento geoquímico de la porción rocosa de la Tierra; el segundo, la geoquímica de las soluciones acuosas naturales, mientras que el tercer bloque, las interacciones químicas que ocurren entre estos dos subsistemas.

1.4 El bloque temático 1. Geoquímica de la Tierra silicatada consta de seis temas. En el tema 1.1 Del Big Bang a la Tierra se analizan los procesos de formación de los elementos químicos, el origen del sistema solar y los procesos involucrados en la formación y diferenciación de la Tierra 1.5 con el objetivo de comprender en qué manera nuestro planeta ha adquirido la composición química y estructura física que lo caracterizan. En el tema 1.2 Elementos mayores y traza en sistemas magmáticos se 1.6 analizan las características y el comportamiento químico de los elementos que conforman las rocas ígneas como herramientas para examinar los procesos de generación y evolución magmática. En el tema 1.3 Isótopos radiogénicos en sistemas magmáticos se describen los principios básicos del decaimiento radiactivo y se examinan los principales sistemas de isótopos radiogénicos como herramientas para el estudio geoquímico-2.1 petrogenético de la Tierra silicatada. En el tema 1.4 Geoquímica del manto se describen las principales características físicas, mineralógicas y composicionales del manto, y se usan los datos de elementos traza e isótopos radiogénicos para analizar el efecto que la generación y reciclaje 2.2 de la corteza terrestre ha tenido en la evolución química de este reservorio. En el tema 1.5 Geoquímica de la corteza oceánica se describen las principales características petrológicas y estructurales de la corteza oceánica, y se analizan las variaciones composicionales de los basaltos de dorsal mesooceánica con el objetivo de identificar los parámetros y procesos que gobiernan las características químicas y físicas de este reservorio. Final-3.1 mente, en el tema 1.6 Geoquímica de la corteza continental se examina la composición de elementos mayores y traza de la corteza continental, y se analiza la información que proporcionan los datos geoquímicos sobre los 3.2 procesos involucrados en la génesis y evolución de este reservorio.

El bloque temático 2. Geoquímica de las aguas naturales incluye dos temas. En el tema 2.1 Las aguas naturales se analizan los parámetros y 1.2 procesos que afectan la capacidad reactiva de las especies disueltas en las aguas naturales, se describe un método para calcular el coeficiente de actividad de los electrolitos disueltos en las aguas naturales más 1.3 comunes y se usan las constantes de equilibrio de las reacciones de disociación de ácidos para predecir la concentración de las especies carbonatadas disueltas en las aguas naturales. Por otra parte, en el tema 2.2 Los isótopos estables en el ciclo hidrológico se describen los principios 1.4 básicos del fraccionamiento de los isótopos estables ligeros, se examina el comportamiento de los isótopos estables de hidrógeno y oxígeno en el ciclo hidrológico y se explica en qué manera los procesos de evaporación y condensación afectan la composición isotópica del agua presente 1.5 en la atmósfera, la hidrósfera y la criósfera bajo diferentes condiciones climáticas.

El bloque temático 3. Interacción agua-roca incluye dos temas. En el tema 3.1 Procesos de meteorización química se describen los procesos de meteorización química que afectan los minerales formadores de rocas en la corteza terrestre, los productos que generan y los cambios que inducen en la composición química y en el pH de las aguas naturales. En cambio, en el tema 3.2 Los minerales arcillosos y sus interacciones con las aguas naturales se describen las características mineralógicas de los principales grupos de minerales arcillosos y se examinan los procesos de adsorción e intercambio iónico a través de los cuales las arcillas interactúan con las aguas naturales.

Sobre la elaboración y las características de los apuntes

Para la elaboración de los apuntes se han consultado revistas especializadas y los libros de texto más actualizados en el campo de la geoquímica. Se ha analizado el contenido e integrado la información esencial, procurando sintetizarla de una manera eficaz, resaltando los aspectos fundamentales de cada tema. Los apuntes se han redactado utilizando

3.1

un lenguaje formal, claro y sencillo con el propósito de facilitar la comprensión y retención de conceptos complejos.

El texto se apoya de 102 figuras que ilustran, explican y organizan los conceptos teóricos más importantes, clarificándolos y facilitando su comprensión. El cuadriculado y la fuente caligráfica informal dan un 1.3 toque personal a las figuras, recordando un cuaderno de apuntes con el cual la/el estudiante está familiarizada/o. También se incluyen 12 tablas que permiten visualizar información cuantitativa inherente a los temas 1.4 tratados; en las tablas, columnas de distintos colores facilitan la lectura de diferentes tipos de datos. Adicionalmente, se introduce un nuevo elemento didáctico ilustrativo denominado bloc de notas, mediante el cual se presenta información de una manera más informal y eficaz o se 1.5 realizan demostraciones matemáticas. Con los 10 blocs de notas se recrea un contexto de aprendizaje que la/el estudiante conoce y en el cual se siente cómoda/o: su cuaderno de apuntes. Elementos dinámicos como 1.6 flechas, círculos y anotaciones guían a la/el estudiante en el proceso de aprendizaje de una manera que simula —y estimula— el clásico método de estudio.

> Laura Mori Eduardo Becerra Torres

3.2

3.1

2.1

2.2

1.1

Geoquímica de la Tierra silicatada

3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

1		1	
Ŧ	0	Ŧ	

1.2

1.3

1.4

1.6

2.1

2.2

1.1 DEL *BIG BANG* A LA TIERRA

En este capítulo se analizarán los procesos de formación de los elementos químicos, el origen del sistema solar y los procesos involucrados en la formación y diferenciación de la Tierra con el objetivo de comprender de qué manera nuestro planeta ha adquirido la composición química y estructura física que lo caracterizan. Asimismo, se examinarán las características composicionales de los principales tipos de meteoritos, cuyo estudio ha sido clave para nuestro entendimiento de la historia temprana del sistema solar.

1.5 1.1.1 El origen de los elementos químicos

El Big Bang y la nucleosíntesis cosmológica

El universo suele visualizarse como una burbuja en expansión en la cual las galaxias se alejan unas de otras a velocidades extraordinarias. Se considera que la expansión del universo ocurrió en respuesta a una explosión cataclísmica denominada Big Bang. De acuerdo con la teoría del Big Bang, toda la materia y la energía estaban inicialmente concentradas en un punto extremadamente pequeño e infinitamente denso que hace 13.7 Ga explotó y originó un universo en expansión. Los modelos evolutivos indican que, en los primeros instantes de su existencia, el universo era tan pequeño, denso y caliente que estaba constituido esencialmente de energía pura; sin embargo, después de unos cuantos segundos, protones, neutrones y electrones empezaron a condensarse a partir de la energía y a organizarse para formar los átomos de los elementos más ligeros (principalmente hidrógeno, con un menor porcentaje de helio y trazas de litio). El proceso de generación de los elementos ligeros en los primeros instantes de vida del universo se conoce como nucleosíntesis cosmológica (figura 1.1.1). Conforme el universo seguía expandiéndose y enfriándose, la fuerza de atracción gravitacional provocó la organización de los átomos de hidrógeno en aglomerados irregulares denominados "nebulosas", a partir de las cuales se formarían las primeras estrellas.

3.2



El origen de las primeras estrellas del universo

Cuando el universo tenía una edad de 200 millones de años, contenía inmensas nebulosas remolineantes dispersas en el espacio. Posibles heterogeneidades en la distribución de los gases llevaron a la contracción gravitacional de dichas nebulosas, las cuales se volvieron más masivas y densas, y empezaron a rotar con una velocidad progresivamente mayor. Por efecto de la fuerza de gravedad y de la rotación, las nebulosas adquirieron la forma de discos, en cuyos núcleos la creciente acumulación de los gases iba originando una esfera muy densa (protoestrella). La continua contracción de los gases en las protoestrellas determinó un incremento de temperatura tan extraordinario que, alcanzados los 10 millones de grados, se dispararon las primeras reacciones de fusión de núcleos de hidrógeno

para formar núcleos de helio. La inconmensurable cantidad de energía liberada durante los procesos de fusión termonuclear iluminó las protoestrellas, lo cual las transformó en las primeras estrellas del universo.

1.3Las estrellas como fábricas de elementos: nucleosíntesis
estelar y explosiva

1.1

1.2

 Las primeras estrellas que iluminaron el universo estaban compuestas esencialmente de hidrógeno, pues este representaba el principal producto de la nucleosíntesis cosmológica. Fue gracias a los procesos activos en el núcleo de las estrellas y a los que ocurrieron al momento de su muerte
 que se generaron los otros elementos químicos de la tabla periódica.

El núcleo de las estrellas puede considerarse como una fábrica de elementos en la cual se crean átomos progresivamente más pesados por 1.6 fusión de los más ligeros en un proceso secuencial denominado nucleosíntesis estelar (figura 1.1.1). El primer elemento que se origina por fusión de los átomos de hidrógeno es el helio. Posteriormente, el incremento de la densidad nuclear relacionado con la formación de He induce la contracción gravitacional de la estrella y lleva a un aumento de temperatura suficiente como para impulsar la generación de carbono y oxígeno 2.1a partir de la fusión de los núcleos de helio. A su vez, el consumo de He en el núcleo lleva a una ulterior contracción gravitacional de la estrella, por lo que se alcanzan las temperaturas necesarias para sintetizar silicio a partir de los núcleos de C y O. La nucleosíntesis termina con la produc-2.2 ción del hierro (número atómico 26), pues se necesitarían temperaturas demasiado altas para rebasar la fuerza de repulsión electrostática entre los núcleos de dicho elemento y fusionarlos.

 Los elementos producidos por nucleosíntesis estelar son posterior mente dispersados en el universo en la etapa de muerte de las estrellas: las menos masivas liberan materia en forma de un gran caparazón de gases que las transforma primero en gigantes rojas y, finalmente, en enanas blancas, mientras que las de mayor tamaño expulsan materia de manera muy violenta mediante explosiones cataclísmicas denominadas supernovas. Es durante las supernovas que se libera la cantidad de energía necesaria para la síntesis de los elementos más pesados que Fe (hasta U y Th) en un proceso denominado nucleosíntesis explosiva (figura 1.1.1).

Una vez dispersados en el espacio, los elementos originados por las primeras estrellas se juntaron para formar nuevas nebulosas a partir de las cuales se crearían estrellas composicionalmente más heterogéneas. Este proceso de creación de elementos y posterior reciclaje en nuevas generaciones de estrellas se ha repetido cíclicamente en el tiempo y ha contribuido en generar la diversidad química que caracteriza actualmente la materia del universo.

1.1.2 El origen del sistema solar

^{1.6} La nebulosa primitiva y el nacimiento del Sol

Se considera que el sistema solar se desarrolló hace más de 4.5 Ga a partir de una gran nube de gas y polvo (partículas sólidas de tamaño fino), denominada **nebulosa primitiva**, que sufrió un colapso gravitacional posiblemente inducido por una onda de choque relacionada con alguna supernova cercana. Los materiales de la nebulosa debieron haberse originado por procesos de nucleosíntesis en estrellas preexistentes para ser posteriormente dispersados en el medio interestelar por las supernovas que pusieron fin a la vida de dichas estrellas.

Durante la contracción gravitacional, la rotación de los materiales determinó un aplanamiento de la nebulosa primitiva, la cual adquirió el aspecto de un disco. Al mismo tiempo, la energía potencial de los materiales acelerados hacia el centro del disco se transformó en calor, lo que produjo un extraordinario aumento de temperatura en esa región y disparó las reacciones de fusión nuclear que encendieron el **Sol.**

3.1

1.1

1.2

1.5

2.1

Composición química del Sol, de la nebulosa primitiva y del sistema solar

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

El análisis espectral de la luz solar recibida por los telescopios permite tener un cuadro bastante preciso de las abundancias de los elementos químicos presentes en el Sol. Considerando que el Sol constituye más del 99% de la masa total del sistema solar, su composición puede considerarse representativa de la de dicho sistema y de la nebulosa primitiva a partir de la cual se originó.

En la figura 1.1.2 se muestra la curva de abundancias elementales en el sistema solar. Hidrógeno y helio, los principales productos de la nucleosíntesis cosmológica, son los elementos más abundantes, ya que conforman en conjunto más del 98% de su masa.



 Por otra parte, litio, berilo y boro muestran un marcado empobrecimiento a comparación con los otros elementos ligeros. Este patrón se debe a que, por la alta inestabilidad de los núcleos de Be, las reacciones de nucleosíntesis estelar proceden directamente de He a C, mientras que Li, Be y B son producidos en pequeñas cantidades por la desintegración de núcleos más pesados bombardeados por rayos cósmicos.

Una característica peculiar de la composición del sistema solar es la gradual disminución de las concentraciones elementales conforme aumenta el número atómico. Se considera que esta tendencia refleja la dificultad de sintetizar los átomos progresivamente más pesados (en particular, los que tienen un número atómico mayor a 26, que se generan por nucleosíntesis explosiva).

Otro rasgo distintivo de la composición del sistema solar es el mayor enriquecimiento en elementos con número atómico par, que en promedio son diez veces más abundantes que sus vecinos con número atómico impar. Esta característica, que produce un patrón en sierra en la curva de abundancias, se relaciona con la mayor estabilidad de los átomos que contienen un número par de protones en el núcleo.

2.1 Condensación, acreción y colisiones: la formación de los planetas

1.1

1.4

1.5

1.6

2.2

3.1

3.2

Al momento de la ignición del Sol, las altas temperaturas que dominaban en la porción interna del disco debieron haber inducido la vaporización de la mayoría de las partículas sólidas originalmente presentes en la nebulosa. Cuando la región empezó a enfriarse, los gases volvieron a condensarse en forma de polvo (el proceso podría describirse como una sublimación inversa) y se fueron solidificando de manera secuencial de acuerdo con su temperatura de condensación (T_c) (figura 1.1.3). Los primeros en condensarse fueron los elementos y compuestos refractarios (Tc > 1400 K), representados por los elementos del grupo del platino y los óxidos de calcio, titanio y aluminio. Posteriormente, condensaron los elementos y compuestos transicionales y moderadamente volátiles

17

 $(T_c = 1350 - 800 \text{ K})$ como las aleaciones de Fe y Ni, los silicatos máficos, la plagioclasa y los sulfuros de Fe. Cerca del Sol, las temperaturas permanecieron bastante calientes como para impedir la condensación de los compuestos más volátiles ($T_c \ll 800 \text{ K}$).

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

3.1

3.2

1.1

1.2

	2000	grupo del Pt REFRACTARIOS
		corindón (Al₂O₃) perovskita (CaTiO₃)
	1500	espinela (MgAl₂O₄)
	1500	diópsido (CaMgSi₂O₅)
		forsterita (Mg_2SiO_4) Fe metálico
Ŷ		anortita (Ca $Al_2Si_2O_8$) enstatita (MgSiO ₃)
C a		MODERADAMENTE VOLÁTILES
peratur	1000	– plagioclasa [(Na,Ca)(Al,Si)₄O₂]
temp		(Mg, Fe) SiO4 traility (FeS)
		(Mg, Fe)SiO ₃
	500	
	000	magnetita (Fe304)
		filosilicatos [(Mg, Al, Fe) ₆ (Al, Si) ₆ O ₁₀ (OH) _{&}]
		sulfatos y carbonatos
		hielos de H ₂ O, NH ₃ y CH ₄

2.2 Por otra parte, las menores temperaturas que caracterizaban las regiones más externas del disco evitaron la vaporización de las partículas metálicas y silicatadas, y permitieron la formación de hielos de agua, metano y amoniaco por condensación de los elementos más volátiles.

> A la fase de **condensación** de los elementos y compuestos químicos siguió la etapa de **acreción**, durante la cual las partículas sólidas de tamaño microscópico empezaron a agregarse en cuerpos de tamaño progresivamente más grande (figura 1.1.4). Se considera que las fuerzas de atracción electrostática fueron responsables de la formación de agregados sólidos del tamaño de centímetros y que dichos cuerpos alcanzaron

el tamaño de planetesimales, protoplanetas y, finalmente, planetas mediante interacciones gravitacionales acumulativas que les permitieron incorporar todo el material que encontraban en su órbita (proceso de "crecimiento oligárquico" que llevó a la formación de pocos objetos de gran tamaño).

1.1

1.2



La hipótesis de la condensación y posterior acreción planetaria explica por qué los planetas que se encuentran más cerca el Sol (Mercurio, Venus, Tierra y Marte) presentan una composición rocoso-metálica y un menor contenido de volátiles, mientras que los planetas que se desarrollaron en las regiones más alejadas (Júpiter, Saturno, Urano y Neptuno) contienen una mayor proporción de elementos volátiles en forma de hielos y gases.

1.1.3 La diferenciación química de la Tierra

La hipótesis de la acreción planetaria resalta la importancia que tuvieron las colisiones violentas en la historia del sistema solar. Todos los planetas, incluyendo la Tierra, debieron experimentar impactos gigantes durante las etapas finales de su crecimiento, cuando la mayoría de los detritos habían sido barridos de sus órbitas y solo permanecían los objetos más grandes. Por ejemplo, se considera que el impacto que tuvo la Tierra con un cuerpo planetario del tamaño de Marte provocó que este se desintegrara y que, a partir de la agregación de los detritos disparados en órbita, se formara la Luna.

La extraordinaria cantidad de energía liberada durante los impactos gigantes, aunada a las radiaciones emitidas por el decaimiento de los isótopos radiactivos, proporcionaron el calor necesario para que se llevara a cabo una fusión significativa de los materiales terrestres, lo que permitió una redistribución de los elementos químicos de acuerdo con su densidad (figura 1.1.4). Mediante este proceso, denominado diferenciación química, el planeta Tierra desarrolló un núcleo metálico denso conformado por aleaciones de Fe y Ni, rodeado por una capa rocosa compuesta de silicatos de Fe, Mg, Al, Ca, Na y K conocida como manto primitivo.

Cuando, al terminar la etapa de acreción planetaria, la Tierra empezó a enfriarse, el manto estuvo sujeto a procesos de fusión parcial, inducidos tanto por la convección activa en dicho reservorio como por la existencia de anomalías térmicas (figura 1.1.4). La gradual extracción de fundidos ha empobrecido el manto en elementos con bajo punto de fusión (Al, K, Na,

3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

Si) y lo ha enriquecido en los más refractarios, como Mg. Este proceso ha contribuido al desarrollo de dos reservorios químicamente distintos, la **corteza terrestre** y el **manto "empobrecido**", que conforman actualmente la porción silicatada de la Tierra.

1.1.4 Los meteoritos, clave del pasado

Nuestro conocimiento de los procesos involucrados en la formación y evolución de los planetas del sistema solar, así como las estimaciones de la composición global del planeta Tierra y de sus diferentes reservorios, se basan en gran parte en el estudio de los meteoritos.

Los meteoritos son objetos sólidos extraterrestres que impactan sobre la superficie de la Tierra al ser capturados por su campo gravitacional. La mayoría son fragmentos de antiguos cuerpos planetarios que se destruyeron por alguna colisión violenta durante las etapas tempranas o intermedias de su desarrollo.

Dependiendo de sus características composicionales, los meteoritos se clasifican en rocosos, metálicos y rocosos-metálicos: los meteoritos rocosos están conformados esencialmente por silicatos, los meteoritos metálicos contienen aleaciones de hierro-níquel y sulfuros de Fe, mientras que los rocosos-metálicos están compuestos de metales y silicatos en proporciones similares. Los meteoritos rocosos se dividen ulteriormente en condritas y acondritas, dependiendo de la presencia (en el primer caso) o ausencia (en el caso de las acondritas) de unas pequeñas partículas denominadas "condros" (figura 1.1.5).

Las condritas se clasifican también como **meteoritos primitivos**, ya que derivan de cuerpos planetarios que se desintegraron antes de sufrir cualquier proceso de diferenciación química. Sus características mineralógicas, composicionales y texturales proporcionan información valiosa sobre los procesos de condensación y acreción que llevaron a la formación de los planetas del sistema solar.

3.2

3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

21



Por otra parte, acondritas, meteoritos metálicos y rocosos-metálicos se clasifican como meteoritos diferenciados, porque derivan de cuerpos planetarios que habían experimentado cierto grado de diferenciación antes de fragmentarse. El estudio de estos objetos arroja luz sobre los procesos que llevaron al desarrollo de una estructura interna estratificada en los planetas terrestres recién constituidos.

Los meteoritos primitivos

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

3.1

3.2

Las condritas contienen cuatro componentes principales: inclusiones de calcio y aluminio (CAI), agregados ameboidales de olivino (AOA), condros y matriz. Se considera que dichos componentes se formaron de manera aislada en la nebulosa solar y que posteriormente se agregaron para crear los planetas primitivos que representan los cuerpos parentales de las condritas (figura 1.1.6).

Las CAI son partículas blancas de aspecto irregular y tamaño centimétrico hechas de aquellos elementos y compuestos refractarios que fueron los primeros en condensarse en la nebulosa cuando esta tenía temperaturas de hasta 1700 K (óxidos y silicatos de Ca, Al y Ti con pepitas de Pt, W y Mo). Los AOA se derivaron de la agregación de partículas de olivino que condensaron en la nebulosa a temperaturas ligeramente más bajas (1400 K).

Los condros son pequeñas partículas esféricas compuestas de silicatos y vidrio que también debieron haberse formado en condiciones de alta temperatura; sin embargo, sus texturas ígneas sugieren un origen magmático (solidificación de gotitas de magma producido por la fusión por impacto de partículas de polvo en el disco protoplanetario), más que por condensación directa de los gases.

Finalmente, la matriz de las condritas es una mezcla de minerales y material amorfo de grano fino que condensaron en un rango de temperaturas relativamente más bajas durante el progresivo enfriamiento de la nebulosa.



2.2

3.1

3.2

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

Siendo los primeros cuerpos sólidos que se formaron en la nebulosa primitiva, las CAI representan también los objetos más antiguos del sistema solar que se hayan podido fechar. En este sentido, la edad de 4567 Ma que se obtuvo en las CAI de la condrita que en 1969 impactó en el pueblo chihuahuense de Allende (el famoso meteorito Allende) se considera representativa de la edad de formación del sistema solar.

Otra característica peculiar de las condritas es que, excluyendo a Li y a los elementos más volátiles como H, C, N, O y los gases nobles, dichos meteoritos presentan concentraciones elementales prácticamente análogas a

las del Sol (figura 1.1.7). En este sentido, las condritas son las únicas rocas conocidas que pueden considerarse muestras directas de la nube de gas y polvo a partir de la cual se derivaron todos los cuerpos del sistema solar y cuya composición es representativa de la composición global de dicho sistema.



Los meteoritos diferenciados

Antes de fragmentarse, los cuerpos planetarios parentales de acondritas, meteoritos metálicos y rocosos metálicos debieron haber estado sometidos a un notable calentamiento que promovió la fusión de sus materiales constituyentes y la segregación de un núcleo metálico rodeado por una porción de rocas silicatadas. Las edades más antiguas obtenidas en las acondritas indican que los procesos de diferenciación química ocurrieron tan solo unos cuantos millones de años después de la constitución de los cuerpos planetarios condríticos.

3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

Las acondritas son rocas provenientes de la porción silicatada de algún antiguo cuerpo planetario (figura 1.1.8). Algunas se interpretan como el residuo sólido de la fusión de material condrítico, empobrecido en metales y en otros elementos con bajo punto de fusión; otras son rocas ígneas altamente diferenciadas o derivadas de la acumulación de cristales en una cámara magmática; por otra parte, algunas acondritas con aspecto brechado podrían representar fragmentos de algún regolito planetario.



Los meteoritos metálicos se interpretan como **porciones del núcleo** de algún asteroide o planetesimal (figura 1.1.8). Sus texturas, indicativas de un enfriamiento lento, sugieren que los meteoritos metálicos se generaron en el interior de cuerpos del diámetro de decenas o cientos de kilómetros.

Los meteoritos rocosos-metálicos, compuestos de cristales de olivino englobados en una matriz metálica de Fe-Ni, se consideran muestras provenientes del límite manto-núcleo de algún antiguo planeta (figura 1.1.8), pues en dicha región los silicatos del manto podrían haberse hundido en el fundido metálico subyacente.

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

1.2 ELEMENTOS MAYORES Y TRAZA EN SISTEMAS MAGMÁTICOS

En este capítulo se analizarán las características y el comportamiento de los elementos que conforman las rocas ígneas como herramientas geoquímicas estratégicas para examinar los procesos de generación y evolución magmática. La aplicación de la geoquímica de elementos mayores y traza a sistemas magmáticos ha permitido entender cómo se ha formado la Tierra silicatada y por qué el manto y la corteza presentan determinadas características composicionales.

1.2.1 Elementos mayores y traza en sistemas magmáticos: definición e importancia

Los elementos químicos que se encuentran en las rocas ígneas se definen como mayores y traza dependiendo de su concentración. Los **elementos mayores** están presentes en porcentajes superiores al 0.1% en peso (wt.%), se expresan como óxidos y están representados por SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, FeO, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, y volátiles como H₂O y CO₂ (tabla 1.2.1). Los **elementos traza** están en porcentajes inferiores al 0.1 wt.%, se expresan en su forma elemental y su concentración se mide en partes por millón (ppm; como referencia, una concentración del 0.1 wt.% corresponde a 1000 ppm) (tabla 1.2.1). Entre los elementos traza más importantes, se mencionan Sc, V, Cr, Co, Ni, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Pb, Th y U.

Al ser los principales constituyentes de las rocas ígneas, los elementos mayores se utilizan para llevar a cabo su clasificación química (figura 1.2.1). Además, dichos elementos definen la secuencia de minerales que se forman durante un proceso de cristalización y las características químicas de los magmas generados por un proceso de fusión, por lo que pueden proporcionar información valiosa sobre los procesos de generación y evolución magmática. Los elementos mayores gobiernan también algunas importantes propiedades físicas de los magmas, como la viscosidad y la densidad.

1.3

1.5

1.6

2.1

2.2

3.1

Interacción agua-roca

Geoquímica de las aguas naturales

ÍNDICE · REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS · LEGAL

1.1

reportando a los elementos menores somo ávidos		óxido	wt·%		eleme	ento pp	m
reportaniao a los elemientos midyores como oxidos,	>	SiO2	49.20		Ba	5	
se introduce la cantidad correcta de oxigeno en el	S	TiO ₂	2.03	_	Co	32	2
analisis sin la necesidad de medirio directamente	ORI	AI_2O_3	16.10	326	Cr	22	20
	NAY	Fe2O3	2.72	TR	Ni	87	7
	S R	FeO	7.77	50	Pb	7.2	29
	10	MnO	0.18	NTO	Rb	7.7	14
	1EN	MgO	6.44	ME	Sr	19	0
la pérdida por calcinación (P x C) es la pérdida	LEA	CaO	10.50	ELE	Th	0.	15
de peso que se registra al calentar la muestra	E .	Na ₂ O	3.01		υ	0.	16
pulverizada a 800 °C; dicho valor se considera una		K20	0.14		V	28	30
medida del contenido de volátiles		$P_{2}O_{5}$	0.23		Zr	16	0
	4	PxC	1.65				
		total	99.97				
			R				
			20	COLT		RIO	
15 -			BA	SALTO	2	RIO	LITA
15 - fonolita			BA. óxida	SALTO wt.9	2 %	RIO óxido	LITA wt·9
15 - 13 - tefrifon:			BA. óxida SiO2	SALTO wt.9 49.1	20	RIO óxido SiO₂	LITA wt·9 72·8
15 - 13 - tefrifon·			BA. óxida SiO₂ TiO₂	5ALTC 2 wt+5 49+2 1+84) % 20	RIO óxido SiO₂ TiO₂	LITA wt·9 72·8 0·28
75 - 75 - 73 - tefrifon· fonotefr· traquita	ri	olita	BA óxida SiO ₂ TiO ₂ Al ₂ O	5ALTC wt+5 49-2 1-84 3 15-7 2.70	20 4	RIO óxido SiO ₂ TiO ₂ Al ₂ O ₃	LITA wt·9 72.2 0.2 13.3
$\begin{array}{c} 75 \\ 75 \\ 73 \\ 73 \\ 73 \\ 73 \\ 73 \\ 73 \\$	ri	olita	BA $\delta x i do$ SiO_2 TiO_2 Al_2O Fe_2O EaO	5ALTO wt-5 49-, 1.84 15-7 3 3-75 7,13	20 4 9	RIO $\delta xido$ SiO_2 TiO_2 AI_2O_3 Fe_2O_3 Fo_2O_3	LITA wt.9 72.8 0.20 13.3 1.48
75 - fonolita $73 - tefrifon$ $71 - fonotefr traquita$ $7 - tefrita t and$	ri	olita	BA óxida SiO ₂ TiO ₂ Al ₂ O Fe ₂ O FeO	5ALTO wt·5 49.7 1.84 1.84 3.15.7 3.75 7.13 0.22	20 4 9 8	RIO $\delta xido$ SiO_2 TiO_2 AI_2O_3 Fe_2O_3 FeO MnO	LITA wt.9 72.8 0.28 13.3 1.48 1.11
$75 - fonolita$ $73 - tefrifon$ $71 - fonotefr traquita$ $9 - t \cdot and \cdot$ $7 - tefrita t \cdot and \cdot$ $bas \cdot bas \cdot$	ri	olita	BA óxida SiO ₂ TiO ₂ Al ₂ O Fe ₂ O FeO MnC MaO	5ALTC wt+9 49- 1.84 15-7 3.75 7.13 0.0-20 6.75	20 4 9 8 00	RIO $\delta xido$ SiO_2 TiO_2 AI_2O_3 Fe_2O_3 $Fe0$ MnO MaO	LITA wt.9 72.8 0.28 13.3 1.48 1.11 0.00
75 - fonolita $73 - tefrifon$ $71 - fonotefr traquita$ $7 - tefrita t and$ $7 - tefrita t bas$	ri	olita	BA óxida SiO ₂ TiO ₂ AI ₂ O Fe ₂ O FeO MnC MgO CaO	5ALTC wt+5 49-7 1.84 3.75 3.75 7.13 0.20 6.73 9.4	20 4 7 9 8 0 3 7	RIO óxido SiO₂ TiO₂ Al₂O₃ Fe₂O₃ FeO MnO MgO CaO	LITA wt·9 72·8 0·28 13·3 1·48 1·11 0·00 0·39 1·14
$75 - fonolita$ $73 - tefrifon$ $71 - fonotefr traquita$ $9 - t \cdot and \cdot$ $7 - tefrita t \cdot and \cdot$ $5 - t \cdot bas \cdot bas$	ri	olita	BA óxida SiO ₂ TiO ₂ Al ₂ O Fe ₂ O FeO MnC MgO CaO Na-C	SALTO wt+9 49- 1.84 15-7 3.75 7.13 0.0200 0.0200 0.0200 0.0200 0.020	20 4 7 9 8 0 3 7 7	RIO óxido SiO ₂ TiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ FeO MnO MgO CaO Na ₂ O	LITA wt·9 72·8 0·28 13·3 1·48 1·11 0·00 0·39 1·14 3·55
$75 - fonolita$ $73 - tefrifon$ $9 - traquita$ 10^{5} $7 - tefrita t and$ $t and$ $5 - tefrita t and$ $and and and and and and and and and and $	ri	olita	BA óxida SiO ₂ TiO ₂ AI ₂ O Fe ₂ O FeO MnC MgO CaO Na ₂ C K ₂ O	5ALTO wt+5 49-2 1-84 3 15-7 3 3-75 0 0-20 0 6-75 9-47 2-96 1-10	20 4 7 9 8 0 33 7	RIO $\delta xido$ SiO_2 TiO_2 AI_2O_3 Fe_2O_3 FeO MnO MgO CaO Na_2O K_3O	LITA wt-9 72-8 0-28 13-3 1-48 1-11 0-06 0-35 1-14 3-55 4-30
75 - fonolita $73 - tefrifon$ $71 - fonotefr traquita$ $7 - tefrita t and$ $t and$ $7 - tefrita t and$ $1 - basalto and and esita daci$	ri	olita	BA óxida SiO ₂ TiO ₂ Al ₂ O FeO MnC MgO CaO Na ₂ C K ₂ O H ₂ O	SALTO wt+9 49- 1.84 15-7 3.75 0.20	20 4 7 9 8 0 3 7 7 7 7 7	RIO óxido SiO ₂ TiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ FeO MnO MgO CaO Na ₂ O K ₂ O H ₃ O	LITA wt % 72-& 13-3 1-48 1-11 0-00 0-3: 1-14 3-5: 4-30 1-10
75 - fonolita $73 - tefrifon$ $9 - t and$ $7 - tefrita t and$ $1 - tefrita t and$ $3 - tefrita t and$ $1 - tefrita t and$ $1 - tefrita t - and$ $1 - tefrita t - and$ $1 - tefrita t - and$	ri ita		BA óxida SiO ₂ TiO ₂ Al ₂ O Fe ₂ O FeO MnC CaO Na ₂ C K ₂ O H ₂ O Tota	5ALTO wt-5 49-2 1.84 15-7 3.75 0.20	20 4 9 3 7 1 5 02	RIO $\delta xido$ SiO_2 TiO_2 AI_2O_3 Fe_2O_3 FeO MnO MgO CaO Na_2O K_2O H_2O $total$	LITA wt-9 72-& 13-3 1-48 1-11 0-00 0-3: 1-14 3-55 4-30 1-10 99-5
75 - fonolita $73 - tefrifon$ $9 - t and$ $7 - tefrita t and$ $11 - tefrita t and$ $12 - tefrita t and$ $1 - tefrita t and$	ri ita	olita I 73 7	BA $\frac{\delta x i do}{SiO_2}$ TiO_2 Al_2O Fe_2O FeO MnC MgO CaO Na_2C K_2O H_2O T	5ALTO wt-5 49-, 1.84 15-7 3.75 0.20	20 20 4 9 8 0 3 7 1 5 02	RIO óxido SiO ₂ TiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ FeO MnO MgO CaO Na ₂ O K ₂ O H ₂ O total	LITA wt·9 72.2 13.3 1.48 1.11 0.00 0.39 1.14 3.55 4.30 1.10 99.5
$75 - fonolita$ $73 - tefrifon$ $71 - fonotefr traquita$ $7 - tefrita t and$ $1 - tefrita t and$ $1 - tefrita t and$ $3 - tefrita t and$ $1 - tefrita t and$ $37 47 45 49 53 57 61 65 6$ $5iO_2 (wt.\%)$	ri ita	iolita I 73 7	BA $\delta x i da$ SiO_2 TiO_2 Al_2O Fe_0 MnC MgO CaO Na_2C K_2O H_2O 7	SALTO wt+9 49-, 1.84 15-7 3.3-75 0.0-20	20 % 20 4 7 9 8 00 33 7 1 5 002	RIO óxido SiO ₂ TiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ FeO MnO MgO CaO Na ₂ O K ₂ O H ₂ O total	LITA wt+9 72-& 13-3 1-48 1-11 0-00 0-3: 1-14 3-55 4-30 1-10 99-\$
$75 - fonolita$ $73 - tefrifon$ $9 - t and$ $7 - tefrita t and$ $1 - tefrita t and$ $3 - to basalto and and esita daci 1 - picr + bas 37 + 41 + 45 + 49 + 53 + 57 + 61 + 65 + 65 SiO_2 (wt.\%) aumento progresivo de sílice y álcalis$	ri ita 1	olita 1 73 7	BA $\delta x i do$ SiO_2 TiO_2 AI_2O Fe_2O FeO MnC CaO Na_2C K_2O H_2O T	5ALTO wt-5 49-, 1.84 15-7 3.75 7.13 0.20 0.9.4 2.90 1.10 0.99 1.99-0	20 4 9 3 7 1 55 002	RIO óxido SiO ₂ TiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ FeO MnO MgO CaO Na ₂ O K ₂ O H ₂ O total	LITA wt-9 72-8 0-22 13-3 1-48 1-11 0-00 0-3 1-14 3-5 5 4-30 1-10 99-5
75 - fonolita $73 - tefrifon$ $9 - t and$ $7 - tefrita t and$ $11 - tefrita t and$ $7 - tefrita t and$ $1 - tefrita t and$	ri ita 1 59	olita 1 73 7 y calcio	BA $\delta x i du$ SiO_2 TiO_2 Al_2O Fe_2O FeO MnC MgO CaO Na_2C K_2O H_2O $Tota$	5ALTO wt-5 49-, 1.84 15-7 3.75 0.20 0.20 0.47 0.94 1.10 0.99 1.10		RIO óxido SiO ₂ TiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ FeO MnO MgO CaO Na ₂ O K ₂ O H ₂ O total	LITA wt-9 72-8 0-28 13-3 1-48 1-11 0-00 0-39 1-14 3-55 4-30 1-10 99-5
75 - fonolita $73 - tefrifon$ $9 - to and to and$	ri ita 1 59 rro y	olita - 73 7 y calcio - denso	BA óxida SiO ₂ TiO ₂ Al ₂ O Fe ₂ O FeO MnC CaO Na ₂ C K ₂ O H ₂ O Tota	5ALTO wt-5 499- 1-84 15-7 3-75 7-13 0-20 0-20 0-20 0-20 1-70 0-9 1-70		RIO óxido SiO ₂ TiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ FeO MnO MgO CaO Na ₂ O K ₂ O H ₂ O total	LITA wt:9 72:2 13:3 1:48 1:11 0:00 0:3: 1:14 3:55 4:30 1:10 99:5

Geoquímica de la Tierra silicatada

Geoquímica de las aguas naturales

Interacción agua-roca

Los elementos traza no son componentes estequiométricos de los principales minerales que se forman en sistemas ígneos (es decir, no aparecen en su fórmula química), sino que se introducen en la estructura de dichas fases en pequeñas proporciones, sustituyendo a los elementos mayores con los que comparten radio iónico y carga (figura 1.2.2).



A pesar de estar presentes en concentraciones muy diluidas, los elementos traza proporcionan información geoquímica y geológica extraordinaria por varias razones: en cualquier sistema ígneo, son más numerosos que los elementos mayores y su concentración muestra un rango de variación más amplio respecto al rango de variación de los elementos mayores; además, cada elemento traza tiene propiedades químicas únicas, por lo que sus variaciones de concentración brindan información que los elementos mayores no aportan; finalmente, diferentes grupos de elementos traza presentan comportamientos químicos muy distintos, por lo que son sensibles a factores y procesos que los elementos mayores no registran, como la profundidad a la cual ocurre la fusión del manto, la existencia de reservorios químicamente heterogéneos en el manto o el contexto tectónico en el cual se generan los magmas.

3.2

3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

Geoquímica de la Tierra silicatada

1.2.2 Los elementos mayores como herramientas petrogenéticas: los diagramas de variación

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 roca es representativa de un líquido magmático; por lo tanto, si los datos definen un claro patrón de variación, dicho patrón refleja cómo ha evolucionado la composición del líquido residual a lo largo del proceso de diferenciación.

Existen diferentes tipos de diagramas de variación: en los diagramas binarios se grafican dos variables en un sistema de coordenadas cartesianas x-y, mientras que en los diagramas ternarios se grafican tres variables en los vértices de una gráfica triangular.

Diagramas de variación binarios: los diagramas de Harker

Los diagramas de Harker son diagramas cartesianos en los cuales se grafica la concentración de un óxido constituyente contra el contenido de sílice (figura 1.2.3). SiO₂ es el óxido que presenta el mayor rango de variación en una *suite* de rocas de composición variable desde basalto a riolita (~25 wt.%), por lo que se considera un buen indicador del grado de diferenciación magmática.

Los datos de elementos mayores de rocas volcánicas cogenéticas muestran a menudo correlaciones evidentes en los diagramas de Harker (figura 1.2.3), las cuales proporcionan información útil sobre la secuencia de minerales que fraccionaron a partir del líquido residual durante la evolución magmática. Por lo general, elementos como MgO y CaO tienden a disminuir conforme aumenta el contenido de SiO₂, en relación con la remoción temprana de olivino y clinopiroxeno a partir de

1.1

1.2

1.3

2.2

2.1

3.1

los magmas más primitivos (es decir, las composiciones basálticas). La concentración de Al₂O₃ presenta usualmente un incremento en las etapas iniciales de la diferenciación para luego disminuir de manera gradual en las rocas más evolucionadas; dicha inflexión se atribuye al inicio del fraccionamiento de una fase rica en aluminio como la plagioclasa
 cálcica. Algunos elementos mayores muestran correlaciones positivas con el contenido de sílice; el aumento aparente en su concentración se debe a que dichos óxidos no se incorporan en los minerales que se están fraccionando y, por lo tanto, su proporción relativa en el líquido residual (expresada en wt.%) crece progresivamente. Por ejemplo, correlaciones positivas de K₂O con el índice de diferenciación podrían sugerir un escaso o nulo fraccionamiento de feldespato potásico.



3.1

3.2

1.1

1.5

Diagramas de variación ternarios: el diagrama AFM

El diagrama ternario AFM (A = $Na_2O + K_2O$, F = FeO + Fe₂O₃ y M = MgO) 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 1.2.4).

1.1

1.2

2.1

2.2

3.1

3.2



Por lo general, la evolución magmática desde basalto a riolita involucra una disminución progresiva del contenido de MgO, acompañada por un incremento de álcalis en el líquido residual. El empobrecimiento de MgO se atribuye a la cristalización de olivino y piroxeno a partir de los magmas más primitivos, mientras que el enriquecimiento en álcalis se debe a que estos elementos entran preferentemente en feldespatos y micas, los cuales se forman en las etapas tardías de la diferenciación.

Sin embargo, los magmas de una *suite* cogenética pueden seguir dos patrones evolutivos distintos en el diagrama AFM, dependiendo de cómo varía el contenido de Fe durante la diferenciación (figura 1.2.4): en específico, si el líquido residual se enriquece marcadamente en Fe en las primeras etapas de la cristalización, el patrón evolutivo se denomina tholeiitico, pero si el contenido de Fe disminuye progresivamente durante todo el proceso de diferenciación, el patrón evolutivo se denomina calcialcalino. Los contrastes en los dos patrones evolutivos reflejan el fraccionamiento de fases minerales distintas durante el proceso de diferenciación: en particular, la tendencia tholeiitica indica que no cristalizaron minerales ricos en Fe a partir del magma parental, mientras que el patrón calcialcalino refleja la cristalización temprana de fases ricas en Fe (por ejemplo, óxidos de Fe-Ti) que empobrecen prontamente el líquido residual en dicho elemento.

1.2.3 Los elementos traza: clasificación y comportamiento químico

1.1

1.2

1.3

1.4

1.6

1.5 La clasificación de los elementos de Goldschmidt

Víctor Goldschmidt (1888-1947), considerado "el padre de la geoquímica", agrupó los elementos de la tabla periódica en cuatro grandes categorías, dependiendo de su afinidad química y de cómo se distribuyen en los diferentes reservorios terrestres (figura 1.2.5).



32

Los elementos atmófilos son extremadamente volátiles y se concentran en la atmósfera e hidrósfera. Los elementos litófilos tienen afinidad por los silicatos y se concentran en manto y corteza. Los elementos siderófilos tienen afinidad por una fase líquida metálica, están empobrecidos en manto y corteza, y se concentran en el núcleo. Los elementos calcófilos tienen afinidad por los líquidos sulfurosos y están empobrecidos en la Tierra silicatada, por lo que deberían concentrarse en el núcleo.

1.4La clasificación de los elementos de la tabla periódica
de la geoquímica

1.1

1.2

1.3

1.5

En la tabla periódica de la geoquímica (figura 1.2.6), los elementos se clasifican en diferentes grupos a partir de cómo se comportan y distribuyen en la porción silicatada de la Tierra.

1.6		Н	TABLA PERIÓDICA DE LA GEOQUÍMICA														He			
		Li	Be											В	С	N	0	F	Ne	
		Na	Mg											AI	Si	P	5	CI	Ar	
	_	К	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
2.1		Rb	Sr	у	Zr	Nb	Mo	Тс	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	5Ь	Te	1	Xe	
		Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	TI	Рb	Bi	Po	At	Rn	
2.2		Fr	Ra	Ac																
					La	Се	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	ТЬ	Dy	Но	Er	Тm	УЬ	Lu	
					Ac	Th	Pa	υ												
		Н	volát	iles							Ru	me	tales n	obles						
3.1		С	semivolátiles							Rb	Rb elementos alcalinos y alcalino-térreos									
		Si	elementos mayores								La	tierras raras y elementos relacionados								
3.2		Sc	meta	ales de	trans	ición ((prime	era ser	ie)		Pa	serie de decaimiento U/Th								
		Nb	elem	entos	de alt	o pot	encial	iónico			Тс	elei	mentos	s inest	ables					

33

Elementos volátiles

1.1

1.2

1.6

2.1

2.2

Los elementos volátiles están representados por los gases nobles, el nitrógeno y el hidrógeno.

Los gases nobles tienen su última capa de electrones completa, por lo que son químicamente inertes, además de volátiles; por otra parte, presentan radios atómicos grandes (excepto He), por lo que no se acomodan fácilmente en la red cristalina de los minerales. Por estas razones, los gases nobles están presentes en sistemas magmáticos en cantidades extremadamente pequeñas y se concentran en la fase líquida y gaseosa. Su solubilidad depende principalmente de las condiciones de presión, de su radio atómico y de la composición del magma (figura 1.2.7).



En sistemas magmáticos, el nitrógeno se presenta generalmente como ion amonio (NH_4^+). Por ser volátil, el ion amonio tiende a concentrarse en la fase líquida o gaseosa; sin embargo, puede entrar como sustituto de K en la red cristalina de algunos minerales.

Interacción agua-roca

Geoquímica de las aguas naturales

Elementos semivolátiles

Elementos como Cl y Br tienen afinidad por la fase líquida o gaseosa, mientras que otros forman compuestos volátiles como SO₂ y CO₂. Estos elementos se denominan semivolátiles porque, a diferencia de los volátiles, pueden ser altamente refractarios, como el carbono en su estado elemental.

En presencia de oxígeno, el azufre forma SO₂ y tiende a concentrarse en la fase gaseosa, mientras que en ambiente reductor está presente como sulfuro (S₂) y se mantiene en la fase líquida. El líquido sulfuroso presenta baja solubilidad, por lo que, si se encuentra en altas concentraciones, tiende a exsolverse del magma. Los líquidos sulfurosos pueden contener altas concentraciones de Fe, Ni y otros elementos calcófilos, que al precipitarse podrían formar importantes yacimientos minerales.

La solubilidad del CO₂ en los magmas se reduce al disminuir la presión. Si su concentración es baja, CO₂ se exsuelve para formar una fase gaseosa, mientras que si está presente en altas concentraciones, puede formar magmas carbonatíticos.

Elementos alcalinos y alcalino-térreos

Los elementos alcalinos y alcalino-térreos tienen valencia +1 y +2, respectivamente. Son elementos solubles y móviles durante el metamorfismo y la meteorización. Su comportamiento en sistemas magmáticos está controlado por el tamaño del radio iónico y la carga.

Elementos como Rb, Cs, Sr y Ba se caracterizan por tener un tamaño
relativamente grande, por lo que se denominan elementos litófilos de
ion grande (*Large Ion Lithophile Elements*, LILE). Los LILE no logran entrar
cómodamente en la red cristalina de los minerales y, por esta razón,
tienden a concentrarse en la fase fundida durante la fusión, así como en el
líquido residual durante un proceso de cristalización. Los elementos que
presentan este comportamiento se denominan incompatibles, mientras
que los elementos compatibles son los que tienden a permanecer en el

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

3.1

residuo sólido durante la fusión. A lo largo de la historia de la Tierra, la fusión parcial del manto ha determinado un empobrecimiento progresivo en el contenido de elementos incompatibles de este reservorio y ha llevado a la formación de una corteza enriquecida en dichos elementos.

Elementos de alto potencial iónico

Los elementos de alto potencial iónico (*High Field Strength Elements*, **HFSE**) se caracterizan por tener una alta carga iónica: en específico, Zr y Hf tienen una valencia de +4, mientras que Nb y Ta tienen un estado de valencia de +5. Estos elementos presentan un radio iónico relativamente pequeño y, en principio, tendrían el tamaño adecuado para sustituir a otros elementos en la red cristalina de los minerales magmáticos; sin embargo, su carga iónica es tan alta que rompería el balance de cargas, por lo que su sustitución no es favorable. De tal modo, Hf y Zr se consideran elementos moderadamente incompatibles, mientras que Nb y Ta son altamente incompatibles. Los HFSE son elementos insolubles, por lo que no se movilizan durante el intemperismo y el metamorfismo.

Metales de transición de la primera serie

Los metales de transición existen en la naturaleza con diferentes estados de oxidación, por lo que presentan propiedades y características químicas muy variables, como la solubilidad. Su comportamiento en sistemas magmáticos también varía, dependiendo de la composición del fundido y de la fase sólida; por lo general, Cu y Zn son moderadamente incompatibles, mientras que Cr, Ni y Co son altamente compatibles con los minerales máficos (figura 1.2.2).

Metales nobles

Los elementos del grupo del platino y el oro se definen como metales nobles, ya que son los elementos más raros y preciosos que existen en

3.2

3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1
la corteza y el manto, además de que son poco reactivos y relativamente estables en su forma metálica. Su concentración en la Tierra silicatada corresponde al 1% de su abundancia en las condritas, por lo que se deduce que dichos elementos se concentran preferentemente en el núcleo. Au, Pt y Pd son elementos moderadamente incompatibles, mientras que Rh, Ru, Os e Ir son altamente compatibles con los minerales del manto.

Tierras raras e itrio (Y)

Los elementos de las tierras raras (*Rare Earth Elements*, REE) incluyen al grupo de los lantánidos y de los actínidos; sin embargo, con este término se suelen indicar únicamente los lantánidos, debido a que, de los actínidos, solo U y Th poseen núcleos bastante estables como para sobrevivir a lo largo de la historia del planeta. El elemento Y presenta carga y radio iónico similares a los de las REE de mayor número atómico, por lo que se incluye en el tratamiento de este grupo de elementos.

Por lo general, las tierras raras son trivalentes, aunque en condiciones
oxidantes Ce puede adquirir valencia +4, mientras que en condiciones
reductoras Eu adquiere valencia +2. Th tiene valencia +4, mientras que U
puede tener valencia +4 o +6, dependiendo del estado redox del sistema.
Las tierras raras son relativamente insolubles; la única excepción es el U,
que en su forma oxidada (+6) crea el compuesto soluble UO2²⁺.

Las REE son metales de transición en los cuales el orbital s de la capa más externa es llenado antes de que se completen las capas electrónicas más internas, por lo que todas presentan la misma configuración de los electrones de valencia. Por otra parte, estos elementos poseen radios iónicos distintos, los cuales producen diferentes comportamientos químicos y grados de incompatibilidad: en específico, el radio iónico disminuye desde las REE de menor número atómico (*Light* REE, LREE) hasta las REE de mayor número atómico (*Heavy* REE, HREE) (figura 1.2.8).

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

ÍNDICE · REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS · LEGAL



Por tener alta carga y gran tamaño, U, Th y las LREE son muy incompatibles. En cambio, Y y las HREE son solo moderadamente incompatibles, ya que su radio iónico les permite acomodarse en la estructura cristalina de algunos minerales, como el granate. Asimismo, Eu⁺² puede acomodarse en la estructura de la plagioclasa (figura 1.2.9).



Visualización del comportamiento de los elementos traza en diagramas multielementales

Diagramas de REE

1.5

1.6

2.1

2.2

3.1

3.2

Para ilustrar la variación sistemática en el comportamiento de las REE en las rocas ígneas, se suelen graficar las **abundancias relativas** de dichos elementos en función del número atómico. En general, la concentración

absoluta de los elementos tiende a disminuir al aumentar el número atómico por la manera en la que estos fueron creados: asimismo, la 1.2 abundancia de elementos con número atómico par en el sistema solar es mayor que la de elementos impares. Por estas razones, al graficar las concentraciones absolutas de las REE en el diagrama multielemental, se produciría un patrón en zigzag difícil de interpretar. Normalizando 1.3 las abundancias de REE respecto a los valores de REE de un material de referencia, se eliminan los efectos relacionados con la nucleosíntesis y la estabilidad nuclear, y se genera un patrón de variación elemental más 1.4 claro, que facilita la interpretación y la comparación entre diferentes tipos de rocas (figura 1.2.10). En general, las abundancias relativas de REE de las rocas ígneas se obtienen normalizando respecto a los valores de REE de las condritas, pues su composición se considera la más representativa de la 1.5 composición del sistema solar y del manto primitivo.

1.1



Diagramas de los elementos incompatibles

Para ilustrar la variación sistemática en el comportamiento de los distintos grupos de elementos traza en las rocas ígneas, se suelen graficar las abundancias relativas de dichos elementos en función de su grado de incompatibilidad (en este caso, las abundancias se normalizan con respecto a los valores estimados para el manto primitivo; figura 1.2.11).

En específico, los elementos se disponen en orden de incompatibilidad decreciente, por lo que los elementos a la izquierda son los más incompatibles (tienden a enriquecerse en el líquido magmático durante procesos de fusión o cristalización), mientras que los elementos a la derecha son los menos incompatibles (podrían incorporarse en la estructura de algunos minerales, como el granate).



1.2.4 Distribución de los elementos traza en sistemas ígneos

El coeficiente de partición

El coeficiente de partición de un elemento traza (D) describe cómo se distribuye dicho elemento entre las fases de un sistema magmático en equilibrio. $D = C_s/C_l$, donde C_s es la concentración del elemento en la fase sólida y C_l su concentración en la fase líquida (figura 1.2.12).

Geoquímica de la Tierra silicatada

3.1

2.2

1.1

1.2



El coeficiente de partición permite definir de manera cuantitativa si un elemento es compatible o incompatible. En específico, los elementos compatibles son los que presentan D > 1 (tienden a concentrarse en la fase sólida, por lo que C_s > C_l), mientras que los incompatibles se caracterizan por D < 1 (se concentran en el líquido, por lo que C_s < C_l). Dado que el coeficiente de partición de un elemento puede variar notablemente dependiendo de la fase sólida considerada (por ejemplo, Ni es compatible con el olivino e incompatible con el feldespato potásico), para evitar confusión se suele considerar un elemento como compatible si tiene afinidad por los minerales de las rocas máficas y ultramáficas (por ejemplo, Ni se considera un elemento compatible).

Los principales parámetros que controlan la compatibilidad de un elemento con un mineral son el radio iónico y la carga (figura 1.2.13). De manera particular, un elemento se considera compatible con un mineral si presenta una carga y un radio iónico muy similares a los de los constituyentes mayores de dicho mineral. Los elementos traza que presentan la misma carga iónica de los elementos mayores presentes en un mineral, pero diferente tamaño, se consideran incompatibles con dicho mineral porque su ingreso en la red cristalina determinaría una deformación estructural. Asimismo, si un elemento traza presenta el mismo tamaño de algún constituyente mayor de un mineral, pero diferente carga iónica, se considera incompatible debido a que la sustitución produciría un desbalance de carga energéticamente desfavorable.

3.1

2.2

1.1

1.2

1.3

ÍNDICE · REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS · LEGAL



Otro importante parámetro que gobierna la partición de los elementos traza entre la fase sólida y líquida es la composición del magma (figura 1.2.14). Por lo general, los elementos que son típicamente incompatibles en sistemas máficos suelen presentar D > 1 en sistemas silícicos.



El coeficiente de partición global

El coeficiente de partición global (*Bulk* D) es un número que permite identificar el grado de compatibilidad o incompatibilidad de un elemento en una roca, en función de los minerales que esta contiene y de sus proporciones: $Bulk D = \Sigma D_i \cdot W_i$, donde D_i es el coeficiente de partición del elemento considerado en cada mineral i de la roca y W_i es la fracción en peso del mineral i en la roca.

1.2.5 Distribución de los elementos traza durante la fusión y la cristalización

Para poder utilizar los elementos traza como herramientas petrogenéticas, es necesario evaluar de qué manera los procesos de fusión y cristalización afectan sus abundancias en los líquidos magmáticos y en los minerales coexistentes.

Enseguida, se presentan algunas ecuaciones sencillas para modelar el comportamiento de los elementos traza en diferentes escenarios de fusión y cristalización magmática.

Fusión en equilibrio

En el modelo de fusión en equilibrio, el fundido permanece en equilibrio con el residuo sólido hasta que alcance una cantidad crítica que le permita separarse y ascender como un sistema independiente (figura 1.2.15).

Si definimos como F el grado de fusión (es decir, la fracción de fundido generado), entonces $C_1/C_0 = 1/[F+D \cdot (1-F)]$, donde C_1 es la concentración del elemento considerado en el fundido parcial, C_0 su concentración en la roca fuente y D su coeficiente de partición (figura 1.2.15). Esta ecuación describe el empobrecimiento/enriquecimiento de un elemento en el fundido con base en su grado de compatibilidad y en el porcentaje de fusión.

3.2

3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1



1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

3.1

3.2

Al inicio de la fusión (es decir, cuando F es próximo a 0), C_1/C_0 tiende a 1/D, es decir, el enriquecimiento de un elemento en fundido es inversamente proporcional a su coeficiente de partición (figura 1.2.16). Esto implica que, a bajos grados de fusión, los elementos compatibles (D > 1) están muy empobrecidos en el fundido, mientras que los elementos más incompatibles (D < 1) se enriquecen notablemente. Conforme avanza la fusión (es decir, conforme F tiende a 1), C_1/C_0 tiende a 1, lo cual significa que la composición del fundido se aproxima a la composición de la roca fuente (figura 1.2.16).



Por lo general, 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.

Cristalización en equilibrio

La cristalización en equilibrio ocurre cuando un magma y los minerales que se forman a partir de él permanecen en equilibrio a lo largo de todo el proceso de solidificación (figura 1.2.17). Dado que el equilibrio entre magma y cristales se mantiene a través de un proceso lento como la difusión en estado sólido, la cristalización en equilibrio solo se lleva a cabo en un número limitado de situaciones, como la solidificación lenta de una intrusión magmática.



Si X es el grado de cristalización del magma (la fracción de cristales generados), entonces $C_1/C_0 = 1/[D \cdot X + (1 - X)]$, donde C_1 es la concentración del elemento considerado en el líquido residual, C_0 su concentración en el magma parental y D su coeficiente de partición (figura 1.2.17). Esta ecuación describe el empobrecimiento/enriquecimiento de un elemento en el líquido residual, en función del grado de compatibilidad y del grado de cristalización.

3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

Conforme avanza la cristalización (es decir, conforme X tiende a 1), C₁/C₀ tiende a 1/D, lo cual significa que el enriquecimiento de un elemento en el líquido residual es inversamente proporcional a su coeficiente de partición. Esto implica que, durante la cristalización en equilibrio, los elementos compatibles (D > 1) se empobrecen progresivamente en el líquido residual, mientras que los incompatibles (D < 1) tienden a enriquecerse (figura 1.2.18).



Cristalización fraccionada

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

3.1

En la cristalización fraccionada, cada cristal que se genera se separa de inmediato del líquido residual, por lo que solo hay un equilibrio instantáneo entre la fase sólida y la líquida (figura 1.2.19). Este proceso ocurre comúnmente en las cámaras magmáticas, en donde los cristales que se forman se separan y se acumulan progresivamente en el piso del reservorio, por lo que no pueden reaccionar con el líquido residual para restablecer el equilibrio.

En este caso, la abundancia de los elementos traza en el líquido residual está gobernada por la ecuación $C_1/C_0 = (1 - X)^{(D-1)}$.

ÍNDICE · REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS · LEGAL



1.5

1.6

2.1

2.2

3.1

3.2

Conforme avanza la cristalización (X tiende a 1), la concentración de los elementos compatibles (D > 1) tiende a cero, mientras que la concentración de los elementos incompatibles (D < 1) tiende a infinito (figura 1.2.20). Por un lado, es cierto que los elementos traza compatibles tienen concentraciones que se aproximan al cero en magmas muy diferenciados. Sin embargo, el enriquecimiento extremo en elementos incompatibles previsto por el modelo de cristalización fraccionada ocurre raramente, pues sabemos que al incrementar el grado de cristalización fraccionada y el contenido de sílice en el líquido residual, aumenta también el coeficiente de partición de los elementos, lo que limita su enriquecimiento en el magma.

1000 $D = O \cdot O1$ 100 10 C,1Co D = 0.11 D = 70.1 D = 10I 0.01 0.2 0.4 0.6 0 0.8 7 grado de cristalización (X)

1.3 ISÓTOPOS RADIOGÉNICOS EN SISTEMAS MAGMÁTICOS

En este capítulo se analizarán los mecanismos y principios básicos del decaimiento radiactivo, un fenómeno natural mediante el cual un isótopo inestable o radiactivo se transforma en un isótopo más estable o radiogénico. Asimismo, se examinarán las características y el comportamiento de los principales sistemas de isótopos radiogénicos como herramientas clave para el estudio geoquímico-petrogenético de la Tierra silicatada. De hecho, los productos del decaimiento no solo permiten determinar la edad de las rocas y eventos magmáticos, sino también entender cómo han evolucionado en el tiempo geológico las características químicas de las rocas mantélicas y corticales.

1.3.1 Isótopos estables y radiactivos

Cada elemento de la tabla periódica se caracteriza por tener un número constante de protones en el núcleo, indicado con Z; por ejemplo, todos los átomos de carbono tienen Z = 6. Dado que los neutrones no tienen carga, la cantidad de neutrones en el núcleo de un elemento (indicada con N) puede variar sin que sus propiedades químicas resulten afectadas; por ejemplo, en el átomo de carbono, N puede variar de 6 a 8. Los átomos de un elemento que presentan el mismo valor de Z, pero diferente contenido de N (y por ende diferente número de masa A = N + Z) se denominan **isótopos** de dicho elemento.

El número de protones y neutrones de un átomo o nucleido suele indicarse con la notación ${}^{A}{}_{Z}X$, donde X es el símbolo del elemento, el subíndice Z es el número de protones y A es el número de masa del isótopo considerado; por ejemplo, los tres isótopos naturales del carbono se indican como ${}^{12}{}_{6}C$, ${}^{13}{}_{6}C$ y ${}^{14}{}_{6}C$. Dado que los isótopos de un mismo elemento presentan un valor constante de Z, el subíndice se puede omitir (${}^{12}C$, ${}^{13}C$ y ${}^{14}C$).

Aunque los isótopos de un elemento presentan las mismas propiedades químicas, el número de neutrones en el núcleo puede afectar

1.2

1.3

1.5

1.4

1.6

2.1

2.2

3.1

su estabilidad. Por esta razón, en la naturaleza existen isótopos estables e isótopos inestables o radiactivos. Al ser inestables, los isótopos radiactivos tienden a transformarse en otros nucleidos más estables mediante un proceso espontáneo llamado decaimiento radiactivo. Los isótopos radiactivos se denominan comúnmente isótopos padres, mientras que los nucleidos producidos por el decaimiento radiactivo se conocen como isótopos radiogénicos o isótopos hijos.

1.1

1.2

1.3

2.1

2.2

3.1

3.2

En la figura 1.3.1, se grafican los isótopos conocidos con base en su número de neutrones y de protones. De los ~1700 nucleidos conocidos, 1.4 solo ~430 ocurren de manera natural (la mayoría son tan inestables que decaen en un tiempo extremadamente rápido y ya se han extinguido), y de estos solo ~200 son estables. Los isótopos estables se grafican a lo largo 1.5 de una zona denominada valle de estabilidad. Por valores de Z < 20, el valle de estabilidad se desarrolla de manera paralela a la diagonal N = Z, es decir, los nucleidos más estables son los que presentan un mismo número de protones y neutrones. En cambio, por valores de Z > 20, el valle de esta-1.6 bilidad se separa progresivamente de la diagonal N = Z, desarrollándose hacia el área donde N/Z > 1. Esta tendencia indica que, al incrementar Z, se necesita un mayor número de neutrones para contrarrestar la fuerza repulsiva entre los protones, prevenir la fragmentación de los núcleos y así garantizar la estabilidad de los nucleidos.



1.1

1.2

1.3

1.3.2 Mecanismos de decaimiento radiactivo

El decaimiento radiactivo, es decir, la transformación espontánea de un isótopo radiactivo en un isótopo radiogénico, ocurre principalmente a través de cuatro mecanismos (figura 1.3.2): decaimiento α , decaimiento β , captura electrónica y fisión nuclear. De manera frecuente, estos procesos son acompañados por la emisión de energía en forma de rayos– γ .



2.2

3.1

3.2

El decaimiento a consiste en la emisión de una partícula a desde el núcleo del isótopo radiactivo. Una partícula a está conformada por dos protones y dos neutrones, es decir, es un núcleo de helio. En el isótopo radiogénico producido por decaimiento a, tanto N como Z disminuyen 2 unidades respecto a los valores del isótopo radiactivo, por lo que el número de masa disminuye 4. Un ejemplo es el decaimiento a de $^{238}_{92}$ U que produce $^{234}_{90}$ Th.

El decaimiento β puede llevarse a cabo de dos maneras diferentes (β – y β +), dependiendo de la proporción relativa entre protones y neutrones

en el núcleo del isótopo padre. Los isótopos radiactivos que presentan un exceso de neutrones (N/Z > 1) sufren un decaimiento β -, mediante el cual 1.2 un neutrón se transforma en protón a través de la emisión de un negatrón (partícula β -, idéntica en carga y masa a un electrón extranuclear). El decaimiento β– produce un isótopo radiogénico en el cual N disminuye 1, Z aumenta 1, mientras que el número de masa se mantiene idéntico al 1.3 del isótopo padre. Un ejemplo es el decaimiento β - de ${}^{14}{}_6$ C que produce 14 ₇N. Por otra parte, los isótopos radiactivos pobres en neutrones (N/Z < 1) sufren un decaimiento β+ mediante el cual un protón se transforma en 1.4 neutrón a través de la emisión de un positrón (partícula β +, idéntica en masa a un electrón extranuclear, pero con carga positiva). El decaimiento β+ produce un isótopo radiogénico en el cual N aumenta 1, Z disminuye 1, mientras que el número de masa se mantiene análogo al del isótopo 1.5 padre. Un ejemplo es el decaimiento β + de ${}^{10}{}_{6}$ C para formar ${}^{10}{}_{5}$ B.

1.1

1.6

El decaimiento por captura electrónica involucra la captura de un electrón que orbita alrededor del núcleo y la transformación de un protón en neutrón. En el isótopo radiogénico, N aumenta 1, Z disminuye de 1, mientras que el número de masa se mantiene análogo al del isótopo padre. Un ejemplo es la captura electrónica de $^{7}_{4}$ Be para formar $^{7}_{3}$ Li.

La fisión nuclear es un proceso mediante el cual el núcleo de un isótopo 2.1 padre se divide en dos o más núcleos de isótopos hijos. Este proceso es muy raro en la naturaleza y solo involucra a isótopos muy pesados como ²³⁸U, ²³⁵U y ²³²Th. Para contrarrestar las fuerzas de repulsión electrostática entre sus numerosos protones, los núcleos de los isótopos pesados tienden 2.2 a oscilar y a cambiar continuamente de forma; en ocasiones, sin embargo, la repulsión es tan fuerte que rebasa la fuerza de cohesión del núcleo, induciendo su fragmentación, y la liberación de una cantidad extraordinaria de energía. Dado que la relación N/Z tiende a incrementarse con el número atómico, los isótopos pesados son en general muy ricos en neutrones; por esta razón, cuando estos se fragmentan, tienden a producir isótopos hijos 3.1 que también presentan un exceso de neutrones y que, por ende, son inestables. Esto hace que los isótopos hijos experimenten una serie de decaimientos β- que llevan a la formación de núcleos estables mediante 3.2 la conversión de los neutrones en exceso en protones.

51

Geoquímica de la Tierra silicatada

1.3.3 El decaimiento radiactivo y la ecuación fundamental de los sistemas isotópicos

El decaimiento radiactivo no es un proceso instantáneo, sino que se lleva a cabo a una tasa que depende de la naturaleza y del grado de inestabilidad del isótopo radiactivo. La **ecuación básica del decaimiento radiactivo** indica que $dN/dt = -\lambda \cdot N$, donde dN/dT es la tasa de decaimiento (es decir, el número dN de isótopos radiactivos que decaen en el tiempo dt), N es el número de isótopos radiactivos y λ es una constante de decaimiento, que expresa la probabilidad de que un núcleo radiactivo decaiga en el tiempo dt. El signo negativo en el término a la derecha de la ecuación indica que, conforme N disminuye por efecto del decaimiento, también la tasa de decaimiento se reduce.

Reorganizando e integrando la ecuación básica del decaimiento isotópico (véase el bloc de notas 1.3.1), se obtiene $N = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$, donde N_0 es el número de isótopos radiactivos inicialmente presentes en el sistema. Esta ecuación indica que, por efecto del decaimiento, el número de isótopos radiactivos presentes en un sistema disminuye en el tiempo de manera exponencial (figura 1.3.3).



1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

3.1

Si en cada momento la tasa de decaimiento es proporcional al número de isótopos padres presentes en un sistema, esto significa que una propor-1.2 ción constante de los isótopos padres que se van quedando en el sistema decae en un período de tiempo fijo. Por ejemplo, la mitad de los isótopos radiactivos en una muestra decaen en cierto intervalo de tiempo; suce-1.3 sivamente, la mitad de los átomos radiactivos que quedan en el sistema decaen en un intervalo de tiempo análogo, y así sucesivamente (figura 1.3.3). Con base en esta consideración, se define el tiempo de vida media (T1/2) como el tiempo necesario para que decaiga la mitad de los 1.4 isótopos radiactivos presentes en un sistema. Si un sistema de manera inicial contiene No átomos radiactivos, T1/2 corresponde al tiempo en el cual N = $N_0/2$. Sustituyendo este valor de N a la ecuación previamente obtenida, resulta $N_0/2 = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot T1/2}$, por lo que $T1/2 = (ln2)/\lambda = 0.693/\lambda$ 1.5 (presenta un valor constante en cada sistema isotópico).

El decaimiento de un isótopo radiactivo produce un isótopo radiogénico. El número de isótopos radiogénicos (R) derivados del decaimiento se obtiene restando al número de isótopos radiactivos inicialmente presentes en un sistema el número de isótopos radiactivos que quedan en el tiempo t: $\mathbf{R} = \mathbf{N_0} - \mathbf{N}$. Si $\mathbf{N} = \mathbf{N_0} \cdot \mathbf{e}^{-\lambda \cdot \mathbf{t}}$, entonces $\mathbf{N_0} = \mathbf{N} \cdot \mathbf{e}^{\lambda \cdot \mathbf{t}}$, por lo que R puede expresarse como $\mathbf{R} = \mathbf{N} \cdot \mathbf{e}^{\lambda \cdot \mathbf{t}} - \mathbf{N} = \mathbf{N} \cdot (\mathbf{e}^{\lambda \cdot \mathbf{t}} - \mathbf{1})$. Esta ecuación indica que el número de isótopos radiogénicos presentes en un sistema aumenta en el tiempo de manera exponencial en relación con el progresivo decaimiento de los isótopos padres (figura 1.3.3).

Al momento de su formación, es posible que un sistema contenga cierto número de isótopos R₀ que no se hayan derivado del decaimiento radiactivo de N. Con base en esta consideración, se obtiene la ecuación fundamental de los sistemas isotópicos, que permite describir de manera más correcta la composición isotópica de un sistema: R = R₀ + N · (e^{λ·t}-1). En específico, la ecuación indica que la cantidad de R presente en un sistema es igual a la cantidad de R no radiogénico originalmente presente en dicho sistema (R₀) más la cantidad de R radiogénico producido por el decaimiento de N; este último se incrementa en el tiempo a una tasa que depende de la abundancia de N en el sistema.

1.1

1.6

Por convención, la composición de isótopos radiogénicos de una roca se indica con la relación R/R*, donde R* es un isótopo estable no radiogénico del elemento. Por lo tanto, normalizando los términos de la ecuación fundamental de los sistemas isotópicos con respecto a R*, se obtiene $R/R^* = (R/R^*)_0 + (N/R^*) \cdot (e^{\lambda \cdot t} - 1).$

1.3.4 Los principales sistemas de isótopos radiogénicos

Enseguida se describirán las características de los principales sistemas de isótopos radiogénicos utilizados para el estudio de los sistemas magmáticos (tabla 1.3.1), se considerará su uso para fines geocronológicos y se analizará la información que proporcionan sobre la petrogénesis y evolución química de los reservorios silicatados de la Tierra (figura 1.3.4).

1.6

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

PADRE	HIJO	DECAIMIENTO	LAMBDA	VIDA MEDIA	RELACIÓN
^{s7} Rb	⁸⁷ Sr	beta negativo	1.42.10 ⁻¹¹ a ⁻¹	4.8.10 ¹⁰ a	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
 ¹⁴⁷ Sm	¹⁴³ Nd	alfa	6.54.10 ⁻¹² a ⁻¹	1.06.10 ¹¹ a	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd
²³⁸ U	206 Pb	alfa	1.55.10 ⁻¹⁰ a ⁻¹	4.47.10° a	206 Pb/ 204 Pb
²³⁵ U	207 Pb	alfa	9.86.10 ⁻¹⁰ a ⁻¹	7.07.10 ^s a	207 Pb/ 204 Pb
 ²³² Th	208 Pb	alfa	4.95.10 ⁻¹¹ a ⁻¹	1.4.10 ¹⁰ a	208 Pb/ 204 Pb

2.2

3.2

3.1

54







El sistema Rb-Sr

1.1

2.2

3.1

3.2

Rb y Sr son elementos litófilos de ion grande. Rb es muy incompatible, mientras que Sr tiene un menor grado de incompatibilidad (puede sustituir al calcio en la red cristalina de la plagioclasa). Esto implica que, durante los procesos de fusión o cristalización magmática, la fase líquida tiende a enriquecerse preferentemente en Rb, desarrollando altas relaciones Rb/Sr. Asimismo, Rb y Sr son solubles en fluidos acuosos, por lo que los procesos de meteorización química y metamórficos pueden alterar sus concentraciones en las rocas.

55

Geoquímica de las aguas naturales

El sistema Rb-Sr involucra el decaimiento β– del isótopo radiactivo ⁸⁷Rb para formar el isótopo radiogénico ⁸⁷Sr. Dado que ⁸⁷Sr es un isótopo estable presente en todas las rocas que contengan estroncio, su cantidad en una roca reflejará la cantidad de ⁸⁷Sr originalmente existente en el sistema (⁸⁷Sr₀), más la cantidad de ⁸⁷Sr radiogénico producido por el decaimiento de ⁸⁷Rb; este último se incrementa en el tiempo a una tasa que depende de la abundancia de ⁸⁷Rb en el sistema.

Por convención, la composición isotópica de Sr de una roca se indica con la relación ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, donde ⁸⁶Sr es un isótopo estable no radiogénico del elemento. Aplicando la ecuación fundamental de los sistemas isotópicos al sistema Rb-Sr, y normalizando respecto a ⁸⁶Sr, se obtiene
 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀ + ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr · (e^{λ·t} - 1), donde ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr es la relación isotópica actual de una roca, (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀ su composición isotópica inicial (la que tenía al momento de su formación), ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr la relación padre/ hijo actual de la roca, λ la constante de decaimiento del sistema Rb-Sr (1.42 · 10⁻¹¹ a⁻¹) y t es la edad de la roca. Si λ·t < 0.1, (e^{λ·t} -1) ~λ·t, por lo tanto, para sistemas ígneos de edad inferior a 70 Ga (como es el caso de los sistemas terrestres), la ecuación puede simplificarse a ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) · λ·t.

En un diagrama de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr contra ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr, la ecuación fundamental del sistema isotópico Rb-Sr representa una recta, denominada isocrona Rb-Sr, cuya pendiente es proporcional al tiempo (recta del tipo y = y₀ + m · x, donde y₀ es la intersección con el eje y y m = λ·t). Esto significa que, si se grafican en dicho diagrama los datos obtenidos de minerales comagmáticos separados de una misma muestra (es decir, minerales que se formaron a partir del mismo magma, en el mismo tiempo, con la misma composición isotópica inicial de Sr, pero con diferentes relaciones Rb/Sr), estos definen una isocrona cuya intersección con el eje de las ordenadas proporciona el valor de (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀ y cuya pendiente permite calcular la edad de la muestra (figura 1.3.5).

1.1

1.2

1.3

Interacción agua-roca

ÍNDICE · REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS · LEGAL



1.5Por otra parte, en un diagrama de 87 Sr/ 86 Sr contra tiempo, la ecua-
ción 87 Sr/ 86 Sr = $({}^{87}$ Sr/ 86 Sr) $_0$ + $({}^{87}$ Rb/ 86 Sr) · λ · t representa una recta que
describe cómo varía en el tiempo la composición isotópica de Sr de un
sistema, en función de su relación 87 Rb/ 86 Sr [recta del tipo y = y $_0$ + m·x,
donde m = $({}^{87}$ Rb/ 86 Sr) · λ]. Como ejemplo, en la figura 1.3.6 se muestra
el diagrama de evolución isotópica de Sr de la Tierra silicatada (o manto
primitivo) y de los principales reservorios que se han desarrollado a partir
de ella (el manto empobrecido y la corteza continental).



Considerando que, al momento de su formación, todos los materiales del sistema solar debieron presentar una composición isotópica de Sr 1.2 uniforme, la relación (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀ de la Tierra silicatada se asume análoga a la calculada a partir del análisis de los meteoritos (~0.69898). Una vez que se formó el manto primitivo, su composición isotópica de Sr empezó a incrementarse y evolucionar a lo largo de una recta con pendiente 1.3 proporcional a su relación ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr (~0.075). Si la Tierra silicatada se hubiese comportado como un sistema cerrado a lo largo de sus ~4.55 Ga de historia, la composición isotópica de Sr que tendría actualmente 1.4 se podría calcular sustituyendo en la ecuación fundamental del sistema isotópico Rb-Sr los valores numéricos correspondientes a cada término $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.69898 + 0.075 \cdot 1.42 \cdot 10^{-11} \cdot 4.55 \cdot 10^9 = 0.70383)$. Sin embargo, sabemos que, a lo largo de su historia, el manto primitivo ha experi-1.5 mentado episodios de fusión parcial que han producido una corteza continental enriquecida en elementos incompatibles (es decir, con altas relaciones Rb/Sr) y un manto residual empobrecido en elementos incom-1.6 patibles (con bajas relaciones Rb/Sr).

En la figura 1.3.6 se indica un hipotético evento de fusión que afectó el manto primitivo hace 3.8 Ga. El proceso de fusión generó un magma enriquecido en Rb, cuya composición isotópica empezó a evolucionar a lo largo de una recta con pendiente mayor respecto a la del manto primitivo; por otra parte, el empobrecimiento en Rb del manto residual determinó una evolución isotópica de dicho reservorio a lo largo de una recta con pendiente menor respecto a la de la Tierra silicatada. En consecuencia, actualmente las rocas de la corteza continental presentan composiciones isotópicas de Sr muy enriquecidas, mientras que el manto se caracteriza por tener relaciones ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr más bajas respecto a las que tendría hoy el manto primitivo.

Aunque en la figura 1.3.6 solo se ilustra un único episodio de formación cortical, sabemos que la generación de la corteza continental ha sido un proceso continuo; por lo tanto, es más probable que la composición isotópica del manto haya evolucionado a lo largo de una línea con pendiente progresivamente menor para así formar un patrón cóncavo hacia abajo

3.2

3.1

2.1

2.2

(al aumentar el grado de fusión, el empobrecimiento de Rb en el manto residual y la disminución de su relación Rb/Sr serían progresivamente menos marcados).

1.3 El sistema Sm-Nd

1.1

1.2

1.4

1.5

Sm y Nd son elementos de las tierras raras ligeras. Ambos son incompatibles; sin embargo, Nd presenta un radio iónico ligeramente más grande que Sm y, por lo tanto, es más incompatible. Esto implica que, durante los procesos de fusión o cristalización magmática, la fase líquida tiende a enriquecerse de manera preferente en Nd y con ello desarrollar bajas relaciones Sm/Nd. Además, Sm y Nd son inmóviles en fluidos acuosos, por lo que sus concentraciones en las rocas no están afectadas por procesos de meteorización química y metamorfismo.

El sistema Sm-Nd involucra el decaimiento α del isótopo radiactivo ¹⁴⁷Sm para formar el isótopo radiogénico ¹⁴³Nd. Dado que ¹⁴³Nd es un isótopo estable presente en todas las rocas que contengan neodimio, su cantidad en una roca reflejará la cantidad de ¹⁴³Nd originalmente existente en el sistema (¹⁴³Nd₀), más la cantidad de ¹⁴³Nd radiogénico producido por el decaimiento de ¹⁴⁷Sm; este último incrementa en el tiempo a una tasa que depende de la abundancia de ¹⁴⁷Sm en el sistema.

Por convención, la composición isotópica de Nd de una roca se indica con la relación ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd, donde ¹⁴⁴Nd es un isótopo estable no radiogénico del elemento. Aplicando la ecuación fundamental de los sistemas isotópicos al sistema Sm-Nd, y normalizando respecto a ¹⁴⁴Nd, se obtiene: ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = (¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd)₀ + ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd · (e^{λ ·t} – 1), donde ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd es la relación isotópica actual de una roca, (¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd)₀ su composición isotópica inicial (la que tenía al momento de su formación), ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd la relación padre/hijo actual de la roca, λ la constante de decaimiento del sistema Sm-Nd (6.54 · 10⁻¹² a⁻¹) y t es la edad de la roca. Para sistemas con edad inferior a 1.5 · 10¹² a, la ecuación puede simplificarse a ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = (¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd)₀ + (¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd) · λ · t.

3.2

3.1

En un diagrama de ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd contra ¹⁴⁷Sm/¹⁴³Nd, la ecuación fundamental del sistema isotópico Sm-Nd representa una recta, denominada **isocrona Sm-Nd**, cuya pendiente es proporcional al tiempo (recta del tipo y = y₀ + m · x, donde y₀ es la intersección con el eje y y m = λ · t). Esto significa que, si en dicho diagrama se grafican los datos obtenidos de una secuencia de rocas volcánicas comagmáticas (es decir, rocas que se formaron a partir de la misma fuente, en el mismo tiempo, con la misma composición isotópica inicial de Nd, pero con diferentes relaciones Sm/Nd), estos definen una isocrona cuya intersección con el eje de las ordenadas proporciona el valor de (¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd)₀ y cuya pendiente permite calcular la edad de las muestras (figura 1.3.7).



Por otra parte, en un diagrama de ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd contra tiempo, la ecuación ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = (¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd)₀ + (¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd) · λ · t representa una recta que describe cómo varía en el tiempo la composición isotópica de Nd de un sistema, en función de su relación ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd [recta del tipo y = y₀ + m · x, donde m = (¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd) · λ]. Como ejemplo, en la figura 1.3.8 se muestra el

3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

diagrama de evolución isotópica de Nd del manto primitivo y de los principales reservorios que se han desarrollado a partir de él (manto empobrecido y corteza continental).

1.1

1.2



Considerando que, al momento de su formación, todos los materiales 2.1 del sistema solar debieron presentar una composición isotópica de Nd uniforme, la relación (¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd)₀ de la Tierra silicatada se asume análoga a la de las condritas (Chondrite Uniform Reservoir, CHUR). Una vez que se formó el manto primitivo, su composición isotópica de Nd 2.2 empezó a incrementarse, evolucionando a lo largo de una recta con pendiente proporcional a la relación ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd del CHUR. Si la Tierra silicatada se hubiese comportado como un sistema cerrado a lo largo de toda su historia, su composición isotópica de Nd actual sería análoga a la del CHUR hoy (~0.512638). Sin embargo, sabemos que, a lo largo de su historia, el manto primitivo ha experimentado episodios de fusión parcial 3.1que han producido una corteza continental enriquecida en elementos incompatibles (es decir, enriquecida en Nd y con bajas relaciones Sm/Nd) y un manto residual empobrecido en elementos 3.2 incompatibles (con altas relaciones Sm/Nd).

En la figura 1.3.8 se indica un hipotético evento de fusión que afectó el manto primitivo hace 3.5 Ga. El proceso de fusión generó un magma más enriquecido en Nd respecto al Sm, cuya composición isotópica empezó a evolucionar a lo largo de una recta con pendiente menor respecto a la del manto primitivo; por otra parte, el mayor enriquecimiento en Sm respecto al Nd en el manto residual determinó una evolución isotópica de dicho reservorio a lo largo de una recta con pendiente mayor respecto a la de la Tierra silicatada. En consecuencia, actualmente las rocas de la corteza continental presentan relaciones isotópicas de Nd muy bajas, mientras que el manto se caracteriza por tener composiciones isotópicas de Nd más radiogénicas respecto a las que tendría hoy el manto primitivo.

La composición isotópica de Nd de las rocas se reporta a menudo con la notación εNd, la cual mide qué tanto se desvían los valores isotópicos de Nd de dichas rocas con respecto a los valores del manto primitivo (y del CHUR): εNd = [(¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd)/(¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd)_{CHUR} -1]·10⁴. εNd es un número de uno o dos dígitos, más fácil de interpretar respecto a los números de cinco o seis dígitos con los que se expresan las relaciones ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd. En específico, los valores de εNd identifican de manera inmediata si una muestra es más enriquecida (valores positivos) o más empobrecida (valores negativos) en isótopos de Nd respecto al manto primitivo, y esto es particularmente útil porque permite reconocer si la roca tiene un origen mantélico o cortical.

El sistema U-Th-Pb

U y Th son elementos muy incompatibles, mientras que Pb es relativamente menos incompatible. Esto implica que, durante los procesos de fusión o cristalización magmática, la fase líquida tiende a enriquecerse en U y Th, desarrollando altas relaciones U/Pb y Th/Pb. El torio es un elemento insoluble, mientras que uranio y plomo son móviles en fluidos, por lo que los procesos de intemperismo y metamórficos pueden alterar sus concentraciones en las rocas.

3.1

2.2

(²³⁸U, ²³⁵U y ²³²Th) para formar tres diferentes isótopos radiogénicos del plomo (²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb y ²⁰⁸Pb). Dado que ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb y ²⁰⁸Pb son isótopos estables presentes en todas las rocas que contengan plomo, su cantidad en una roca reflejará la cantidad de ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb y ²⁰⁸Pb originalmente existentes en el sistema (²⁰⁶Pb₀, ²⁰⁷Pb₀ y ²⁰⁸Pb₀), más la cantidad de ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb y ²⁰⁸Pb producidos por el decaimiento de ²³⁸U, ²³⁵U y ²³²Th; estas últimas cantidades se incrementan en el tiempo a una tasa que depende de la abundancia de ²³⁸U, ²³⁵U y ²³²Th en el sistema.

Por convención, la composición isotópica de Pb de una roca se indica con las relaciones ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb y ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb, donde ²⁰⁴Pb es el único isótopo estable no radiogénico del elemento. Cada sistema de decaimiento está descrito por una ecuación independiente: $^{206}Pb/^{204}Pb = (^{206}Pb/^{204}Pb)_0 + ^{238}U/^{204}Pb \cdot (e^{\lambda 238 \cdot t} - 1); ^{207}Pb/^{204}Pb$ $= (^{207}Pb/^{204}Pb)_0 + ^{235}U/^{204}Pb \cdot (e^{\lambda 235 \cdot t} - 1) y ^{208}Pb/^{204}Pb = (^{208}Pb/^{204}Pb)_0 + ^{232}Th/^{204}Pb \cdot (e^{\lambda 232 \cdot t} - 1), donde ^{206}Pb/^{204}Pb, ^{207}Pb/^{204}Pb y ^{208}Pb/^{204}Pb$ son las relaciones isotópicas actuales de una roca, $(^{206}Pb/^{204}Pb)_0$, $(^{207}Pb/^{204}Pb)_0 y (^{208}Pb/^{204}Pb)_0$ sus composiciones isotópicas iniciales, $^{238}U/^{204}Pb, ^{235}U/^{204}Pb y ^{232}Th/^{204}Pb$ las relaciones padre/hijo actuales, λ las constantes de decaimiento del sistema U-Th-Pb ($\lambda_{238} = 1.55 \cdot 10^{-10} a^{-1}$, $\lambda_{235} = 9.86 \cdot 10^{-10} a^{-1} y \lambda_{232} = 4.95 \cdot 10^{-11} a^{-1}$) y t es la edad de la roca.

En principio, cada una de las tres ecuaciones podría usarse para construir una isocrona y determinar la edad de una roca. Sin embargo, el método de las isocronas U-Pb o Th-Pb es poco utilizado, ya que el carácter móvil de U y Pb no garantiza que la roca a datar no haya sufrido pérdidas o ganancias en dichos elementos y esto podría arrojar resultados equivocados.

Una manera de minimizar el problema consiste en combinar las dos ecuaciones del sistema U-Pb en una única ecuación (véase el bloc de notas 1.3.2):

 $\begin{aligned} (\Delta^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})/(\Delta^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) &= (1/137.88) \cdot (e^{\lambda 235 \cdot t} - 1)/(e^{\lambda 238 \cdot t} - 1). \text{ En} \\ \text{un diagrama de } ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \text{ contra } ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}, \text{ esta es la ecuación de una} \\ \text{recta con pendiente proporcional al tiempo [recta del tipo } \Delta y/\Delta x = m, \end{aligned}$

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

3.2

donde m = $(1/137.88) \cdot (e^{\lambda 235 \cdot t} - 1)/(e^{\lambda 238 \cdot t} - 1)]$, es decir, es la ecuación de una isocrona.

La isocrona Pb-Pb difiere de las isocronas convencionales en el hecho de que en su ecuación no aparecen la relación isotópica inicial ni la relación padre/hijo. Esto implica que, si se grafican en dicho diagrama los datos obtenidos de una serie de muestras cogenéticas (muestras que se formaron a partir de la misma fuente, en el mismo tiempo, con la misma composición isotópica inicial de Pb, pero con diferentes relaciones U/Pb), estos definen una isocrona, cuya pendiente permite calcular la edad de las muestras sin conocer el valor actual de la relación U/Pb ni las relaciones isotópicas iniciales (figura 1.3.9). Es decir, la edad Pb-Pb no depende del contenido actual de U de la muestra y, por ende, su valor no está afectado por posibles pérdidas de U.



Una desventaja de la isocrona Pb-Pb es que la ecuación solo puede resolverse por iteraciones (se debe indicar un valor de la edad, sustituirlo en la ecuación, calcular la pendiente de la recta, comparar el valor calculado con el observado, proponer otro valor de t, etc.); sin embargo, afortunadamente existen algoritmos que permiten alcanzar un alto nivel de precisión después de unas cuantas iteraciones. Otra desventaja de la isocrona

3.2

3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

3.1

3.2

Pb-Pb es que a partir de ella no se pueden determinar las relaciones isotópicas iniciales de Pb de un sistema.

Dado que la vida media de ²³⁵U es mucho más corta que la de ²³⁸U, ²³⁵U decae más rápidamente; por lo tanto, en un diagrama de ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb contra ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, la evolución isotópica de Pb de un sistema sigue un patrón curvo, cuya trayectoria depende del valor de la relación ²³⁸U/²⁰⁴Pb (μ). Consideremos como ejemplo los diferentes cuerpos del sistema solar (figura 1.3.10). Cuando el sistema solar se formó hace 4.55 Ga, tenía una composición isotópica de Pb uniforme (Pb primordial, correspondiente a la composición isotópica de Pb de la troilita del meteorito del Cañón del Diablo). Podemos asumir que, al momento de su formación, cada planeta presentaba cierto valor de μ , y que dicho valor se ha mantenido constante en el tiempo (es decir, los planetas en su globalidad no han experimentado pérdidas o ganancias de U y Pb a lo largo de su historia).



Justo después de su formación, la composición isotópica de Pb de cada cuerpo planetario ha empezado a evolucionar a lo largo de un patrón curvo, definido por cada valor de µ. Aunque la composición isotópica de Pb de cada cuerpo haya evolucionado de manera independiente, en cualquier tiempo t las relaciones ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb y ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb de cada uno definen una isocrona Pb-Pb, cuya pendiente corresponde a la edad del sistema solar en ese tiempo y la cual pasa a través de la composición del Pb primordial.

La isocrona correspondiente a la edad actual del sistema solar se denomina Geocrona (figura 1.3.10). Si un sistema ha experimentado una disminución de la relación U/Pb a lo largo de su historia, por ejemplo, con relación a un episodio de fusión parcial, su composición isotópica de Pb debería graficarse a la izquierda de la Geocrona (es decir, hacia valores más bajos de ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb y ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb), mientras que un incremento en la relación U/Pb desplazaría su composición hacia la derecha (hacia valores más altos de ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb y ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb).

Dado que U es más incompatible que Pb, los reservorios terrestres empobrecidos en elementos incompatibles («U/Pb), como el manto, deberían graficarse a la izquierda de la Geocrona, mientras que los reservorios enriquecidos (»U/Pb), como la corteza continental, deberían graficarse a la derecha. Como ilustra el diagrama en la figura 1.3.11, las rocas de la corteza continental superior se grafican efectivamente a la derecha de la Geocrona; sin embargo, la corteza continental inferior se grafica a la izquierda, mientras que las rocas de origen mantélico, contrariamente a lo esperado, se grafican también a la derecha de la Geocrona, lo cual indica que la relación U/Pb del manto se ha incrementado en vez de disminuir. Este fenómeno es conocido como la paradoja del Pb e implica que un modelo simple de evolución manto-corteza, que solo involucra la transferencia de elementos incompatibles desde el manto a la corteza a través del magmatismo, es inadecuado para explicar la isotopía de Pb de las rocas terrestres.

3.1

2.1

2.2

1.1

1.2



ÍNDICE • REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS • LEGAL

Geoquímica de la Tierra silicatada

3.2

3.1

2.1

1.4 GEOQUÍMICA DEL MANTO

Al representar el 88% del volumen total del planeta y el 67% de su masa, el manto es la porción más grande de la Tierra. Aunque se encuentra en una región remota del planeta, este reservorio es extremadamente importante por diversas razones, por ejemplo, es el principal responsable de la formación de la corteza terrestre y los movimientos convectivos que en él ocurren son los que gobiernan la actividad tectónica, sísmica y volcánica que nos afecta en superficie.

En este capítulo se describirán las principales características físicas,
mineralógicas y composicionales del manto. Asimismo, se empleará la
geoquímica de elementos traza y de isótopos radiogénicos como herramienta para identificar los procesos que ocurren en el manto. Por último,
se analizará de qué manera la generación y posterior reciclaje de la
corteza terrestre han afectado la evolución y estructura química de este
reservorio.

1.4.1 Métodos directos e indirectos para el estudio del manto

Las características físicas y químicas del manto se pueden estudiar de manera directa, muestreando aquellas regiones en donde se encuentra expuesto por procesos tectónicos o analizando los xenolitos transportados en superficie por las erupciones volcánicas. Sin embargo, la mayor parte de lo que sabemos sobre este reservorio se ha deducido de manera indirecta.

Los métodos indirectos para el estudio del manto incluyen, por una parte, el análisis de la velocidad de las ondas sísmicas que permite determinar la densidad o la elasticidad de los materiales, y por otra, el análisis químico de las rocas volcánicas derivadas de su fusión parcial que permite identificar los reservorios geoquímicos y las heterogeneidades composicionales en el manto.

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

3.2

1.4.2 Estructura del manto

1.1

1.2

1.3

1.6

Lo que sabemos sobre la estructura y las características físicas del manto deriva del análisis de la velocidad de propagación de las ondas sísmicas, la cual depende de la composición química, mineralógica y de las condiciones de presión y temperatura en las que se encuentran los materiales atravesados.

 Las ondas sísmicas viajan más rápidamente a través de materiales más densos y, por lo tanto, su velocidad tiende a incrementarse con la profundidad; sin embargo, la presencia de materiales parcialmente fundidos, o de anomalías térmicas que debiliten el comportamiento mecánico de los materiales, pueden provocar una disminución de las velocidades sísmicas.

En el manto, la identificación de variaciones mayores en la velocidad de las ondas sísmicas (es decir, la identificación de discontinuidades sísmicas) ha permitido reconocer tres regiones con propiedades físicas distintas (figura 1.4.1): manto superior, zona de transición y manto inferior.

		5	6	7	8	9	10	77	12	13	CORTEZA
	0		1	-	-	- 1	- 1	- 1	-	K	Forstanita + ningyana + planinglass (aspinala
_	100	-			ſ	man	nto li	tosfé	rico		forsterita + piroxeno + piagiociasa/espineia forsterita + piroxeno + granate
	200	-		333	Ļ	4500	enoste	еги			
	300	F	MAI	VTO							forsterita + mayorita
	400	_	SUP	ERIO	ĸ	<u> </u>					Forstorita -> waddawita
(m)	500	_	201	JA DE	-						mayorita —> Ca-perovskita + Mg-ilmenita wadsleyita —> ringwoodita
E	600	-	TRA	NSICI	ÓN						
didac	700	-	MA	NTO	NF	ERIOF	 ?	1			ringwoodita —> bridgmanita + ferropericla:
unjo.	800	-									bridgmanita + ferropericlasa + Ca-perovskit
pr	900	L							U		
									14		
	2600	-								1	
	2700										bridgmanita —> post-perovskita
	2800	13			8	сара	a D''				
	2900		Νύα	CLEO						_	

El manto superior se extiende desde la discontinuidad de Mohorovičić, en correspondencia de la cual un brusco aumento de las velocidades sísmicas define el límite corteza-manto hasta una discontinuidad mayor identificada a 410 km de profundidad. Esta porción del manto incluye al manto litosférico y al manto astenosférico. El manto litosférico, acoplado a la corteza oceánica y continental, forma parte de la litósfera, la capa rígida de la Tierra en la cual las rocas presentan un comportamiento frágil. En cambio, el manto astenosférico presenta un comportamiento dúctil y está sujeto a movimientos convectivos; en esta región, a una profundidad comprendida entre 100 y 250 km, se registra una atenuación de la velocidad de las ondas sísmicas, la cual refleja la presencia de una pequeña proporción de líquidos magmáticos derivados de procesos de fusión parcial.

La zona de transición es la porción del manto comprendida entre la discontinuidad de los 410 km y otra discontinuidad mayor reconocida a 660 km de profundidad. En esta región, la velocidad de las ondas sísmicas sufre incrementos abruptos en respuesta a bruscos aumentos de densidad de los materiales mantélicos.

El manto inferior es la región del manto delimitada entre la discontinuidad de los 660 km y la discontinuidad de Gutenberg, que define el límite manto-núcleo a una profundidad de 2900 km. En esta región, la velocidad de las ondas sísmicas se incrementa de manera uniforme hasta una profundidad de 2700 km, para luego disminuir en los últimos 200 km. Este cambio en las velocidades sísmicas permite definir la **capa D**", una zona extremadamente heterogénea ubicada en la base del manto inferior, en la que ocurren profundos cambios en el estado físico, densidad, composición y temperatura de los materiales.

1.4.3 Composición de elementos mayores del manto

La composición química del manto se puede estimar con cierta precisión, integrando la información proporcionada por los datos geofísicos con los resultados obtenidos a partir del estudio petrológico y geoquímico de las muestras de rocas mantélicas.

3.1

1.1

1.5

1.6

2.1

2.2

Los datos de velocidades sísmicas indican que la porción más superficial del manto debería tener una densidad de 3.4 g/cm³. Rocas con esta densidad se encuentran expuestas ocasionalmente en zonas de colisión (macizos alpinos), zonas de fractura a lo largo de las dorsales mesooceánicas o en la base de los complejos ofiolíticos (porciones de litósfera oceánica obducida) y a menudo son acarreadas a la superficie terrestre por las lavas máficas en forma de xenolitos (figura 1.4.2). Su alta densidad se relaciona con una composición ultrabásica, es decir, con altos contenidos de MgO y FeO a bajos valores de sílice. Dichas rocas están compuestas por más del 90% de minerales máficos como olivino, ortopiroxeno y clinopiroxeno, y se clasifican como peridotitas (figura 1.4.3).



A pesar de que las velocidades de las ondas sísmicas se incrementan con la profundidad, las mediciones geofísicas parecen indicar que el manto mantiene una composición química constante, al menos en términos de los elementos mayores. Esto implica que las peridotitas pueden considerarse representativas de la composición global del manto.

En la tabla 1.4.1 se muestra una estimación de la composición de elementos mayores del manto peridotítico; asimismo, en el bloc de notas 1.4.1 se ilustra el procedimiento utilizado para obtener dicha composición.

	MANTO PERIDOTÍTICO
	óxido <mark>wt·%</mark>
	<i>SiO₂</i> 45·4
	Al ₂ O ₃ 4·49
	FeO <mark>8·1</mark>
	MgO <mark>36.77</mark>
el potasio está presente	CaO <mark>3.65</mark>
en trazas en el manto	Na20 0.33
(< 0.7 wt.%)	K₂O <mark>0.031</mark>
	Cr ₂ O ₃ 0·368
	MnO 0.136
	<i>TiO</i> ₂ 0.21
	NiO 0.24
el níquel es un elemento	CoO 0.013
mayor (> 0.1 wt.%)	P_2O_5 0.2
	total 99.8

2.2

3.1

3.2

2.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

1.4.4 Composición mineralógica del manto

Las variaciones en la velocidad de las ondas sísmicas detectadas en el manto se relacionan con cambios mineralógicos que ocurren en respuesta al progresivo incremento de la presión litostática con la profundidad (figura 1.4.1).

Las primeras transformaciones mineralógicas que suceden en el manto involucran la fase de aluminio, usualmente presente en las peridotitas en porcentajes inferiores al 10%: hasta una profundidad de 30 km,
1.1

1.2

el manto contiene **plagioclas**a; entre 30 y 75 km, la fase de aluminio estable en el manto es la **espinela** (MgAl₂O₄), mientras que, a profundidades mayores de 75 km, las peridotitas contienen **granate**.

 La peridotita de granate permanece estable en el manto superior hasta una profundidad de 300 km; a esta profundidad, el piroxeno y el granate empiezan a formar una solución sólida de composición genérica M₂(M,Si,Al₂)Si₃O₁₂, donde M puede estar representado por Mg, Fe o Ca. En esta fase, denominada mayorita, uno de cada cuatro átomos de Si se encuentra en coordinación octaédrica en lugar de la típica coordinación tetraédrica, pues la alta presión comprime los aniones de oxígeno, por lo que un mayor número de ellos pueden rodear al catión de silicio. El proceso de formación de la mayorita se termina a una profundidad de 460 km y produce un incremento de densidad del 10%.

En la zona de transición, la velocidad de las ondas sísmicas se incrementa muy rápidamente en respuesta a cambios estructurales que afectan tanto el olivino como la mayorita. A 410 km de profundidad, el olivino sufre un cambio estructural desde la forma típica de baja presión (olivino α) a la wadsleyita (olivino β), que determina un incremento de densidad del 8%; asimismo, a una profundidad de 500 km, la wadsleyita se transforma en ringwoodita (olivino γ) y adquiere una estructura similar a la de la espinela: este cambio produce un incremento de densidad del 2%.

De igual manera, en la zona de transición, parte del Mg y Ca contenidos en la mayorita empiezan a exsolver para formar CaSiO₃ con la estructura de la perovskita (Ca-perovskita) y MgSiO₃ con la estructura de la ilmenita (Mg-ilmenita). La proporción de Ca-perovskita se incrementa con la profundidad hasta que la mayorita desaparece completamente a 720 km; mientras que la Mg-ilmenita persiste solo hasta el límite inferior de la zona de transición.

A la profundidad de 660 km, correspondiente al inicio del manto inferior, se registra un rápido aumento de la velocidad de las ondas sísmicas, relacionado con la descomposición de la ringwoodita para formar ferropericlasa [(Fe,Mg) O] y bridgmanita [(Mg,Fe) SiO₃]. La bridgmanita presenta

3.2

una estructura muy compacta, en la cual todos los cationes de silicio se encuentran en coordinación octaédrica; esta transformación produce un aumento de densidad del 11%.

Se estima que el manto inferior podría estar conformado por el 65-80%
 de bridgmanita, el 15-30% de ferropericlasa y el 5% de Ca-perovskita. Aún no se ha aclarado cómo se acomoda Al₂O₃ en los minerales del manto inferior. Experimentos recientes sugieren que, entre 660 y 800 km, podría formarse una fase de aluminio separada, mientras que, a profundidades mayores a 900 km, la bridgmanita podría albergar en su estructura todo el aluminio disponible. Por otra parte, es probable que todo el Na₂O entre en la estructura de la Ca-perovskita.

Estudios experimentales indican que, a una profundidad de 2700 km, correspondiente al inicio de la zona D", la bridgmanita adquiere la estructura de la **post-perovskita**, en la cual los octaedros de Si se organizan en capas laminares; dicho cambio estructural lleva a un incremento de densidad del 1%.

1.4.5 Los reservorios geoquímicos del manto

A pesar de que el manto terrestre tiene una composición de elementos mayores relativamente uniforme, existen evidencias de que este reservorio presenta cierta heterogeneidad química, la cual se ha desarrollado en el tiempo geológico.

La evidencia más contundente de la existencia de dominios mantélicos químicamente diversos es la variabilidad isotópica de los basaltos oceánicos. Los basaltos oceánicos pueden considerarse como fundidos mantélicos puros, pues es muy poco probable que interactúen con la corteza oceánica durante el ascenso (es muy delgada y tiene una alta temperatura de fusión) y, aunque este fuera el caso, la asimilación de litologías máficas no produciría cambios relevantes en su composición. Por esta razón y puesto que los isótopos de un elemento no se fraccionan durante procesos de fusión parcial, las variaciones isotópicas que se registran

1.2

1.5

1.6

2.1

2.2

entre los basaltos oceánicos pueden explicarse únicamente invocando la diversidad isotópica de sus fuentes mantélicas.

Por otra parte, dado que la composición isotópica de una roca varía en el tiempo a una tasa que depende de la relación entre isótopo padre e isótopo hijo, la variabilidad isotópica del manto indica que, a lo largo de su historia, este reservorio ha estado sujeto a una variedad de procesos que han determinado la formación de dominios con diferentes características geoquímicas (específicamente, diferentes relaciones isótopo padre/isótopo hijo).

La diversidad geoquímica de los basaltos oceánicos

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

Los principales contrastes isotópicos se observan entre los basaltos generados en dorsales mesooceánicas (*Mid-Ocean Ridge Basalts*, **MORB**) y los basaltos de isla oceánica (*Ocean Island Basalts*, **OIB**) (figura 1.4.4): en particular, aunque los datos se sobreponen bastante, los MORB presentan relaciones isotópicas de Sr y Pb generalmente más bajas y relaciones isotópicas de Nd más altas respecto a los OIB, y además sus composiciones isotópicas son más uniformes (figura 1.4.4).



En algunas dorsales, los basaltos muestran una variabilidad isotópica considerable (figura 1.4.5): en específico, los MORB de la dorsal Mesoatlántica que se generan en correspondencia de islas oceánicas como Azores o Islandia presentan composiciones isotópicas más enriquecidas. Si los datos de MORB que se originan en correspondencia de islas oceánicas se excluyeran de la comparación entre MORB y OIB, las diferencias entre las composiciones isotópicas de los dos tipos de basaltos se acentuarían y los MORB resultarían aún más homogéneos; esto sugiere que, cuando las islas oceánicas se encuentran en proximidad de las dorsales, el manto que las construye participa también en la génesis de los MORB.

1.1

1.2

1.3

1.4

3.1

3.2



Por lo general, los MORB presentan composiciones isotópicas de Nd más altas y de Sr más bajas respecto a la composición isotópica estimada para la Tierra silicatada (figura 1.4.4), lo cual implica que la fuente de los MORB ha desarrollado en el tiempo relaciones Sm/Nd más altas y relaciones Rb/Sr más bajas respecto a las del manto primitivo. Dado que Rb es más incompatible que Sr y Sm es menos incompatible que Nd, se puede deducir que, a lo largo de su historia, el manto que genera los MORB ha experimentado una notable extracción de fundidos que lo ha empobrecido en elementos incompatibles. Por otra parte, las composiciones isotópicas de los OIB sugieren que la fuente mantélica de estos magmas ha experimentado un menor empobrecimiento, o incluso un enriquecimiento, en elementos incompatibles.

El análisis comparativo de los patrones de REE de MORB y OIB permite 1.3 confirmar que los dos tipos de basaltos oceánicos derivan de reservorios mantélicos químicamente distintos (figura 1.4.6). Los MORB presentan un empobrecimiento en LREE respecto a las condritas, el cual corrobora 1.4 que la fuente de estos magmas está empobrecida en elementos incompatibles; débiles anomalías de Eu, acompañadas por patrones planos de las HREE, sugieren una derivación a partir de un manto relativamente superficial, como una peridotita de plagioclasa. Por otra parte, el enri-1.5 quecimiento de LREE que caracteriza los OIB confirma que estos magmas derivan de un reservorio mantélico enriquecido en elementos incompatibles; en estas rocas, patrones fraccionados de HREE reflejan la fusión de 1.6 una fuente mantélica profunda, como una peridotita de granate.



3.1

2.1

2.2

1.1

ÍNDICE • REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS • LEGAL

1.4	podría representar el reservorio más voluminoso en el manto terrestre.
1.5	Las características geoquímicas e isotópicas de los MORB indican una derivación a partir de una fuente mantélica relativamente homogénea y extremadamente empobrecida en elementos incompatibles, que se conoce como manto empobrecido (<i>Depleted</i> MORB <i>Mantle</i> , DMM).
1.6	El empobrecimiento geoquímico del DMM refleja que, en el tiempo geoló- gico, esta fuente ha estado sujeta a una continua extracción de fundidos en relación con los procesos de generación de la corteza terrestre. De los dos reservorios corticales del planeta, la corteza continental es sin duda
	la más enriquecida en elementos incompatibles. Cálculos recientes de
2.1	vorio silicatado empobrecido en elementos incompatibles y que la corteza continental es el solo reservorio que presenta un enriquecimiento complementario en dichos elementos, indican que el manto empobre- cido por la segregación de corteza podría conformar el 70% en volumen
2.2	del manto global. Esto permite visualizar al manto como un gran sistema que en su globalidad está sujeto a convección, está relacionado con el ciclo de las placas tectónicas y está involucrado en los procesos de genera- ción de los continentes.

. 1 . . .

Los MORB son las rocas ígneas más abundantes en la Tierra; de hecho, son los principales constituyentes de la corteza oceánica, que se genera

en márgenes tectónicos divergentes por el ascenso pasivo y fusión por descompresión del manto. Estos datos sugieren que la fuente de los MORB

Los dominios mantélicos enriquecidos

Los reservorios mantélicos

El manto empobrecido

1.1

1.2

1.3

3.1

3.2

El hecho de que la ubicación del volcanismo activo en las cadenas de islas oceánicas se mantiene fija por períodos de hasta 100 millones de años, la existencia bajo las islas oceánicas de zonas de baja velocidad sísmica

que pueden extenderse hasta la base del manto, así como el levantamiento topográfico que a menudo se registra en correspondencia de las islas oceánicas, soportan la idea de que los OIB derivan de la fusión por descompresión de un manto profundo y extraordinariamente caliente, cuyo ascenso no está relacionado con los movimientos convectivos asociados a la tectónica de placas. Estas porciones de manto, que ascienden por efecto de su alta temperatura y flotabilidad, se denominan "plumas"; algunas de ellas se originan en la zona heterogénea que corresponde al límite manto-núcleo, mientras que otras podrían ascender desde profundidades menores por efecto de alguna dinámica activa en el manto aún poco conocida.

La distribución de los datos de OIB en los diagramas isotópicos permite identificar cinco diferentes reservorios mantélicos involucrados en la génesis de estos magmas (figura 1.4.7). De hecho, en dichos diagramas, los OIB producidos por diferentes plumas forman arreglos que se irradian desde un reservorio mantélico común denominado FOZO (FOcal ZOne) y tienden hacia otro dominio mantélico, que podría estar representado por el DMM, el HIMU (HIgh μ, donde μ = U/Pb), el EM1 o el EM2 (Enriched Mantle 1 y 2, respectivamente).

Los reservorios mantélicos responsables de la generación de los OIB presentan características isotópicas contrastantes: el DMM muestra las relaciones ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd más altas y las composiciones isotópicas de Sr y Pb menos radiogénicas; el reservorio FOZO tiene una composición isotópica similar a la del DMM, aunque ligeramente más enriquecida en Sr y Pb y menos radiogénica en Nd; la fuente mantélica HIMU presenta composiciones isotópicas de Pb extraordinariamente radiogénicas y relaciones ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr análogas a las del DMM; el dominio EM1 presenta un mayor enriquecimiento en isótopos de Sr, composiciones isotópicas de Nd mucho menos radiogénicas y composiciones isotópicas de Pb similares a las del DMM, mientras que el reservorio EM2 se caracteriza por sus altas relaciones ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr y ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb.



2.2 La fuente mantélica DMM, que es la misma que produce los MORB, participa preferentemente en la génesis del volcanismo OIB que se desarrolla en proximidad de dorsales mesooceánicas.

3.1

3.2

Las características isotópicas del FOZO indican que esta fuente mantélica presenta un menor empobrecimiento en elementos incompatibles respecto al DMM, posiblemente en relación con una menor historia de fusión. Con base en estas consideraciones, se ha propuesto que el reservorio FOZO, común en todas las plumas, podría representar al manto profundo que conserva un carácter relativamente más primitivo respecto al DMM.

Descifrar el origen y evolución de los reservorios mantélicos isotópicamente más enriquecidos (HIMU, EM1 y EM2) es una tarea muy compleja. 1.2 Sin embargo, tomando en cuenta que al enriquecimiento isotópico debe corresponder un enriquecimiento en elementos incompatibles y que el reservorio silicatado más enriquecido en dichos elementos es la corteza terrestre, se pueden hacer inferencias sobre los mecanismos que podrían 1.3 haber producido las heterogeneidades mantélicas. En particular, se considera que las plumas, aunque se generan en regiones profundas del manto, heredan su enriquecimiento geoquímico a partir del reciclaje de mate-1.4 riales corticales que se introducen en el manto a través de una variedad de procesos tectónicos y que en el tiempo geológico se asimilan a dicho reservorio para formar dominios químicamente enriquecidos. De acuerdo con esta idea, los materiales corticales se hundirían hasta la base del manto 1.5 y, al encontrarse en proximidad del núcleo metálico, se calentarían por conducción; el aumento notable de temperatura incrementaría la flotabilidad de estos materiales y promovería su ascenso en forma de plumas; al 1.6 alcanzar profundidades de ~200 km en el manto astenosférico, las plumas empezarían a fundirse por descompresión y debido a ello generarían los magmas enriquecidos que alimentan al volcanismo OIB.

1.1

2.1

2.2

3.1

3.2

Las características isotópicas del reservorio HIMU indican que esta fuente mantélica está muy enriquecida en Th y U, pero empobrecida en Rb. Esto sugiere que el reservorio mantélico HIMU podría derivar del reciclaje y asimilación de cortezas oceánicas subducidas; de hecho, la corteza oceánica está más enriquecida en elementos incompatibles (y por ende en U y Th) respecto al manto que la genera y, sin embargo, en el proceso de deshidratación que acompaña la subducción, pierde Rb y otros elementos solubles.

En cambio, las señales isotópicas que caracterizan los reservorios EM
parecen estar relacionadas con el reciclaje de litologías continentales. Por un lado, el dominio mantélico EM2 podría derivar del reciclaje de sedimentos terrígenos subducidos, típicamente enriquecidos en Rb, Th, U y
otros elementos incompatibles. Por otro, el reciclaje de corteza continental profunda, empobrecida en U por los procesos metamórficos a los cuales está sometida, se considera responsable de la señal isotópica característica del reservorio EM1. El reciclaje de litologías ubicadas en la base de la corteza continental puede llevarse a cabo por medio de procesos como la erosión por subducción o el desprendimiento litosférico: la erosión por subducción es la abrasión de la porción inferior de una placa continental, operada por aquellas placas oceánicas que se subducen con una geometría subhorizontal, mientras que el desprendimiento litosférico es la remoción de las porciones más profundas de una litósfera continental en respuesta a un engrosamiento cortical y a la consecuente densificación de la corteza profunda por eclogitización.

El "panqué" mantélico

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

3.1

3.2

La heterogeneidad isotópica del manto refleja una historia geológica compleja, en la cual los episodios de extracción de fundidos para formar la corteza terrestre se han alternado con el reciclaje de litologías oceánicas y continentales a través de la subducción, la erosión por subducción o el desprendimiento litosférico. Los episodios de generación cortical han empobrecido el reservorio mantélico en elementos incompatibles, mientras que la incorporación de materiales corticales en el manto ha originado una variedad de dominios que en el tiempo han desarrollado señales geoquímicas características (figura 1.4.8).



Modelos recientes comparan la estructura química del manto a la de un "panqué de pasas", en el cual el manto empobrecido (es decir, el reservo-1.2 rio más voluminoso) representaría el panqué, mientras que los dominios mantélicos químicamente enriquecidos, distribuidos de manera aleatoria, representarían las pasas (figura 1.4.9). Se considera que la diferencia de 1.3 viscosidad entre el manto empobrecido y los dominios enriquecidos podría contribuir a preservar la heterogeneidad composicional del manto, a pesar de que este reservorio esté sujeto a convección. De hecho, al controlar la distribución del material cortical reciclado en el manto, es muy probable 1.4 que los mismos movimientos convectivos sean los que definen la localización de las heterogeneidades mantélicas, su distribución en patrones complejos y también su forma, pues los reservorios enriquecidos podrían presentarse como cuerpos elipsoidales (de aquí la analogía con las pasas) o 1.5 como vetas alargadas e irregulares (en este caso, jun "panqué marmoleado" sería un modelo culinario más representativo de la estructura del manto!).

1.1



1.5 GEOQUÍMICA DE LA CORTEZA OCEÁNICA

La corteza oceánica, que se produce por la fusión parcial del manto a lo largo de las dorsales mesooceánicas, es un reservorio delgado, efímero y químicamente uniforme que cubre aproximadamente el 60% de la superficie terrestre. Conocer la composición química de la corteza oceánica es extremadamente importante porque, por un lado, nos permite inferir las características químicas de su fuente mantélica y, por otro, este reservorio podría representar el material a partir del cual se ha formado y ha evolucionado la corteza continental.

 En este capítulo se describirán las principales características petrológicas y estructurales de la corteza oceánica y se examinará su composición química con un enfoque hacia la porción más superficial de naturaleza volcánica. En específico, se analizarán las sutiles pero significativas variaciones en la composición de elementos mayores de los basaltos de dorsal mesooceánica, con el objetivo de identificar los principales parámetros y procesos que gobiernan las características químicas y físicas de la corteza oceánica.

1.5.1 Estructura de la corteza oceánica

El examen de las velocidades sísmicas, las perforaciones realizadas en el piso oceánico y el estudio de las secciones expuestas en zonas de fractura y terrenos ofiolíticos indican que la corteza oceánica presenta una estructura estratificada (figura 1.5.1).

La capa más superficial del piso oceánico es una cubierta de **sedimentos pelágicos**, cuyo grosor es nulo en correspondencia de las dorsales y aumenta progresivamente hacia los lados conforme el sedimento se acumula sobre corteza más vieja.

La porción superior de la corteza oceánica está conformada por un paquete de **lavas basálticas** con morfología almohadillada, que sobreyacen a un **complejo de diques** planares subverticales de composición

1.1

1.2

1.3

1.4

2.1

2.2

3.2

máfica. Los flujos lávicos presentan un grosor variable entre 300 y 800 m, mientras que el complejo de diques varía en grosor entre 1 y 1.5 km.



Por otra parte, la corteza inferior está compuesta de rocas plutónicas de composición gabroica que a menor profundidad muestran texturas isotrópicas (sin orientación preferente), mientras que en zonas más profundas exhiben estratificación magmática. Con un grosor variable 2.2 entre 2 y 5 km, la capa gabroica representa la porción más voluminosa de la corteza oceánica.

> Se considera que la estructura recién descrita refleja los procesos responsables de la formación de la corteza oceánica. De hecho, a lo largo de las dorsales mesooceánicas, el régimen tectónico divergente induce el ascenso pasivo del manto, el cual se funde por descompresión y genera un magma basáltico primario. El magma basáltico, menos denso que las peridotitas, asciende por flotabilidad hasta que alcanza la base de la corteza, en donde se estaciona en una cámara magmática. En esta región,

1.1

1.2

1.4

1.6

2.1

3.1

la pérdida de calor por conducción y la circulación del agua marina promueven el enfriamiento y cristalización del magma. El fraccionamiento de olivino, piroxeno y plagioclasa, y su acumulación progresiva en el piso del reservorio, contribuyen a la formación de las rocas gabroicas estratificadas que conforman la porción profunda de la corteza oceánica, mientras que la cristalización de dichos minerales durante el paso del magma en regiones menos profundas contribuye a la formación de los gabros isotrópicos. Conforme procede la cristalización, el líquido residual se vuelve progresivamente menos denso, por lo que sigue ascendiendo hacia la superficie. Parte de este magma hace erupción para formar los flujos de lavas almohadilladas, mientras que un volumen de líquido magmático se solidifica en los conductos alimentadores y crea el complejo de diques.

1.5.2 Geoquímica de elementos mayores de los MORB

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

Procesos de diferenciación y variabilidad geoquímica de los MORB

En la tabla 1.5.1 se muestra la composición de elementos mayores de un MORB promedio. Al examinar dicha composición, un rasgo geoquímico que sobresale es el número de Mg (Mg#; véase el bloc de notas 1.5.1) que, con un valor de 59, es mucho más bajo respecto al valor estimado para un líquido basáltico en equilibrio con su fuente mantélica (70-72) (tabla 1.5.1). Esta característica química indica que, a pesar de que preservan una composición basáltica, la mayoría de los MORB no son fundidos mantélicos primarios, sino que son magmas que han experimentado cierto grado de diferenciación antes de ser emitidos a la superficie.

Los patrones que describen los MORB en diagramas de variación de los elementos mayores confirman esta interpretación (figura 1.5.2); de hecho, la disminución progresiva en el contenido de CaO y Al₂O₃ conforme disminuye la concentración de MgO es consistente con la cristalización fraccionada de olivino, clinopiroxeno, plagioclasa cálcica y espinela a partir de un magma mantélico parental.

ÍNDICE · REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS · LEGAL

1.1			105 1	MORR produci	dos en los di	forentes o	céanas son	
			traordinariam	nt uniforma		ción con la	s hasaltas	
		EA	ci adi amariame	ance uniforme	loc on otroc	contextor	tactánicos	
				generau	05 EII 00105	CONCERCOS	Ceccomcos	
1.2	MORB en equil	ibrio con	la fuente ma	ntélica		4	Z	
	(composición es	timada)	MORB	MORB	MORB	MORB	MORB	
			PROMEDIO	PRIMITIVO	ATLANTICO	INDICO	PACIFICO	
		óxido	wt·%	wt·%	wt·%	wt·%	wt·%	
1 2		SiO2	50.06	49.10	50.04	49.93	50.10	
1.5		TiO2	1.52	0.6	1.33	1.41	1.71	
		Al ₂ O ₃	15.00	16.4	15.20	16.03	14.63	
		FeOtot	10.36	8.8	10.18	9.10	10.74	
		MnO	0.19		0.18	0.17	0.19	
1.4		MgO	7.71	10.3	7.98	7.83	7.45	
		CaO	11.46	12.4	11.59	11.24	11.37	
		Na ₂ O	2.52	1.9	2.37	2.86	2.61	
		K.O	0.19	0.7	0.19	0.35	0.16	
1.5		P.O.	0.16		0.14	0.18	0.18	
		H.O	0.45		0.46	0.57	0.40	
		total	99.15		99.20	99.09	99.12	
		Ma#	59	70	61	63	58	
1.6							1	
					~	1 /	^	
				en las et	tapas tempra	nas de la d	diferenciación,	
			Na, K,	Ti y P no par	rticipan en la	formación	de minerales	
2.1		53					K	
			SiO ₂		Naz	0		2.5
		51	-				-	2.0
2.2		49		1 1				0.2
4.4	evolución tholeiitica (Fe	16	-		R ₂ C		-	0.1
	aumenta por la formació	ⁿ _ 15	- Al ₂ O ₃					
	temprana de minerale	IS IS			TiO	2		1.5
	ricos en MgO) 10	FeO					7
		9		1 1				- 1
		13	-			- 1	1	
0.1		12	- CaO		P_2	5		0.1
3.1			9	8 7	9	8	7	0
			- MaQ	(111+.9/)		Man	+.%)	
			ingo	(00 10)		ingo (w		
			en las etapas	tempranas de	e la evolución	, MgO mu	estra una	
3.2			variación más	significativa r	respecto a Sid	0 ₂ , por lo	que se usa	
			como índice d	e diferenciació	ón			

87

 Los basaltos que se generan en las cuencas oceánicas del planeta presentan una composición de elementos mayores sorprendentemente uniforme (tabla 1.5.1). Sin embargo, se han identificado variaciones sistemáticas regionales en el grado de diferenciación de los MORB, las cuales parecen ser gobernadas por la tasa de expansión de los distintos sistemas de dorsales. En específico, los basaltos generados en dorsales en rápida expansión (> 8 cm/año), como la del Pacífico Oriental, tienden a presentar una mayor variabilidad composicional y un mayor grado de diferenciación respecto a los MORB producidos en dorsales en lenta expansión (< 5 cm/año), como la Mesoatlántica o la Índica (Mg# promedio = 52.8 contra 57.1, respectivamente; figura 1.5.3).

1.1

1.5

1.6

2.1



La relación entre la tasa de expansión de las dorsales y la composición química de los MORB se puede entender considerando que la velocidad con la que se expande el piso oceánico determina la tasa de ascenso de las rocas del manto y, por ende, controla la tasa de abastecimiento magmático. En dorsales en rápida expansión, el ascenso de un gran volumen de rocas del manto y la elevada productividad magmática relacionada con la fusión por descompresión de las peridotitas garantizan la existencia de cámaras magmáticas permanentes (figura 1.5.4), en las cuales los magmas pueden experimentar grados relativamente avanzados de cristalización fraccionada y procesos de mezcla con nuevos pulsos de magma más primitivo, en consecuencia de lo cual adquieren la diversidad

Geoquímica de la Tierra silicatada

composicional y el carácter químicamente diferenciado que los distinguen. Por otra parte, en dorsales caracterizadas por una tasa de expansión baja, el magmatismo más episódico y discontinuo solo permite la formación de reservorios magmáticos efímeros y pequeños distribuidos de manera espaciada por debajo de las dorsales (figura 1.5.4), en los cuales los fundidos mantélicos sufren un modesto grado de cristalización fraccionada antes de ser emitidos, por lo que preservan un carácter más primitivo y una mayor uniformidad química.



3.2

3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

Efecto del régimen de fusión sobre las características químicas y físicas de la corteza oceánica

En los diagramas de variación de los elementos mayores, cualquier conjunto de basaltos generados en un específico segmento de dorsal describe un patrón que refleja una evolución por cristalización fraccionada; sin embargo, a pesar de que las tendencias son similares, los MORB producidos en diferentes regiones siguen líneas de evolución distintas (figura 1.5.5). Esto implica que los procesos de diferenciación que ocurren en las cámaras magmáticas no pueden ser los únicos factores que gobiernan la diversidad composicional de los MORB. Los estudios geoquímicos realizados en las últimas décadas confirman esta idea e indican que la sistemática del proceso de fusión del manto bajo las dorsales juega un papel clave en controlar la composición de elementos mayores de los basaltos oceánicos.



3.1

1.1

1.2

1.6

Para poder evaluar de qué manera la fusión parcial del manto afecta la química de elementos mayores de los MORB, es necesario minimizar los efectos "obliterantes" de la cristalización fraccionada. Para hacer esto, se elige un valor de MgO = 8 wt.% como representativo de un magma

90

prácticamente indiferenciado y, por cada segmento de dorsal, se determina qué concentración tendría el elemento mayor X en dicho magma indiferenciado (X_{8.0}) proyectando la línea de descenso del líquido hacia la vertical MgO = 8 en un diagrama de X contra MgO. Como ejemplo, en la figura 1.5.5 se muestra cómo se obtienen las concentraciones de Na_{8.0} y Fe_{8.0} de basaltos generados en diferentes centros de expansión.

Una vez minimizados los efectos de la cristalización fraccionada, los datos geoquímicos de los MORB producidos en diferentes regiones 1.4 definen correlaciones que proporcionan información fundamental sobre la sistemática de la fusión del manto. Una de las más significativas es la correlación inversa entre Na_{8.0} y Fe_{8.0}, por la cual los segmentos de dorsal que presentan los menores valores de Na₈₀ son los que tienen el 1.5 mayor enriquecimiento de Fe $_{8.0}$, y viceversa (figura 1.5.5). La geoquímica de elementos mayores se correlaciona también con algunas características físicas de los segmentos de dorsales, como su elevación topográ-1.6 fica o el grosor cortical (figura 1.5.6): en específico, se ha observado que los magmas que presentan los valores más bajos de Na_{8.0} se forman en dorsales topográficamente elevadas y en regiones donde la corteza oceánica alcanza los mayores espesores, mientras que los MORB más enriquecidos en dicho elemento se generan en dorsales profundas, caracterizadas por espesores corticales modestos.

2.1

1.1

1.2

1.3

2.2 50 3.5 promedios regionales Islandia grosor cortical (km) de MORB Nas. (wt.%) 3.0 dorsal del Pacífico Oriental 10 dorsal Índica 2.5 5 3.12.0 dorsal Mesoatlántica 7 1.5 1.5 2.0 2.5 3.0 3.5 4.0 3 5 6 0 1 2 4 Na80 (wt.%) profundidad del eje de dorsal (km) 3.2

Na y Fe son elementos estratégicos. El primero es un buen indicador del grado de fusión parcial del manto, ya que, al ser incompatible con las peridotitas (*Bulk* D = 0.02-0.03), se enriquece en los líquidos magmáticos a bajos grados de fusión y se empobrece progresivamente conforme aumenta el grado de fusión. Por otra parte, Fe es un buen indicador de la profundidad a la cual ocurre la fusión, pues se ha observado que los MORB generados a mayor profundidad presentan un mayor enriquecimiento en dicho elemento respecto a los fundidos producidos a menor presión.

1.1

La correlación inversa entre los promedios regionales de Na_{8.0} y Fe_{8.0} indica que existe una proporcionalidad directa entre el grado de fusión que experimenta el manto y la profundidad a la cual este cruza la curva de *solidus* (las condiciones de presión y temperatura en las que se forma la primera gota de magma), es decir, una porción de manto que cruza el *solidus* a mayor profundidad se funde más respecto a una parcela de manto que cruza el *solidus* a menor profundidad. De hecho, esta es una implicación lógica del proceso de fusión polibárica que experimenta el manto durante su ascenso a lo largo de la "columna de fusión" (figura 1.5.7).



Como indica la figura 1.5.7, el principal parámetro que determina a qué profundidad comienza el proceso de fusión del manto es la temperatura: un manto más caliente cruza el *solidus* a mayor profundidad y se funde más respecto a un manto más frío, lo cual genera magmas con altas concentraciones de Fe y bajos valores de Na. Esto implica que las características químicas de los MORB son gobernadas esencialmente por las condiciones térmicas en las que se encuentran las rocas del manto más que por diferencias composicionales entre las fuentes mantélicas.

1.4 Al controlar el grado de fusión, el régimen térmico del manto determina también el volumen de magma que se produce bajo una dorsal y esto permite entender por qué un parámetro químico indicador del grado de fusión del manto, como Na_{8.0}, se correlaciona negativamente con el grosor de la corteza oceánica: al experimentar un mayor grado de fusión, un manto más caliente produce una mayor cantidad de magma, el cual al cristalizar construye una corteza más gruesa (figura 1.5.7).

Asimismo, un manto más caliente posee una mayor flotabilidad respecto a un manto más frío y denso, por lo que las dorsales que sobreyacen a un manto caliente tienden a presentar una mayor elevación topográfica (figura 1.5.7).

2.2

2.1

1.1

1.2

1.3

3.2

1.6 GEOQUÍMICA DE LA CORTEZA CONTINENTAL

A diferencia de la corteza oceánica, la corteza continental es un reservorio relativamente grueso (~40 km en promedio) y extremadamente diverso desde un punto de vista litológico y composicional, que contiene las rocas más antiguas observadas en la Tierra. Los continentes preservan un valioso registro de los procesos geológicos que han ocurrido a lo largo de la historia evolutiva de nuestro planeta y, en este sentido, entender su origen es esencial para poder explicar cómo se ha diferenciado la Tierra.

En este capítulo se examinará la composición de elementos mayores y
traza de las diferentes porciones de la corteza continental, así como su
composición global, y se describirán los métodos empleados para realizar
dichas estimaciones. Asimismo, se analizará la información que proporcionan las características geoquímicas de la corteza continental sobre los
procesos involucrados en su génesis y evolución (diferenciación intracortical, magmatismo de arco volcánico y "refinación" de los continentes
andesíticos).

1.6.1 Composición química de la corteza continental

La corteza continental es extremadamente heterogénea, por lo que estimar su composición global es una tarea muy compleja. La composición de las porciones más superficiales y accesibles, que conforman la **corteza superior** (~0-12 km, en promedio), se determina con métodos directos, como el muestreo de las rocas aflorantes o el análisis de núcleos de perforación (la perforación científica más profunda, realizada en la península de Kola en Rusia, alcanzó una profundidad de 12 km). Por otra parte, las estimaciones composicionales de las porciones más profundas, que conforman la **corteza media** (~12-23 km, en promedio) y la **corteza inferior** (~23-40 km), se obtienen principalmente a partir de métodos indirectos (análisis de las velocidades sísmicas y del flujo de calor), aunque en ocasiones estas rocas son expuestas en la superficie por los procesos tectónicos o acarreadas por los magmas como xenolitos.

1.2

1.3

1.4

1.6

1.5

2.1

2.2

3.1

Geoquímica de la Tierra silicatada

Composición de la corteza continental superior

1.1

1.2

1.3

1.4

La composición química de la corteza superior se determina utilizando dos métodos diferentes. El primero, empleado para estimar la concentración de los elementos mayores y los elementos traza solubles (LILE, U...), consiste en realizar un promedio ponderado de los análisis químicos de una gran variedad de rocas muestreadas en áreas muy extensas de la superficie terrestre, o bien preparar una mezcla ponderada de las muestras pulverizadas y analizar la muestra compuesta así obtenida.

El segundo método, utilizado para determinar la concentración de elementos traza insolubles, consiste en analizar muestras compuestas naturales producidas por la meteorización de las rocas aflorantes en la 1.5 superficie terrestre, como las lutitas. Las lutitas conservan muy bien la composición de REE de las rocas madres, debido a que, durante la meteorización química, dichos elementos altamente insolubles tienden a 1.6 concentrarse en la fracción arcillosa del sedimento. Además, al comparar los patrones de REE de lutitas muestreadas en diferentes regiones corticales, se observa una semejanza sorprendente (figura 1.6.1), la cual indica que estas rocas son efectivamente representativas de la composición promedio de REE de la corteza superior. Una vez determinada la concentración de REE de la corteza superior, se establecen las abundancias de los 2.1otros elementos insolubles (Th, HFSE...) a partir de sus relaciones con las REE en las lutitas.





1.1

Estimaciones recientes de la composición promedio de la corteza continental superior, obtenidas combinando los dos métodos, indican que dicho reservorio presenta una **composición granodiorítica** y un **enriquecimiento en elementos altamente incompatibles (tabla 1.6.1)**.

1.3

	granodio	orita	diorita	basa	lto	ppm	superior	media	inferior	globa
		(and	fibolitas)	(granulit	as)	Rb	84	65	77	49
		7	7	¥		Sr	320	282	348	320
	wt·%	superior	media	inferior	global	У	21	20	16	19
	SiO ₂	66.6	63.5	53.4	60.6	Zr	193	149	68	132
	TiO ₂	0.64	0.69	0.82	0.72	Nb	12	10	5	8
	AI_2O_3	15.4	15.0	16.9	15.9	Cs	4.9	2.2	0.3	2
	FeO	5.04	6.02	8.57	6.71	Ba	628	532	259	456
	MnO	0.10	0.10	0.10	0.10	La	31	24	8	20
	MgO	2.48	3.59	7.24	4.66	Ce	63	53	20	43
	CaO	3.59	5.25	9.59	6.41	Pr	7.1	5.8	2.4	4.9
	Na ₂ O	3.27	3.39	2.65	3.07	Nd	27	25	17	20
	K20	2.80	2.30	0.61	1.81	Sm	4.7	4.6	2.8	2.0
	P_2O_5	0.15	0.15	0.10	0.13	5m	1.0	1.4	1.1	1.1
	total	100.05	100.00	100.00	100.12	Gd	1.0	4.0	2.1	2.7
	Mg#	46.7	51.5	60.1	55.3	Ga Th	0.7	0.7	0.48	0.6
					> 1	Du	2.0	2.8	2.1	2.6
	Z	oneamient	o químico	vertical		Dy	0.82	0.82	0.68	0.7
(0	aracter pr	rogresivan	ente más	máfico)		Ho	2.2	2.2	1.0	2.1
				a	ndesita	Er	2.3	0.22	0.2//	2.1
				de alt	o Ma#	1m	2.0	2.2	1.5	1.0
						уЬ	2.0	2.2	1.5	1.9
						Lu	0.31	0.4	1.0	0.30
						Ht	5.3	4.4	1.9	3.1
						Ta	0.9	0.6	0.6	0.1
						Pb	17	15.2	4	11
		e	ementos j	productor	res de calor	Th	10.5	6.5	1.2	5.6
						- 0	2.7	1.3	0.2	1.3

|--|

Composición de la corteza continental media e inferior

La composición de la corteza media e inferior se determina utilizando tres diferentes métodos.

1.3 El primero consiste en analizar las rocas de la corteza media e inferior que afloran en los terrenos metamórficos de alto grado o que han sido englobadas como xenolitos en los magmas. Dichos estudios describen que la corteza media está compuesta por litologías félsicas, metamorfizadas en *facies* de anfibolita (anfíbol y plagioclasa son los minerales índice), mientras que en la corteza inferior dominan litologías máficas, metamorfizadas en *facies* de granulita (el piroxeno sustituye a los minerales máficos hidratados).

El segundo método consiste en medir la velocidad de las ondas sísmicas en diferentes regiones corticales (figura 1.6.2) y asociarlas a litologías específicas, una vez que en laboratorio se hayan medido las velocidades sísmicas en muestras de composición conocida (figura 1.6.3). Los datos sismológicos registran un incremento general de las velocidades sísmicas con la profundidad, lo cual refleja un progresivo aumento en la densidad de las rocas, relacionado con el carácter más máfico de la corteza inferior.



3.2

1.1

1.2

1.6

ÍNDICE · REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS · LEGAL



El tercer método consiste en realizar mediciones del flujo de calor superficial que, al ser en parte producido por el decaimiento de los isótopos 1.5 radiactivos de K, Th y U, es indicativo de la cantidad de elementos altamente incompatibles presentes en las rocas corticales y de su naturaleza litológica (tabla 1.6.2). Si la corteza presentara concentraciones uniformes 1.6 de K, Th y U, análogas a las que caracterizan las rocas de los niveles superiores, el flujo de calor liberado en correspondencia a la superficie terrestre debería ser notablemente mayor respecto a los valores medidos. Esto implica que la producción de calor en la corteza debe disminuir con la profundidad en relación con un progresivo decremento en las abundancias de K, U y Th. El empobrecimiento de K y U, altamente solubles, 2.1podría explicarse considerando que las regiones corticales más profundas han sufrido un metamorfismo de alto grado y, por ende, una intensa pérdida de fluidos, pero también debe ser indicativo de la presencia de una mayor proporción de rocas máficas empobrecidas en los elementos 2.2 más incompatibles.

1.1

1.2

1.3

TIPO DE ROCA	U (ppm)	Th (ppm)	K ₂ 0 (wt·%)	CALOR (µW/m³)
granito/riolita	3.9	16.0	3.6	2.5
granodiorita/dacita	2.3	9.0	2.6	1.5
diorita/andesita	1.7	7.0	7.7	1.1
gabro/basalto	0.5	1.6	0.4	0.3
corteza continental	1.3	5.6	1.81	0.89

Estimaciones recientes de la composición de la corteza continental media e inferior, obtenidas integrando la información proporcionada por los diferentes tipos de estudios, muestran que la corteza media presenta una **composición diorítica**, mientras que la corteza inferior presenta una **composición basáltica** y está **empobrecida en elementos altamente incompatibles** (tabla 1.6.1).

1.4 Composición global de la corteza continental

1.1

1.2

1.3

1.5

1.6

2.1

2.2

3.1

3.2

Conocer la composición de la corteza continental global es muy importante, porque permite explorar cuál es la contribución de este reservorio al balance químico de la Tierra y cómo se forman los continentes.

Este dato se obtiene realizando un promedio ponderado de la composición de los diferentes niveles de la corteza (superior, media e inferior) que tome en cuenta el grosor de cada porción, a su vez determinado con métodos sísmicos. Las estimaciones así obtenidas indican que la corteza continental global presenta la composición de una **andesita de alto Mg# (tabla 1.6.1)**.

1.6.2 Procesos involucrados en la formación y evolución química de la corteza continental

Zoneamiento químico de la corteza y procesos de diferenciación intracortical

En la <mark>figura 1.6.4</mark> se comparan los patrones de REE y las abundancias de elementos incompatibles de la corteza superior, media e inferior.

Los tres segmentos corticales exhiben patrones relativamente planos de HREE y un enriquecimiento general en LREE, que es más marcado en las rocas de la corteza superior. Además, la corteza inferior presenta una anomalía positiva de Eu, la cual parece ser complementaria a la anomalía negativa que existe en el reservorio más superficial. Los rasgos geoquímicos descritos sugieren que las distintas porciones de la corteza continental podrían haberse formado por procesos de diferenciación
magmática intracortical. En específico, las rocas granodioríticas de la
corteza superior, enriquecidas en LREE y empobrecidas en Eu, podrían
derivar de la anatexis de litologías corticales ricas en plagioclasa, mientras que la corteza inferior, más empobrecida en LREE y enriquecida en
Eu, podría representar el residuo máfico de la fusión (la plagioclasa sería
una fase residual). El hecho de que la corteza media presenta patrones
de REE muy similares a los de la corteza superior demuestra que también
este reservorio podría ser el producto de una fusión intracortical.



Los diagramas multielementales resaltan el contraste geoquímico entre la corteza profunda empobrecida en los elementos más incompatibles y los reservorios corticales intermedios y superficiales, típicamente

3.2

1.1

1.2

enriquecidos en dichos elementos. Esta observación, aunada a la complementariedad entre la anomalía positiva de Sr de la corteza inferior y la anomalía negativa de la corteza superior, soporta la idea de que el zoneamiento composicional de la corteza continental es el resultado de una diferenciación intracortical que ocurrió en presencia de plagioclasa.

Magmatismo de arco volcánico y formación de la corteza continental

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

La corteza terrestre se ha generado y ha crecido en el tiempo geológico a través de los procesos magmáticos que se llevan a cabo en tres distintos contextos tectónicos: márgenes de placa divergentes (dorsales mesooceánicas y *rifts* continentales), puntos calientes (zonas de ascenso de plumas del manto) y zonas de subducción. La analogía entre la composición promedio de la corteza continental y la composición de las rocas que se generan en márgenes convergentes (figura 1.6.5) indica que este reservorio ha crecido esencialmente a través de las contribuciones magmáticas en zonas de subducción y, en consecuencia, ha heredado los rasgos geoquímicos propios de los productos de arco volcánico: un notable enriquecimiento de LILE y Pb con respecto a los HFSE que produce marcadas anomalías negativas de Nb y Ta en los diagramas multielementales, así como patrones fraccionados de REE con una mayor abundancia de LREE respecto a los HREE.



Componentes y procesos involucrados en la generación de magmas en zonas de subducción

Sin duda, las márgenes convergentes representan el sistema petrogenético más complejo del planeta, debido a que la generación de magmas en estas regiones involucra una diversidad de componentes (la litósfera oceánica subducida, la cuña del manto y la placa superior) que podrían participar en proporciones variables en una multiplicidad de procesos (figura 1.6.6).



2.2 Sabemos que, en zonas de subducción, la transferencia de un "componente de la subducción" rico en agua desde la litósfera oceánica hacia el manto reduce la temperatura de *solidus* de las peridotitas, induciendo su fusión parcial y promoviendo la generación de magmas.

El componente de la subducción imparte a los magmas de arco una señal geoquímica peculiar, que varía dependiendo del material geológico que se esté reciclando (la corteza oceánica basáltica o su cubierta sedimentaria, de origen marino y/o continental) y de la modalidad de transferencia del agente metasomático (a través de fluidos acuosos o fundidos silicatados).

3.2

3.1

1.1

1.2

1.3

Durante la subducción, la placa oceánica está sujeta a un metamorfismo progresivo que provoca su deshidratación y la liberación de fluidos acuosos hacia la cuña del manto. Al tener un grado de incompatibilidad muy similar, los elementos LILE (por ejemplo, Ba) y los HFSE (por ejemplo, Nb) no sufren un fraccionamiento significativo durante la fusión parcial del manto; por lo tanto, se considera que el notable enriquecimiento en LILE respecto a los HFSE que caracteriza los magmas de arco (figura 1.6.5) refleja la contribución de los fluidos acuosos derivados de la deshidratación del material subducido, los cuales transportan hacia el manto una gran cantidad de elementos incompatibles y solubles (figura 1.6.6).

 En ocasiones, las temperaturas del sistema en subducción son suficientemente altas como para permitir la fusión parcial de los sedimentos subducidos y de los basaltos de la corteza oceánica. Los fundidos derivados de la placa en subducción imparten a los magmas de arco una señal geoquímica muy diferente con respecto a los fluidos acuosos, pues enriquecen el manto en todos aquellos elementos que son incompatibles con los minerales presentes en la litósfera oceánica y no solo en los más solubles (figura 1.6.7).



Por ejemplo, se ha documentado que la participación de fundidos parciales del basalto subducido, metamorfizado en *facies* de eclogita, produce un empobrecimiento de Y y HREE en los productos volcánicos

3.2

3.1

2.1

2.2

(dichos elementos tienden a concentrarse en el residuo sólido de la fusión, rico en granate) acompañado por un enriquecimiento de Sr (la ausencia de plagioclasa en el basalto eclogitizado hace que Sr se comporte como un elemento incompatible y se enriquezca en el fundido) (figura 1.6.6). Por otra parte, la contribución de fundidos parciales de los sedimentos subducidos tiende a producir un enriquecimiento en Th y LREE en los magmas de arco, en relación con la fusión preferente de minerales accesorios como allanita y monacita que albergan en su estructura altas concentraciones de dichos elementos.

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

Mientras que elementos incompatibles como los LILE, LREE y Th proporcionan información sobre las contribuciones de la placa subducida al magmatismo de arco, los HFSE permiten analizar algunas características de la **fuente mantélica**, como su empobrecimiento o enriquecimiento geoquímico, que a su vez se relaciona con la historia de fusión de las peridotitas.

Las relaciones Zr/Nb se consideran buenos trazadores del grado de fusión del manto, porque comparan el enriquecimiento relativo de dos HFSE, Zr y Nb, que presentan diferentes grados de incompatibilidad con los minerales de las peridotitas: dado que Nb es más incompatible que Zr, bajos grados de fusión parcial del manto tienden a producir magmas con altas concentraciones de Nb y relaciones Zr/Nb bajas, mientras que un incremento en el grado de fusión determina un aumento progresivo de la relación Zr/Nb y una disminución de la concentración de Nb en los magmas (figura 1.6.8).



Considerando que la fusión del manto en márgenes convergentes es promovida por la inyección de fluidos o fundidos derivados de la placa subducida, a menudo la señal de la subducción en las rocas de arco se correlaciona positivamente con los indicadores geoquímicos del grado de fusión.

1.3 Además del involucramiento de los materiales subducidos y mantélicos en la génesis del magmatismo de arco, hay que tomar en cuenta que, durante su ascenso hacia la superficie, los magmas podrían interactuar con el basamento y contaminarse con las litologías que atraviesan.
 1.4

Para poder fundir y asimilar las rocas del basamento, los magmas mantélicos necesitan proporcionar parte de su calor al encajonante, por lo que la contaminación tiende a ocurrir de manera simultánea al proceso exotérmico de cristalización fraccionada. Por lo anterior, la evidencia geoquímica más contundente del proceso de contaminación cortical es la correlación positiva entre el enriquecimiento isotópico de los magmas (inducido por la asimilación del basamento) y su contenido de sílice (indicador del grado de diferenciación), como se muestra en la figura 1.6.9. Lógicamente, la entidad de los cambios químicos producidos por la contaminación cortical aumenta al incrementarse el contraste isotópico entre los magmas mantélicos y la litología asimilada.

2.1

1.1

1.2

cada fracción de fundido cortical isotópicamente enriquecido que se incorpora en el líquido residual conforme procede la diferenciación produce un incremento en las relaciones ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 2.2 0.708 0.707 ASIMILACIÓN Y CRISTALIZACIÓN Sr/ 86 Sr), FRACCIONADA 0.706 3.1 0.705 CRISTALIZACIÓN FRACCIONADA la relación ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr del líquido residual se mantendría constante (⁸⁷Sr y ⁸⁶Sr 0.704 」 tienen el mismo comportamiento químico) 50 60 70 80 3.2 SiO2 (wt.%)

"Refinación" de los continentes andesíticos

Las características geoquímicas de la corteza continental global, en específico su composición de andesita de alto Mg# y su enriquecimiento en LILE y LREE respecto a los HFSE, no son consistentes con una derivación de este reservorio a partir de un único proceso de fusión parcial del manto análogo al que forma la corteza oceánica. Si es cierto que la corteza se origina principalmente a partir de la actividad magmática (es decir, de la transferencia de masa desde el manto a la corteza), entonces la disparidad entre la composición andesítica de la corteza continental y la composición de los fundidos primarios del manto, esencialmente basáltica, requiere la operación de procesos adicionales.

Una hipótesis invoca la interacción de fundidos parciales de la corteza oceánica subducida con las peridotitas del manto para generar continentes andesíticos. De acuerdo con esta idea, el enriquecimiento en sílice y en elementos incompatibles de la corteza continental global reflejaría la contribución del componente de la subducción al magmatismo (un magma félsico derivado de la fusión parcial del basalto subducido, metamorfizado en *facies* de eclogita), mientras que el alto Mg# reflejaría la contribución del componente mantélico.

Otro proceso que se considera indispensable para explicar el origen de los continentes andesíticos y que también representa una parte esencial del ciclo tectónico es el reciclaje de litologías máficas y ultramáficas de la corteza inferior a través de la delaminación.

Cuando la corteza continental sufre un engrosamiento relacionado con un evento orogénico o con la acreción de magma mantélico a su base, sus porciones profundas se metamorfizan en *facies* de eclogita y adquieren una densidad mayor que la del manto astenosférico. La densificación de la litósfera continental induce la remoción de sus raíces máficas-ultramáficas y su hundimiento en el manto subyacente, lo cual determina que la composición global de la corteza "residual" se desplace hacia valores más ricos en sílice (es decir, andesíticos).

3.2

3.1

1.1

1.2

1.5

1.6

106

1.3

1.4

1.5

1.6

Geoquímica de las aguas naturales

2.2

2.1

3.1

3.2

Geoquímica de la Tierra silicatada

Geoquímica de las aguas naturales

Interacción agua-roca

1.2

1.3

1.4

2.1 LAS AGUAS NATURALES

El agua juega un papel clave en la mayoría de los procesos geológicos que ocurren en la superficie terrestre. De hecho, representa el principal agente de meteorización, es responsable de la formación del sedimento clástico y químico, y es un medio de transporte muy eficaz. Además, las cuencas oceánicas son los ambientes de deposición y diagénesis más importantes y el repositorio químico global de muchas sustancias. Por estas razones, entender el comportamiento de las aguas naturales es un aspecto esencial de la geoquímica.

Considerando que el comportamiento de las aguas naturales está ampliamente gobernado por las especies iónicas que contienen en solución, en este capítulo se introducirán los conceptos básicos de la química de las soluciones acuosas con un enfoque a las soluciones electrolíticas. En específico, se analizará el efecto que tienen la solvatación de los electrolitos y las interacciones entre los iones en solución en la capacidad reactiva de las especies, y se describirá un método para calcular el coeficiente de actividad de los electrolitos en las aguas naturales más comunes. Además, se usarán las constantes de equilibrio de las reacciones de disociación de ácidos para predecir la concentración de las especies carbonatadas en las aguas naturales.

2.1.1 Introducción a las soluciones acuosas

Las soluciones acuosas son fases homogéneas formadas por la disolución de una o más sustancias (soluto) en agua líquida (solvente). Cuando el soluto está conformado por partículas cargadas que facilitan la conducción de electricidad (es decir, iones o electrolitos), las soluciones acuosas se denominan soluciones electrolíticas (figura 2.1.1).

3.2

3.1

2.2

108


Las soluciones acuosas pueden presentar un comportamiento ideal o no
ideal, dependiendo de la entidad de las interacciones que ocurren entre
sus componentes: en las soluciones ideales dichas interacciones pueden
considerarse nulas o despreciables, mientras que en las soluciones no
ideales suceden interacciones electrostáticas entre solvente y soluto y
entre soluto y soluto.

La composición de las soluciones acuosas suele reportarse señalando la concentración de cada especie disuelta. La manera más inmediata para expresar dicha concentración es indicando la masa de soluto presente en una unidad de volumen (mg/l) o en 1 kg de solución (mg/kg o partes por millón, ppm). Alternativamente, la concentración del soluto puede expresarse en forma de molaridad (número de moles de soluto disueltas en 1 litro de solución, M) o como molalidad (número de moles de soluto disueltas en 1 kg de solvente, m).

Las aguas naturales son soluciones electrolíticas. Algunas, como las salmueras, las soluciones hidrotermales o el agua del mar, presentan concentraciones de iones disueltos muy altas, mientras que otras, como el agua de los ríos, los lagos o el agua subterránea, son mucho más diluidas (tabla 2.1.1).

3.1

1.1

1.5

1.6

2.1

2.2

109

	AGU	AS NATURALES (PPM)
ION	agua fluvial	agua subterránea	agua marina
HCO_3^-	58.3	327	121
Ca2+	15.0	44	406
Nat	4.7	60	10570
CI	7.8	4.4	19011
Mg ²⁺	4.1	77	1271
Fe ²⁺		1.3	
5042-	11.2	22	2664
K	2.3	4.7	380
CO32-			18
Br			66

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

3.1

3.2

2.1.2 Interacciones solvente-solvente, solvente-soluto y soluto-soluto en las aguas naturales

En las moléculas de agua, la diferencia de electronegatividad entre el oxígeno y los átomos de hidrógeno induce una distribución asimétrica de los electrones, los cuales se concentran preferentemente hacia el oxígeno (más electronegativo), produciendo una carga parcial negativa hacia este elemento y una carga parcial positiva hacia los átomos de hidrógeno. Esta polaridad genera fuerzas de atracción electrostática entre los átomos de H y O de moléculas adyacentes (puentes de hidrógeno), que confieren al agua líquida la peculiar estructura dinámica que la caracteriza (figura 2.1.2).



La naturaleza polar de las moléculas de agua explica la extraordinaria capacidad que tiene esta sustancia para disolver compuestos iónicos y formar soluciones electrolíticas. De hecho, las moléculas del agua, atraídas por el campo electrostático de los iones disueltos, se agrupan alrededor de ellos, disponiéndose de una manera que les permite oponerse a su carga (el oxígeno de la molécula de agua tiende a acercarse a los cationes y el hidrógeno a los aniones). Alrededor de cada ion se produce, por lo tanto, una capa de solvatación (figura 2.1.3) que aísla el electrolito del campo eléctrico de los iones adyacentes y lo mantiene en solución, reduciendo la probabilidad de que este se recombine con otros iones.

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

3.1

3.2

e in	escuao protector que reauce la
00	energía libre del ion y lo estabiliza
÷	en la solución
0.00	

Además de las interacciones solvente-solvente y solvente-soluto, la presencia de iones con cargas opuestas en las soluciones electrolíticas puede fomentar interacciones soluto-soluto, por efecto de las cuales los electrolitos con carga positiva tienden a rodearse de una nube de aniones, y viceversa.

2.1.3 Actividad de las especies disueltas en las aguas naturales

- Soluciones no ideales y actividad de las especies disueltas
- En las soluciones ideales, la cantidad de cada especie disponible para reaccionar corresponde exactamente a su concentración. En cambio, en las soluciones no ideales, las interacciones solvente-soluto y soluto-soluto tienden a involucrar cierta cantidad de cada especie, por lo que la concentración de cada especie disponible para reaccionar

suele ser menor respecto a su abundancia en la solución. Por esta razón, cuando se quieran analizar las propiedades químicas de las soluciones no ideales y las reacciones que las involucran, es más correcto expresar la concentración de sus componentes en forma de actividad.

La actividad es la concentración efectiva de una especie disponible para 1.3 reaccionar, es decir, la que no está involucrada en las interacciones electrostáticas que caracterizan las soluciones no ideales (figura 2.1.4). La actividad de una especie genérica i se expresa como $a_i = \gamma_i \cdot m_i$, donde m_i 1.4 es la molalidad del componente i en solución (mol/kg) y y_i es el coeficiente de actividad práctico de la especie i. Este último parámetro toma en cuenta los efectos de las interacciones entre i y los otros componentes de la solución para medir la desviación de la idealidad (valores de y_i 1.5 próximos a 1 indican un comportamiento más cercano a la idealidad, mientras que valores cercanos a O reflejan un comportamiento extremadamente alejado de la idealidad). 1.6



1.1

Desviación de la idealidad y coeficiente de actividad práctico de los electrolitos disueltos en las aguas naturales: la ecuación de Debye-Hückel

- Las fuerzas de atracción electrostática que se generan entre las moléculas de agua y los iones disueltos o entre electrolitos de carga opuesta tienden a deprimir la concentración efectiva de las especies disponible para reaccionar. Esto indica que el comportamiento de las aguas naturales puede presentar notables desviaciones de la idealidad y que, para predecir de manera precisa los equilibrios que involucran las soluciones acuosas naturales, es importante tomar en cuenta dichas interacciones.
- 1.5 Como se ha comentado previamente, para poder conocer la actividad de las especies disueltas en una solución acuosa no ideal es necesario calcular el coeficiente de actividad práctico de los diferentes electrolitos (a_i = γ_i · m_i). Este parámetro, que permite estimar qué tanto el comportamiento de un soluto se desvía de la idealidad, se determina a partir de propiedades fácilmente medibles de una solución.

Para calcular del coeficiente de actividad práctico de las especies disueltas en una solución electrolítica, se toman en cuenta los siguientes supuestos y consideraciones: en los electrolitos, la carga se distribuye de manera homogénea con una simetría esférica; la capa de solvatación que rodea a los electrolitos reduce las reacciones soluto-soluto, por lo que los iones disueltos se consideran completamente disociados; cada electrolito está rodeado por una atmósfera de iones de carga opuesta, cuya densidad aumenta al incrementarse la carga de la especie considerada y la concentración de iones en la solución; la atracción electrostática entre electrolitos de carga opuesta disminuye al aumentar el cuadrado de la distancia entre las especies, por lo que es más débil en soluciones altamente diluidas (las partículas de soluto están más alejadas una de otra).

3.1

3.2

2.1

2.2

1.1

1.2

A partir de estas consideraciones, se obtiene la ecuación de Debye-Hückel para el cálculo del coeficiente de actividad práctico de los electrolitos: $\log \gamma_i = (-A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I})/(1+B \cdot a_i \cdot \sqrt{I})$, donde A y B son parámetros característicos del solvente calculados en condiciones de presión atmosférica y temperatura variable (tabla 2.1.2), z_i es la carga de la especie i, a_i es el radio iónico hidratado de la especie i (tabla 2.1.3) e I es la fuerza iónica de la solución electrolítica ($I = 0.5 \cdot \Sigma m_j \cdot z_j^2$, donde m_j y z_j son la molalidad y la carga de cada especie j presente en solución). Por ser una función de la concentración y carga iónica total de la solución, la fuerza iónica ejerce un control importante en las interacciones que pueden experimentar los electrolitos y en la desviación de la idealidad de una solución (figura 2.1.5).

1.1

1.2

1.3

3.2

T (°C)	A	B-10 ⁸ (cm)	IONES	Å (cm)
0	0.4911	0.3244	K', CI, Br	3.10-8
25	0.5092	0.3283	Na ⁺ , HCO ₃ ⁻	4.10-8
 75	0.5639	0.3371	CO_{3}^{2}, SO_{4}^{2}	4·5·10 ⁻⁸
100	0.5998	0.3422	Ca ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe	²⁺ 6·10 ⁻⁸
125	0.6416	0.3476	Mg ²⁺	<i>8</i> ·10 ⁻⁸
		7.0		
	dad	0.8		
	de activi	0.6	K	
	iciente	0.4	Mg ²⁺	
	coef	0.2	Al ^{p+}	
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	0.0	1 1	
		0.001 0	0.07 0.7	7
		fuerza ión	ica de la solución (mg/	(kg)

La ecuación de Debye-Húckel permite calcular con precisión el coeficiente de actividad de especies iónicas disueltas en soluciones naturales muy diluidas, como las aguas subterráneas, fluviales o meteóricas, y proporciona con buena aproximación el coeficiente de actividad de los electrolitos disueltos en soluciones con fuerzas iónicas de hasta 1 mol/kg, como las aguas marinas. Sin embargo, no puede aplicarse a soluciones como las salmueras o las soluciones hidrotermales, debido a que la alta fuerza iónica que las caracteriza (> 1 mol/kg; figura 2.1.6) produce un comportamiento extremadamente alejado de la idealidad, que invalida algunos de los supuestos a partir de los cuales se ha desarrollado la misma ecuación. En específico, cuando una solución presenta una fuerza iónica muy alta, la mayor cercanía de los electrolitos puede favorecer la asociación de iones en pares o complejos, lo cual determina una ulterior depresión de la actividad de las especies. Por otra parte, una alta concentración de iones disueltos podría llevar a una disminución de la actividad del solvente (las moléculas de agua involucradas en la formación de las capas de solvatación no están disponibles para reaccionar), y esto podría inducir un aumento de la actividad de los iones.



2.1.4 El equilibrio químico

1.1

1.5

1.6

2.1

2.2

3.1

3.2

Equilibrio químico y constante de equilibrio

Consideremos dos sustancias A y B que reaccionan químicamente para formar C y D. En el tiempo, A y B se consumen progresivamente, mientras que la cantidad de productos tiende a aumentar. Por lo general, la reacción $aA + bB \rightarrow cC + dD$ (donde a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos) no lleva a la completa conversión de los reactivos en productos, debido a que, conforme se producen C y D, se lleva a cabo la reacción inversa cC + dD \rightarrow aA + bB. Las reacciones directa e inversa se realizan con una tasa que es proporcional a las actividades de las sustancias reactivas, por lo que v_{dir} (velocidad de la reacción directa) = $k_{dir} \cdot a_A^a \cdot a_B^b y v_{inv}$ (velocidad de la reacción inversa) = $k_{inv} \cdot a_C^c \cdot a_D^d$ ($k_{dir} y k_{inv}$ son constantes de velocidad). Esto implica que la tasa de la reacción directa disminuye progresivamente en el tiempo, mientras que la tasa de la reacción inversa tiende a aumentar. Cuando las dos reacciones se producen a la misma tasa, se considera que se ha alcanzado el equilibrio químico, es decir, un estado de estabilidad en el cual reactivos y productos coexisten sin que ocurran cambios en sus actividades (figura 2.1.7).

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2



La condición de equilibrio puede expresarse como $k_{dir} \cdot a_A^a \cdot a_B^b = k_{inv} \cdot a_C^c \cdot a_D^d$. Reorganizando la expresión, se obtiene la ley de acción de masa: $k_{dir}/k_{inv} = a_C^c \cdot a_D^d/a_A^a \cdot a_B^b = K$, donde K es la constante de equilibrio de la reacción.

El valor de la constante de equilibrio proporciona información sobre la tendencia preferente de una reacción en el momento en que se alcanza el equilibrio: de hecho, valores grandes de K indican que la reacción directa es la favorita (a_c^c · a_D^d » a_A^a · a_B^b), mientras que valores más pequeños muestran que la reacción inversa es la preferente (a_c^c · a_D^d « a_A^a · a_B^b).

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

3.1

3.2

El principio de Le Châtelier

Cada vez que un sistema en equilibrio sufre una perturbación, este responde con el fin de minimizar sus efectos y restablecer el equilibrio. Por ejemplo, la adición de pequeñas cantidades de A y B al sistema previamente considerado promovería la reacción directa y la producción de C y D, mientras que una disminución de A y B impulsaría la reacción inversa. Esta generalización del comportamiento de un sistema en equilibrio, derivada de la ley de acción de masa, se conoce como **principio de Le Châtelier**.

ÍNDICE • REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS • LEGAL

2.1.5 La disociación del agua pura y la escala del pH

La disociación del agua pura en condiciones de equilibrio puede escribirse como $H_2O = H^+ + OH^-$, mientras que la constante de equilibrio de dicha reacción a T = 25 °C y P = 1 bar se expresa como K = a(H^+) · a(OH^-)/ a(H_2O) = 10⁻¹⁴, donde a(i) es la actividad de cada componente i en solución (el valor tan pequeño de K indica que el agua no presenta una notable tendencia a disociarse).

Considerando que, por convención, a(H₂O) = 1 y que la disociación de 1 mol de agua pura produce 1 mol de H⁺ y 1 mol de OH⁻, se obtiene que a(H⁺) • a(H⁺) = a(OH⁻) • a(OH⁻) = 10⁻¹⁴, por lo que a(H⁺) = a(OH⁻) = 10⁻⁷, es decir, la actividad de los iones H⁺ y OH⁻ disueltos en agua pura en condiciones de equilibrio corresponde a 10⁻⁷ mol/kg.

Con base en el equilibrio de la disociación de H₂O, se define una escala de pH, donde el pH es el logaritmo negativo de la actividad de los iones hidrógeno en solución: $pH = -log(aH^+)$. Considerando que $a(H^+) = 10^{-7}$, el pH del agua pura a T = 25 °C y P = 1 bar corresponde a $pH = -log(10^{-7}) = 7$ y se considera como pH neutro.

La notación del pH se usa para describir el grado de acidez o alcalinidad de una solución acuosa. Cuando la actividad del ion hidrógeno en solución es superior a 10⁻⁷ mol/kg, el pH es inferior a 7 y la solución se considera ácida. En cambio, si la actividad del ion hidrógeno en solución es inferior a 10⁻⁷ mol/kg, el pH es superior a 7 y la solución se considera alcalina.

La escala del pH varía de 0 (actividad del ion hidrógeno = 10º mol/kg) a 14 (actividad del ion hidrógeno = 10⁻¹⁴ mol/kg); sin embargo, la mayoría de las aguas naturales presentan valores de pH entre 5 y 9 (<mark>figura 2.1.8</mark>).



2.1.6 Ácidos y bases

2.2

2.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

3.1

Un ácido es una sustancia que, al disolverse en agua, se disocia y libera iones H⁺, por lo que reduce el pH de la solución. En cambio, una base es una sustancia que, al disolverse en agua, se disocia y libera iones OH⁻, lo cual incrementa el pH de la solución (figura 2.1.9).



3.2

118

.1	
.2	La disociación de un ácido genérico HA en condiciones de equilibrio puede escribirse como HA = H ⁺ + A ⁻ , mientras que la constante de equi- librio de dicha reacción se expresa como K = $a(H^+) \cdot a(A^-)/a(HA)$, donde a(i) es la actividad de cada componente i en solución. De manera similar, la disociación de una base genérica BOH en condiciones de equilibrio se escribe como BOH = B ⁺ + OH ⁻ , mientras que la constante de equilibrio de dicha reacción se expresa como K = $a(B^+) \cdot a(OH^-)/a(BOH)$, donde $a(i)$ es la actividad de cada componente i en solución.
.4	Los ácidos polipróticos, es decir, los que contienen más de un H en su fórmula, se disocian en pasos, cada uno con una constante de equilibrio específica; por ejemplo, la disociación de H ₃ PO ₄ ocurre en tres pasos, que se pueden escribir como H ₃ PO ₄ = H ⁺ + H ₂ PO ₄ ⁻ (K ₁ = 10 ^{-2.1}), H ₂ PO ₄ ⁻ = H ⁺ + HPO ₄ ²⁻ (K ₂ = 10 ^{-7.2}) y HPO ₄ ²⁻ = H ⁺ + PO ₄ ³⁻ (K ₃ = 10 ^{-12.35}).
.6	Análogamente, bases como Fe(OH) ₂ se disocian en pasos, cada uno con su constante de equilibrio: Fe(OH) ₂ = Fe(OH) ⁺ + OH ⁻ (K ₁ =10 ^{-10.6}) y Fe(OH) ⁺ = Fe ²⁺ + OH ⁻ (K ₂ =10 ^{-4.5}).
.1	El valor de la constante de equilibrio proporciona información sobre el grado de disociación del ácido o base considerada: cuanto mayor sea el valor de la constante, mayor será la disociación del ácido o de la base en solución.
.2	Algunos ácidos (por ejemplo, HCl y H_2SO_4) y algunas bases (por ejemplo, NaOH) se clasifican como fuertes , ya que en agua se disocian casi por completo y liberan en solución la mayoría de sus iones H ⁺ y OH ⁻ . Por otra parte, ácidos como H_2CO_3 o H_3PO_4 y bases como Fe(OH) ₂ se consideran débiles, porque se disocian solo parcialmente en agua, liberando una pequeña cantidad de sus iones H ⁺ y OH ⁻ (figura 2.1.10).
.1	

ÍNDICE · REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS · LEGAL



2.1.7 El sistema CO₂-H₂O y el pH de las aguas naturales

El agua en la superficie terrestre contiene inevitablemente cierta cantidad de CO₂ disuelto, debido a su equilibrio con la atmósfera. El CO₂ atmosférico reacciona con el agua formando ácido carbónico: $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$ $[K_1 = a(H_2CO_3)/a(CO_2) \cdot a(H_2O) = a(H_2CO_3)/a(CO_2) = 10^{-1.47}]$. Parte del ácido carbónico se disocia para formar iones hidrógeno y iones bicarbonato: $H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^- [K_2 = a(H^+) \cdot a(HCO_3^-)/a(H_2CO_3) = 10^{-6.35}]$. A su vez, el bicarbonato se disocia parcialmente, liberando un ion hidrógeno adicional y el ion carbonato: $HCO_3^- = H^+ + CO_3^{-2} [K_3 = a(H^+) \cdot a(CO_3^{-2})/(a(HCO_3^-) = 10^{-10.33}]$.

La importancia del sistema carbonatado reside en el hecho de que, al disociarse y proporcionar iones hidrógeno en solución, o al asociarse y reducir la cantidad de H⁺ libres, dicho sistema controla el pH de muchas aguas naturales. Asimismo, la producción de iones hidrógeno libres por efecto de la disociación del ácido carbónico juega un papel fundamental en los procesos de meteorización química.

3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

A partir de las reacciones de formación y disociación en pasos del ácido carbónico, es posible determinar la proporción relativa de las diferentes especies carbonatadas (H_2CO_3 , HCO_3^- y CO_3^{2-}) en las aguas naturales (véase el bloc de notas 2.1.1).

1.3 Al calcular dichas proporciones, se puede observar que la abundancia relativa de una u otra especie varía en función del pH de las aguas naturales. En particular, la especie H₂CO₃ es la más abundante en soluciones ácidas, el ion carbonato (CO₃²⁻) domina en aguas altamente alcalinas, mientras que el ion bicarbonato (HCO₃⁻) es el más abundante en el rango más común de pH de las aguas naturales (figura 2.1.11).



3.1

1.1

1.2

1.5

1.6

2.1

2.2 LOS ISÓTOPOS ESTABLES EN EL CICLO HIDROLÓGICO

En este capítulo se analizarán las causas y los tipos de fraccionamiento que pueden experimentar los isótopos estables de elementos con número atómico bajo y se describirá la relación que existe entre el fraccionamiento isotópico y la temperatura. Asimismo, se examinará el comportamiento de los isótopos estables de hidrógeno y oxígeno en el ciclo hidrológico y se describirá de qué manera los procesos de evaporación y condensación afectan la composición isotópica del agua presente en la atmósfera, la hidrósfera y la criósfera bajo diferentes condiciones climáticas. Finalmente, se explicará cómo la estratigrafía de isótopos de oxígeno ha permitido realizar reconstrucciones paleoclimáticas a partir del análisis de las variaciones isotópicas medidas en diferentes registros.

2.2.1 Efecto de las diferencias de masa en el comportamiento químico de los isótopos de un elemento

En general se considera que, por presentar la misma configuración electrónica, los isótopos de un elemento tienen un comportamiento químico idéntico y, por lo tanto, los procesos químicos y físicos no pueden afectar sus proporciones relativas. Sin embargo, en algunos casos, la diferencia de masa entre los isótopos de un elemento es bastante grande como para generar comportamientos químicos distintos, por lo que algunos procesos que ocurren en equilibrio y procesos cinéticos logran modificar las abundancias relativas de los isótopos ligeros y pesados de un elemento en las fases involucradas.

Los isótopos de elementos con número atómico relativamente pequeño son los que presentan la mayor diferencia de masa entre sí (por ejemplo, ²H es 99.8% más pesado que ¹H y ¹⁸O es 12.5% más pesado que ¹⁶O) y, por lo tanto, son los que sufren variaciones más evidentes en sus proporciones relativas en sustancias coexistentes. En cambio, la diferencia de masa entre los isótopos de elementos con número atómico

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

3.1

alto (por ejemplo, ⁸⁷Sr y ⁸⁶Sr o ²⁰⁷Pb y ²⁰⁶Pb) es tan pequeña que su efecto en el comportamiento químico de dichos isótopos puede considerarse despreciable.

1.3 2.2.2 Terminología

La composición de isótopos estables de una sustancia se expresa indicando la relación entre el isótopo pesado y el isótopo ligero del elemento considerado (por ejemplo, ¹⁸O/¹⁶O o ²H/¹H; tabla 2.2.1). Dichas relaciones suelen reportarse como desviaciones por mil respecto a un estándar, usando la **notación** δ . Por ejemplo, la composición isotópica de oxígeno de una sustancia se reporta como: $\delta^{18}O_{\circ sustancia} = [(^{18}O/^{16}O_{sustancia} - ^{18}O/^{16}O_{estándar})] \cdot 10^3$. Para expresar la composición isotópica de hidrógeno y oxígeno de las aguas naturales, se emplea como estándar un agua con composición próxima al promedio del agua marina (*Standard Mean Ocean Water*, SMOW; tabla 2.2.1).

	ELEMENTO	RELACIÓN ISOTÓPICA	ESTÁNDAR	
.1	hidrógeno	² <i>H/</i> ¹ <i>H</i>	SMOW	estándares de laboratorio
	litio	⁷ Li/ ⁶ Li	NIST 8545	
	boro	¹¹ <i>B/</i> ¹⁰ <i>B</i>	NIST 951	tosii de beleminta (CaCO3)
	carbono	¹³ C/ ¹² C	PDB ←	composición isotópica de oxígeno
	nitrógeno	¹⁵ N/ ⁴ N	N ₂ atmosférico	en agua y carbonatos, respectivamente
	oxígeno	180/160	SMOW, PDB	
)	azufre	³⁴ 51 ³² 5	troilita (FeS)	meteorito del Canon del Diabio

Analizando la expresión de la notación δ se deduce que, cuando δ = 0, la muestra presenta la misma composición isotópica del estándar; valores de δ < 0 indican que la muestra está empobrecida en el isótopo pesado respecto al estándar (la muestra se describe como "más negativa" o "más ligera" respecto al estándar), mientras que valores de δ > 0 señalan que la muestra está enriquecida en el isótopo pesado respecto al estándar ("más positiva" o "más pesada").

1.1

1.2

1.4

1.5

1.6

3.2

3.1

123

1.1

1.2

1.3

1.5

1.6

2.1

2.2

2.2.3 El fraccionamiento isotópico

El fraccionamiento isotópico es la repartición de los isótopos de un elemento entre dos sustancias coexistentes, que produce diferentes relaciones isotópicas en dichas sustancias. El fraccionamiento isotópico suele expresarse como factor de fraccionamiento: $\alpha = R_1/R_2$, donde R_1 y R_2 son las relaciones isotópicas de las dos sustancias consideradas.

1.4 Causas y mecanismos del fraccionamiento isotópico

En una molécula, los átomos experimentan un movimiento vibracional (estiramiento y compresión de los enlaces químicos), cuya entidad es inversamente proporcional a la masa de la molécula. Esto implica que una molécula que contiene isótopos pesados de sus elementos constituyentes (por ejemplo, ${}^{2}\text{H}_{2}{}^{18}\text{O}$) vibra menos, y posee una menor energía interna, respecto a la molécula isotópicamente ligera de la misma sustancia (por ejemplo, ${}^{1}\text{H}_{2}{}^{16}\text{O}$).

Cuando dos sustancias coexisten en equilibrio, entre ellas puede ocurrir un fraccionamiento isotópico (fraccionamiento en equilibrio), es decir, una redistribución de los isótopos de cierto elemento entre las dos sustancias con la finalidad de minimizar la energía interna del sistema. Por ejemplo, consideremos, el equilibrio entre H₂O líquida y CO₂ atmosférico (figura 2.2.1): en dicho sistema, el isótopo pesado de oxígeno tiende a enriquecerse en el agua líquida, en donde puede formar enlaces más fuertes asociados con una menor energía de vibración, mientras que el isótopo ligero se concentra preferentemente en la fase gaseosa, donde puede participar en enlaces más débiles.

La reacción $0.5 \cdot C^{16}O_2 + H_2^{18}O = 0.5 \cdot C^{18}O_2 + H_2^{16}O$ es una reacción de intercambio isotópico que involucra la redistribución de los isótopos de oxígeno entre las diferentes moléculas que lo contienen (CO₂ y H₂O) sin que ocurran cambios en la concentración de reactivos y productos (el sistema está en equilibrio químico).



Además del fraccionamiento en equilibrio, que ocurre en respuesta a las diferentes energías de vibración de las moléculas isotópicamente ligeras y pesadas, existe otro tipo de fraccionamiento isotópico, denominado **fraccionamiento cinético**, que se relaciona con las diferentes velocidades de las moléculas isotópicas. De hecho, para que las moléculas de una sustancia presenten una misma energía cinética, las moléculas isotópica-mente más ligeras deben tener una mayor velocidad de traslación (movimiento lineal) respecto a las pesadas.

2.2

3.1

3.2

El fraccionamiento cinético se asocia generalmente a reacciones químicas que no han alcanzado el equilibrio o a procesos físicos unidireccionales, como la evaporación. Por ejemplo, consideremos el proceso de evaporación del agua (figura 2.2.1): al tener una mayor velocidad de traslación, las moléculas isotópicamente ligeras, como H₂¹⁶O, se salen del líquido más rápidamente respecto a las pesadas, concentrándose preferentemente en el vapor de agua, mientras que la fase líquida se queda enriquecida en moléculas isotópicamente más pesadas, como H₂¹⁸O.

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

3.1

3.2

1.1

1.2

Variación del fraccionamiento isotópico con la temperatura

El fraccionamiento isotópico es inversamente proporcional a la temperatura, es decir, al aumentar la temperatura disminuye la diferencia entre las relaciones isotópicas de dos sustancias coexistentes, por lo que α tiende a l. Esto sucede porque un aumento de temperatura produce un movimiento muy energético de todas las moléculas isotópicas de un sistema —tanto las pesadas como las ligeras— por lo que el efecto de la masa molecular en la frecuencia de vibración y en la velocidad se vuelve despreciable.

2.2.4 Isótopos estables de hidrógeno y oxígeno en el ciclo hidrológico

Efecto de la evaporación y de la condensación en la composición isotópica de las diferentes fases del agua involucradas en el ciclo hidrológico

En el ciclo hidrológico, los procesos de evaporación y condensación juegan un papel clave en el fraccionamiento de los isótopos de hidrógeno y oxígeno, y gobiernan la composición isotópica del agua presente en la atmósfera, la hidrósfera y la criósfera.

Debido a su mayor velocidad de traslación, las moléculas isotópicamente ligeras de H₂O se evaporan más fácilmente que las más pesadas. Por esta razón, el vapor de agua presenta una composición isotópica de hidrógeno y oxígeno típicamente más ligera respecto al agua del océano que lo produce por evaporación (figura 2.2.2). Cuanto menor sea la temperatura a la cual ocurre la evaporación, mayor será el fraccionamiento isotópico entre los dos reservorios.



Por otra parte, cuando una masa de vapor de agua se condensa, el agua de precipitación se enriquece preferentemente en moléculas pesadas (²H y ¹⁸O pueden formar enlaces más fuertes en la lluvia o en la nieve), por lo que el agua de precipitación es siempre más pesada que la nube de vapor que la produce (figura 2.2.2). También en este caso, la entidad del fraccionamiento es inversamente proporcional a la temperatura a la cual ocurre el proceso de condensación.

Es importante remarcar que el vapor de agua que permanece en la atmósfera después de la primera precipitación queda empobrecido en isótopos pesados y que, conforme se siga condensando, se volverá progresivamente más ligero, al igual que la precipitación que genere (figura 2.2.3). Esto implica que los valores de δ²H‰ y δ¹⁸O‰ del agua de precipitación se vuelven progresivamente más negativos conforme aumenta la distancia desde el área fuente del vapor.



3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

Geoquímica de la Tierra silicatada

Estas consideraciones proporcionan una explicación lógica al empobrecimiento isotópico progresivo —y gradualmente más marcado— que se registra en el agua de precipitación tanto a la escala global, desde los trópicos hacia latitudes polares (figura 2.2.4), como a la escala local, desde la costa hacia el interior de un continente.

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

3.1

3.2



La composición isotópica del agua de precipitación ejerce a su vez un control directo en la composición isotópica de las aguas dulces que alimenta, las cuales incluyen los glaciares, los ríos, los lagos y las aguas subterráneas (figura 2.2.5). El drenaje de las aguas superficiales y subterráneas hacia las cuencas oceánicas cierra el ciclo iniciado con la evaporación en la superficie del mar.





1.1

1.2

1.3



En cambio, el vapor de agua producido por la evaporación del océano adquiere una composición isotópica inicial de oxígeno más pesada (menos negativa) respecto a la que tendría en un período climático más frío (figura 2.2.6).

1.3 Por otra parte, durante un período de clima frío, el bajo grado de evaporación produce un empobrecimiento selectivo y muy marcado en isótopos ligeros acompañado por un sobreenriquecimiento de isótopos pesados en el océano, por el cual dicho reservorio adquiere valores positivos de δ¹⁸O‰ (figura 2.2.6). Al contrario, las masas de aire —y también la lluvia y la nieve que derivan de su condensación— presentan valores de δ¹⁸O‰ muy negativos (figura 2.2.6). También hay que tomar en cuenta que, durante un período climático frío, se incrementa notablemente el volumen de agua almacenada como hielo en los casquetes polares, los cuales "secuestran" las moléculas ligeras de H₂O, evitando que estas se movilicen hacia las cuencas oceánicas en el marco del ciclo hidrológico (figura 2.2.6).

2.2.5 Estratigrafía de los isótopos estables de oxígeno y paleoclimatología

La estratigrafía de isótopos estables es una disciplina que realiza reconstrucciones paleoclimáticas a partir del análisis de las variaciones isotópicas que ciertos materiales experimentan en el tiempo geológico.

El uso de los isótopos estables en las reconstrucciones paleoclimáticas se basa en las siguientes premisas: la composición isotópica de una sustancia depende de las condiciones fisicoquímicas bajo las cuales se formó, pues dichas condiciones gobiernan la entidad del fraccionamiento isotópico; variaciones en la composición isotópica de una sustancia reflejan un cambio en las condiciones fisicoquímicas de formación.

Con base en estas premisas, al conocer la composición isotópica de cierta sustancia se pueden inferir las condiciones de formación e interpretarlas en términos de parámetros paleoclimáticos. Asimismo, al examinar las

3.2

3.1

2.1

2.2

1.1

1.2

130

variaciones isotópicas de dicha sustancia en un registro estratigráfico, se pueden identificar y caracterizar los cambios climáticos que han ocurrido en el tiempo correspondiente.

 De los sistemas isotópicos utilizados en las reconstrucciones paleoclimáticas, los isótopos estables de oxígeno son los que están contribuyendo de manera más significativa y eficaz, principalmente porque el oxígeno es muy abundante en todas las esferas del sistema Tierra (atmósfera, hidrósfera, criósfera, biósfera y litósfera) y es un constituyente mayoritario del agua, los carbonatos y otros compuestos que pueden ser usados como indicadores paleoclimáticos.

 1.5 Enseguida se analizará la información que proporcionan las variaciones en la composición isotópica de oxígeno de diferentes registros (series estratigráficas de carbonatos marinos, estratigrafía del hielo polar y registro de carbonatos continentales) sobre los cambios climáticos que han ocurrido en el pasado geológico.

Variaciones isotópicas en los carbonatos oceánicos y cambios climáticos

La composición isotópica del carbonato de calcio que conforma el caparazón o la concha de muchos organismos marinos depende estrictamente de la composición isotópica del agua oceánica a partir de la cual precipita (figura 2.2.6). Lógicamente, cuanto mayor sea la relación ¹⁸O/¹⁶O del agua del mar, mayor será el valor de δ¹⁸O‰ del carbonato (¹⁸O tiende a concentrarse en la fase sólida) y cuanto más ligera sea la composición isotópica del agua del mar, más ligera será la composición isotópica del carbonato (pero siempre más pesada que la solución de la cual precipita).

3.1 Considerando que la composición isotópica del agua del mar experimenta variaciones en relación con la ocurrencia de cambios climáticos, dichas variaciones deberían verse reflejadas en la composición isotópica de los carbonatos oceánicos (figura 2.2.6).

3.2

1.1

Con base en estas premisas, se han realizado reconstrucciones paleoclimáticas a partir del análisis isotópico de registros estratigráficos obtenidos de sondeos del piso oceánico y de columnas estratigráficas de sedimentos marinos carbonatados. En dichos registros, valores altos de δ¹⁸O‰ en el sedimento carbonatado se han asociado a períodos de clima frío, mientras que los valores más bajos indican un origen del carbonato a partir de un agua oceánica isotópicamente más ligera, típica de un clima global cálido (figura 2.2.7).

1.1

1.2

1.3

1.4



Geoquímica de las aguas naturales

nteracción agua-roca

Estratigrafía isotópica del hielo polar y cambios climáticos

La progresiva "destilación isotópica" que experimentan las masas de aire conforme se mueven hacia latitudes mayores y las bajas temperaturas que caracterizan las regiones polares hacen que la nieve que se acumula en los polos tenga valores de $\delta^{18}O_{00}$ típicamente muy negativos. Sin embargo, dichos valores pueden variar en el tiempo debido a cambios climáticos (figura 2.2.6). En específico, un clima global cálido produciría valores de $\delta^{18}O_{00}$ más altos (menos negativos) en el hielo polar (es decir, en la nieve que precipitaría de masas de aire isotópicamente más pesadas), mientras que un clima global frío produciría valores de $\delta^{18}O_{00}$ más negativos (la nieve precipitaría de masas de aire isotópicamente más ligeras).

La estratigrafía isotópica del hielo polar ha proporcionado una información paleoclimática extraordinaria: de hecho, el hielo acumulado en la Antártida y en Groenlandia ha permitido realizar sondeos de más de 3000 metros de espesor representativos de un lapso temporal que abarca los últimos 125 000 años en Groenlandia y los últimos 800 000 años en la Antártida, y también identificar los cambios climáticos que han ocurrido en dichos períodos de tiempo mediante el análisis de las variaciones isotópicas (figura 2.2.7).

Variaciones isotópicas en los carbonatos continentales como indicadores paleoclimáticos

Cuando ocurre un cambio climático, la variación en la composición isotópica que experimenta el agua de precipitación se refleja de manera directa en la composición isotópica de las aguas superficiales y subterráneas que esta alimenta y, consecuentemente, en la composición isotópica de los carbonatos que precipitan a partir de dichas aguas. Por esta razón, los carbonatos que se generan en sistemas lacustres, fluviales o kársticos representan una importante fuente de información paleoclimática.

3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

Debido al tamaño relativamente pequeño de estos sistemas, la composición isotópica de los carbonatos continentales puede ser sensible a factores climáticos locales, como eventos meteorológicos o rigores estacionales. En este sentido, la estratigrafía isotópica de los carbonatos continentales puede ser más difícil de interpretar, o tener un rango de validez más limitado, respecto al registro de los carbonatos marinos.

Un caso particular son los espeleotemas, es decir, los carbonatos que precipitan en sistemas kársticos en forma de estalactitas y estalagmitas (figura 2.2.6). Los espeleotemas se forman a menudo en cuevas aisladas que no son afectadas por los cambios térmicos que se producen en el exterior a escalas temporales cortas, pero registran los cambios que se producen a escalas temporales mayores. La composición isotópica del espeleotema puede considerarse representativa de la composición isotópica del agua meteórica de la que deriva y, por ende, sus variaciones reflejan los cambios que ocurren en el agua de precipitación en respuesta a variaciones climáticas significativas (figura 2.2.6).

Con base en estas premisas, valores más altos de δ^{18} O‰ en los espeleotemas reflejarían valores menos negativos de δ^{18} O‰ del agua de precipitación, indicadores de un clima global cálido, mientras que valores más bajos de δ^{18} O‰ en los espeleotemas reflejarían un agua de precipitación isotópicamente más ligera, típica de un clima global frío (figura 2.2.7).

3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

B Interacción agua-roca

ÍNDICE · REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1.4

1.1

1.2

1.3

1.5

1.6

2.1

2.2

3.1

3.2

13

3.1 PROCESOS DE METEORIZACIÓN QUÍMICA

Los procesos de meteorización química son un excelente ejemplo de cómo las soluciones acuosas naturales y los materiales rocosos con los que entran en contacto interactúan y reaccionan químicamente con la finalidad de alcanzar un equilibrio.

La meteorización química es importante por diversas razones, por ejemplo, es responsable de la formación del suelo y controla la biodisponibilidad de nutrientes inorgánicos en dicha interfase. Además, modifica constantemente la composición de las aguas naturales, lo que provoca en ocasiones problemas de contaminación ambiental por la liberación de especies solubles altamente tóxicas. Asimismo, en escalas de tiempo de millones de años, la meteorización química contribuye a amortiguar el incremento de CO₂ en la atmósfera, regulando el clima de nuestro planeta.

En este capítulo, se describirán los principales procesos de meteorización química que afectan los minerales formadores de rocas en la corteza terrestre, los productos que generan y los cambios que inducen en la composición química y en el pH de las aguas naturales.

3.1.1 Meteorización química: definición, mecanismos y productos

La meteorización química es el conjunto de procesos mediante los cuales los minerales de las rocas expuestas a la superficie terrestre interactúan con las soluciones acuosas naturales (en particular con soluciones ácidas) y con los gases de la atmósfera (principalmente O₂ y CO₂) para formar productos termodinámicamente más estables en las condiciones ambientales. Entre los factores que confieren cierto grado de acidez a las aguas naturales, destacan la reacción química entre la lluvia y el CO₂ de la atmósfera, así como el enriquecimiento en CO₂ del suelo relacionado con la descomposición microbiana de la materia orgánica y con la respiración de las raíces de las plantas.

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

3.2

Los minerales formadores de rocas sufren tres principales mecanismos de meteorización química: disolución congruente, disolución incongruente y oxidación-reducción. Dichos procesos producen una variedad de especies disueltas, así como minerales secundarios que incluyen arcillas (por ejemplo, caolinita y moscovita), hidróxidos de aluminio (gibbsita), óxidos e hidróxidos de hierro (por ejemplo, hematita y limonita).

3.1.2 Disolución congruente y solubilidad de los principales minerales formadores de rocas

1.5La disolución congruente es la disociación de un mineral en sus iones
constituyentes, que se liberan en agua formando una solución electrolítica.

Entre los minerales formadores de rocas, los cloruros y los sulfatos, que presentan enlaces iónicos, son los más propensos a meteorizarse por disolución congruente, mientras que los minerales que tienen enlaces covalentes, como el cuarzo, son los más resistentes a este tipo de meteorización. Por otra parte, la disolución de los carbonatos, cuyos átomos están unidos por medio de enlaces iónicos y covalentes, está condicionada por factores climáticos y por la composición y el grado de acidez del agua.

El concepto de solubilidad

Dependiendo de su solubilidad, un mineral en contacto con agua puede disolverse o precipitarse como sólido cristalino. La **solubilidad** de un mineral es la concentración que este presenta en el agua en condiciones de equilibrio (al ser una concentración, puede expresarse como molalidad m o en mg/kg).

Consideremos un experimento en el cual un mineral B_pA_n es sumergido en agua pura y se monitorea constantemente la concentración del soluto en la solución acuosa así formada. Una cantidad del mineral se disociará liberando iones A⁻ y B⁺ según la reacción $B_pA_n \rightarrow pB^+ + nA^-$.

137

3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.6

2.1

2.2

Como se muestra en la figura 3.1.1, la concentración de B⁺ (y A⁻) en la solución aumenta de manera continua en relación con la progresiva disolución del mineral hasta alcanzar un valor constante. Cuando la concentración de B⁺ presenta un valor constante, la reacción de disociación de B_pA_n logra el equilibrio y la solución se considera saturada en el mineral. Dado que cada mol de B_pA_n que se disocia produce p moles de B⁺ y n moles de A⁻, la solubilidad del mineral B_bA_a corresponde a $m(B_pA_n) = m(B^+)/p = m(A^-)/n$.

1.1

1.2

1.3

1.4

2.2

3.1

3.2



A través de la ley de acción de masa, se puede expresar la solubilidad de un mineral en función de la constante de equilibrio de la reacción de disolución. Dado que la actividad del mineral se considera 1 (la presencia de cristales del mineral no afecta el equilibrio cuando este está presente en concentraciones mayores respecto a su solubilidad), la constante de equilibrio para la disolución de un mineral se reduce a un producto de las actividades de los iones: $K = a(B^+)^p \cdot a(A^-)^n = [m(B^+) \cdot \gamma(B^+)]^p \cdot [m(A^-) \cdot \gamma(A^-)]^n$ $[\gamma(i) = coeficiente de actividad práctico de cada especie disuelta].$

A partir de esta expresión, se puede entender que, si el producto de las actividades de los iones disueltos es inferior a K, la solución está subsaturada en el mineral B_pA_n , el cual seguirá disolviéndose; mientras que, si el

producto de las actividades de los iones disueltos es mayor que K, la solución es **sobresaturada** en el mineral B_pA_n , el cual precipitará como sólido cristalino (figura 3.1.1).

Si el mineral B_pA_n fuera poco soluble, su disolución generaría una solución muy diluida con comportamiento casi ideal, por lo que $K = a(B^+)^p \cdot a(A^-)^n = m(B^+)^p \cdot m(A^-)^n [\gamma(i) = 1)]$. En este caso, la solubilidad del mineral B_bA_a podría obtenerse directamente a partir del valor de la constante de equilibrio: $m(B_pA_n) = m(B^+)/p = m(A^-)/n = \{[K \cdot (p/n)^n]^{[1/(p+n)]}\}$.

Por otra parte, si el mineral B_pA_n fuera muy soluble, su disolución produciría una solución con mayor fuerza iónica y con un comportamiento más alejado de la idealidad [γ (i) < 1]. Los iones A^- y B^+ experimentarían interacciones electrostáticas que deprimirían su actividad, reduciendo su capacidad de asociarse para precipitar cristales de B_pA_n y manteniéndolos en solución [si a(i) < m(i), el producto de las actividades de los iones disueltos es inferior a K, por lo que la solución está subsaturada en B_pA_n].

En el bloc de notas 3.1.1, se describe un ejemplo de cómo se determina si una solución acuosa natural está subsaturada o sobresaturada en cierto mineral.

Disolución de la calcita

El carbonato de calcio es un componente fundamental de las rocas sedimentarias, un constituyente común de muchos suelos y, además, está presente como mineral secundario en las rocas ígneas y metamórficas meteorizadas. Las aguas que circulan a través de las rocas y suelos carbonatados tienden a reaccionar con la calcita, disolviéndola o precipitándola hasta alcanzar un equilibrio. La meteorización del carbonato de calcio ejerce un control importante en la concentración de las especies carbonatadas disueltas en las aguas naturales y en el pH de dichas soluciones.

3.1

1.1

1.2

1.5

1.6

2.1

Solubilidad de la calcita en agua pura

En agua pura, la calcita sufre una disociación mínima según la reacción $CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$. Considerando que CaCO₃ es una sustancia pura, su actividad vale 1, por lo que la constante de equilibrio de la reacción puede expresarse como K = a(Ca²⁺) · a(CO₃²⁻) = 10^{-8.48} (temperatura de 25 °C y presión de 1 bar).

Dado que 1 mol de CaCO₃ produce 1 mol de cada especie disuelta, y considerando que la solución resultante tendría un comportamiento ideal (el bajo valor de K indica que la calcita liberaría una cantidad muy baja de especies disueltas), la solubilidad de la calcita está dada por $m(CaCO_3) = m(Ca^{2+}) = m(CO_3^{2-}) = a(Ca^{2+}) = a(CO_3^{2-}) = \sqrt{10^{-8.48}} = 10^{-4.24} \text{ mol/kg}.$ Sabiendo que la calcita tiene un peso molecular de 100.086 uma, su solubilidad puede expresarse en mg/kg: m(CaCO₃) = 100.086 · 10^{-4.24} · 10³ = 5.76 mg/kg.

Solubilidad de la calcita en soluciones ácidas

Por lo general, los sistemas acuosos involucran el equilibrio entre la calcita, el agua y una fase gaseosa que contiene CO_2 . La descripción del equilibrio en el sistema $CaCO_3-CO_2-H_2O$ es muy similar a la que se ha llevado a cabo para el sistema CO_2-H_2O (véase el subcapítulo 2.1.7), con la excepción de que la disociación de la calcita introduce una variable adicional (la especie disuelta Ca^{2+}) y una ecuación adicional por considerar: $CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$.

Combinando las reacciones de formación y disociación del ácido carbónico con la reacción de disolución de la calcita, se obtiene la reacción de disolución de la calcita en una solución ácida $CaCO_3 + H_2CO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^{-}$, la cual es responsable de gran parte de los iones Ca^{2+} y HCO_3^{-} disueltos en las aguas superficiales, subterráneas y marinas.

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

1.1

3.2

1.2 1.3	Combinando las ecuaciones características del sistema CO ₂ -H ₂ O con la ecuación que describe la disolución congruente de la calcita, se obtiene una expresión de la solubilidad de la calcita en función del contenido de CO ₂ en el sistema: $m(CaCO_3) = m(Ca^{2+}) = [p(CO_2) \cdot K \cdot K_1 \cdot K_2 / (4 \cdot K_3)]^{1/3}$, donde $p(CO_2)$ es la concentración del CO ₂ atmosférico expresada en términos de presión parcial y K, K ₁ , K ₂ y K ₃ son las constantes de disocia-
1.4	ción de la calcita y del ácido carbónico (véase el bloc de notas 3.1.2). Considerando que la atmósfera contiene 320 ppm de CO ₂ (equivalentes a 320 · 10 ⁻⁶ bar), y conociendo los valores de K, K ₁ , K ₂ y K ₃ (véase el bloc de notas 3.1.2), se puede calcular la solubilidad de la calcita en un agua en contacto con la atmósfera a una temperatura de 25 °C: m(CaCO ₃) = 4.4 · 10 ⁻⁴ mol/kg = 44 mg/kg.
1.5	A partir de las reacciones del sistema CaCO ₂ -CO ₂ -H ₂ O, se puede obtener
1.6	también la expresión de la actividad del ion hidrógeno en solución en función del contenido de CO ₂ : $a(H^+) = [p(CO_2)^2 \cdot K_1^2 \cdot K_2^2 \cdot K_3 / (2 \cdot K)]^{1/3}$ (véase el bloc de notas 3.1.3). Considerando que $p(CO_2)$ en la atmósfera = $320 \cdot 10^{-6}$ bar, $a(H^+) = 5.49 \cdot 10^{-9}$ mol/kg. A partir de este dato se puede calcular el pH de la solución en equilibrio con la calcita: $pH = -\log(5.49 \cdot 10^{-9}) = 8.26$.
2.1 2.2	Los cálculos realizados confirman que la calcita es mucho más soluble en soluciones ácidas que en agua pura y también evidencian que la diso- lución de la calcita tiende a neutralizar la acidez de la solución, determi- nando un notable incremento del pH. Estos datos son consistentes con la observación de que la calcita es fácilmente atacada por soluciones ácidas (por ejemplo, por el agua de lluvia) y con el hecho de que las aguas super-
	ficiales y subterráneas que fluyen en terrenos carbonatados son típica- mente alcalinas.
3.1	Factores que afectan la solubilidad de la calcita en las aguas naturales
3.2	Al examinar la reacción de disolución de la calcita en soluciones ácidas (CaCO ₃ + H ₂ CO ₃ \rightarrow Ca ²⁺ + 2HCO ₃ ⁻), es evidente que la cantidad de ácido

carbónico presente en las aguas naturales juega un papel determinante en la disolución o precipitación del carbonato de calcio. A su vez, la cantidad 1.2 de H₂CO₃ en solución depende de la cantidad de CO₂ involucrado en su formación. Por el principio de Le Châtelier, un incremento del contenido de CO₂ en la atmósfera produciría un aumento del H₂CO₃ disuelto $(H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3)$, una reducción del pH de la solución $(H_2CO_3 \rightarrow$ 1.3 H⁺ + HCO₃⁻) e impulsaría la reacción directa, fomentando la disolución de la calcita (figura 3.1.2). Esto implica que el continuo incremento de CO₂ antropogénico que se está registrando en la atmósfera está provo-1.4 cando una progresiva acidificación de las aguas oceánicas someras y está favoreciendo la disolución del carbonato de calcio, con consecuencias muy negativas para los arrecifes coralinos y los organismos marinos que poseen partes duras de CaCO₃. 1.5



2.2

3.1

3.2

1.1

Otros parámetros que controlan la solubilidad de la calcita en las aguas naturales son la temperatura y la presión. Dado que la disolución de la calcita es una reacción exotérmica, un incremento de temperatura provocaría una disminución de la solubilidad, favoreciendo la precipitación del carbonato de calcio (figura 3.1.2). Por otra parte, la solubilidad de la calcita se incrementa con la presión: de hecho, mientras las aguas oceánicas someras suelen estar sobresaturadas en carbonato de calcio, a una profundidad entre 4 y 4.5 km el agua oceánica se vuelve subsaturada en calcita, promoviendo su disolución (figura 3.1.3).

142



La precipitación del carbonato de calcio que conforma los caparazones y conchas de los organismos que viven en las aguas templadas de los mares tropicales es una consecuencia de la relación entre la solubilidad de la calcita y la temperatura. Por otra parte, se estima que más del 80% de los carbonatos biogénicos que se forman en aguas someras se disuelven al asentarse en el piso oceánico profundo después de la muerte de los organismos (figura 3.1.3).

Un último factor que afecta la solubilidad de la calcita en aguas naturales es la presencia de iones Ca²⁺, HCO₃⁻ o CO₃²⁻ derivados de la disolución de otros minerales que contienen dichas especies (efecto del ion común): de hecho, el incremento en la concentración de Ca²⁺, HCO₃⁻ o CO₃²⁻ relacionado con la disolución de minerales como CaSO₄ o SrCO₃ podría sobresaturar la solución en calcita, lo cual llevaría a su precipitación.

Disolución y solubilidad de la sílice

3.1 La sílice es el silicato que presenta la composición química más sencilla y también es el mineral más común en una amplia gama de rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. Al examinar la solubilidad de la sílice,

1.5

1.6

Interacción agua-roca

Geoquímica de la Tierra silicatada

nos enfocaremos al cuarzo-α, que representa el polimorfo más estable y abundante en la corteza superior, y a la sílice amorfa, que es la forma en la que la sílice precipita de las soluciones acuosas naturales.

La reacción de disolución congruente de la sílice se expresa como $SiO_2 + 2H_2O \rightarrow H_4SiO_4$. Considerando H_2O y SiO₂ como sustancias puras, 1.3 su actividad vale 1, por lo que la constante de equilibrio de la reacción puede expresarse como $K = a(H_4SiO_4)$. En condiciones de temperatura y presión estándar (25 °C y 1 bar), la constante de equilibrio de la disolución 1.4 del cuarzo- α tiene un valor de 10⁻⁴, mientras que la constante de equilibrio para la disolución de la sílice amorfa tiene un valor de 10^{-2.71}. A partir de estos datos, y considerando que por cada mol de SiO₂ que se disuelve se genera 1 mol de H₄SiO₄, se podría calcular de manera 1.5 inmediata la solubilidad del cuarzo- α y de la sílice amorfa: $m(cuarzo-\alpha) = m(H_4SiO_4) = a(H_4SiO_4) = 10^{-4} mol/kg$ (el coeficiente de actividad práctico de la molécula neutra H₄SiO₄ en solución puede 1.6 considerarse igual a 1, así que la molalidad coincide con la actividad) $y m(SiO_2 amorfa) = m(H_4SiO_4) = a(H_4SiO_4) = 10^{-2.71} mol/kg$. Sabiendo que la sílice tiene un peso molecular de 60.08 uma, las solubilidades del cuarzo- α y de la sílice amorfa se pueden expresar en mg/kg: $m(cuarzo-\alpha) = 60.08 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{3} = 6.01 \text{ mg/kg y m(SiO}_{2} \text{ amorfa})$ $= 60.08 \cdot 10^{-2.71} \cdot 10^3 = 117.15 \text{ mg/kg}.$ 2.1

> En realidad, el método empleado para calcular la solubilidad del cuarzo- α y de la sílice amorfa no toma en cuenta las contribuciones derivadas de la disociación en pasos de H₄SiO₄, que es un ácido poliprótico débil. Incorporando dichas contribuciones, y asumiendo que la actividad de cada especie silicatada disuelta es igual a su molalidad (comportamiento ideal en una solución muy diluida), la solubilidad total de la sílice es dada por: m(SiO₂) = m(H₄SiO₄) + m(H₃SiO₄⁻) + m(H₂SiO₄²⁻) + m(HSiO₄³⁻) + m(SiO₄⁴⁻).

3.1 Expresando la concentración de cada especie silicatada en función de la constante de equilibrio de la disociación correspondiente, se obtiene: $m(SiO_2) = K \cdot \{1 + [K_1/a(H^+)] + [K_1 \cdot K_2/a(H^+)^2] + [K_1 \cdot K_2 \cdot K_3/a(H^+)^3] + [K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4/a(H^+)^4]\}$ (véase el bloc de notas 3.1.4).

2.2

1.1
Esta ecuación permite calcular la solubilidad del cuarzo-α y de la sílice amorfa en soluciones con cualquier valor de pH (figura 3.1.4). Lo que se observa es que, en soluciones con pH<9, el único término que contribuye a la solubilidad de la sílice es K, pues la alta concentración de H⁺ en solución hace que las contribuciones derivadas de la disociación en pasos de H₄SiO₄, es decir, K · K₁/a(H⁺), K · K₁ · K₂/a(H⁺)², K · K₁ · K₂ · K₃/a(H⁺)³ y K · K₁ · K₂ · K₃ · K₄/a(H⁺)⁴, se vuelvan despreciables; por otra parte, en soluciones que presentan valores de pH > 9, la solubilidad de la sílice aumenta exponencialmente en relación con las contribuciones derivadas de la disociación en pasos de H₄SiO₄, ahora más significativas debido al bajo valor de a(H⁺) en el denominador.

1.1

La solubilidad de la sílice depende también de la temperatura: considerando que la disolución de la sílice es una reacción endotérmica, la solubilidad de la sílice aumenta al incrementarse la temperatura de la solución acuosa (figura 3.1.4).



3.1.3 Disolución incongruente

La disolución incongruente es un proceso de disolución que produce una o más fases sólidas secundarias, además de especies disueltas.

- 1.3 Este proceso afecta la mayoría de los minerales silicatados que interactúan con las soluciones acuosas naturales. Puesto que la corteza superior presenta una composición promedio análoga a la de una granodiorita (roca ígnea compuesta de plagioclasa, feldespato potásico y cuarzo), la disolución incongruente de los feldespatos representa probablemente el mecanismo de meteorización dominante en la superficie terrestre.
- La típica disolución incongruente del feldespato (ya sea anortita, albita o microclino) en aguas ácidas produce un mineral hidratado del grupo de las arcillas, denominado caolinita, y al mismo tiempo libera cationes (Ca²⁺, Na⁺ o K⁺), iones bicarbonato y ácido silícico en solución, de acuerdo con las reacciones: CaAl₂Si₂O₈+2H₂CO₃+H₂O → Al₂Si₂O₅(OH)₄+Ca²⁺ + 2HCO₃⁻, 2NaAlSi₃O₈+2H₂CO₃+9H₂O → Al₂Si₂O₅(OH)₄+2Na⁺ + 4H₄SiO₄+2HCO₃⁻ y 2KAlSi₃O₈+2H₂CO₃+9H₂O → Al₂Si₂O₅(OH)₄

En la disolución incongruente, la transformación del feldespato en arcilla ocurre por hidrólisis ácida, un proceso mediante el cual los cationes contenidos en la estructura del feldespato (Ca²⁺, Na⁺ o K⁺) son remplazados por los iones hidrógeno derivados de la disociación del ácido carbónico presente en las aguas naturales.

Al secuestrar iones H⁺ en la estructura de la caolinita y en las especies disueltas H₄SiO₄ y HCO₃⁻, la hidrólisis del feldespato contribuye a amortiguar la acidez de las soluciones acuosas naturales de manera similar a lo que ocurre durante la disolución congruente de la calcita en soluciones ácidas. Entonces, la disolución del CO₂ en el agua de la lluvia y del suelo, la consecuente disociación de H₂CO₃, el consumo de iones H⁺ durante la disolución congruente e incongruente de carbonatos y silicatos y la producción de HCO₃⁻ durante las mismas reacciones de meteorización hacen que la mayoría de las aguas superficiales tengan un pH

1.1

1.2

3.2

2.1

2.2

р	orácticamente neutro y que HCO₃ ⁻ sea la especie disuelta dominante
(т	véase el subcapítulo 2.1.7).
C	Disolución incongruente de los feldespatos y diagramas
C	le estabilidad mineral
L	as reacciones que se llevan a cabo durante la meteorización química
d	le una roca expuesta a la superficie terrestre son controladas princi-
P	palmente por las características geoquímicas del ambiente y pueden
e	evaluarse mediante la aplicación de principios termodinámicos.
F	Por ejemplo, consideremos la disolución incongruente del feldespato
F	potásico (microclino) que produce caolinita y iones disueltos:
F	$2KAlSi_3O_8 + 9H_2O + 2H^+ \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2K^+ + 4H_4SiO_4$. Dado que
I	H_2O y las fases sólidas involucradas se consideran sustancias puras, su
I	actividad es igual a 1, por lo que la constante de equilibrio de la reacción
I	puede expresarse como $K = a(K^+)^2 \cdot a(H_4SiO_4)^4 / a(H^+)^2 = 10^{-6.798}$. Esto
I	mplica que el equilibrio microclino-caolinita está gobernado esencial-
I	nente por la composición química de la solución acuosa.
	Jsando los logaritmos para linealizar la ecuación de la constante de equilibrio, se obtiene logK = $log10^{-6.798} = 2 \cdot loga(K^+) + 4 \cdot loga(H_4SiO_4)$ - $2 \cdot loga(H^+) = 2 \cdot log[a(K^+)/a(H^+)] + 4 \cdot loga(H_4SiO_4)$. Reorganizando la ecuación, se obtiene $log[a(K^+)/a(H^+)] = -2 \cdot loga(H_4SiO_4) + 0.5 \cdot log10^{-6.798}$ que es la ecuación de una recta del tipo y = mx + b en un diagrama de $log[a(K^+)/a(H^+)]$ (eje y) contra loga(H_4SiO_4) (eje x), como se ilustra en la digura 3.1.5. Cualquier solución cuya composición se grafique a lo largo de dicha recta (límite de reacción microclino-caolinita) estará en equilibrio con ambos minerales; en cambio, si la composición de la solución se grafica afuera de la línea de reacción, la solución estará en equilibrio con olo uno de los dos minerales.

ÍNDICE · REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS · LEGAL

3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

147

ÍNDICE · REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS · LEGAL





La caolinita no es el único producto de la disolución incongruente del feldespato potásico: de hecho, dependiendo de las condiciones del ambiente acuoso, el microclino podría alterarse a moscovita, y tanto la moscovita como la caolinita podrían convertirse en gibbsita (figura 3.1.5). Usando un procedimiento análogo al que se ha empleado para el sistema microclino-caolinita, se pueden obtener los límites de reacción para las otras parejas de minerales involucrados en la meteorización del feldespato y así delinear los campos de estabilidad de cada fase sólida en el diagrama de log[a(K⁺)/a(H⁺)] contra loga(H₄SiO₄).

1.6

2.1

2.2

3.1

3.2

Los diagramas de estabilidad de los minerales así construidos son extremadamente útiles, pues proporcionan información tanto de las características composicionales que debe presentar cierta solución para que un mineral o una asociación de minerales coexista en equilibrio con ella, como de las condiciones necesarias para que cierto mineral se altere a otro y también sobre los cambios químicos que ocurren en la solución por efecto de la meteorización.

Para ilustrar de manera cualitativa la utilidad de los diagramas de estabilidad de los minerales, se propone el ejemplo de una solución acuosa de composición X₁ que entra en contacto con una roca que contiene microclino (figura 3.1.5).

148

Dado que la composición de la solución se encuentra en el campo de estabilidad de la gibbsita, el microclino reaccionará con la solución para 1.2 formar gibbsita de acuerdo con la reacción KAlSi₃O₈ + 7H₂O + H⁺ \rightarrow $Al(OH)_3 + K^+ + 3H_4SiO_4$. Debido a que la reacción determina un aumento de K⁺ y H₄SiO₄ en la solución acompañado por un consumo de H⁺, la solución se desplazará desde la composición inicial X1 hacia la composición X2 1.3 (la pendiente del camino X1-X2 está determinada por la estequiometría de la reacción). Una vez que la solución adquiere la composición X₂, ubicada en el límite de reacción gibbsita-caolinita, microclino y gibbsita empe-1.4 zarán a convertirse en caolinita de acuerdo con la reacción 2KAlSi₃O₈ +4Al(OH)₃+2H⁺ \rightarrow 3Al₂Si₂O₅(OH)₄+2K⁺+H₂O. Hasta que la gibbsita esté presente en el sistema, la reacción provocará un incremento de a(K⁺)/a(H⁺) en la solución sin que ocurran variaciones en la abundancia 1.5 de H₄SiO₄ (la reacción no involucra dicho ácido), es decir, la solución se desplazará desde la composición X₂ hacia la composición X₃, donde X₃ es la composición que tendrá la solución en el momento en que la última 1.6 partícula de gibbsita se convertirá en caolinita. Una vez consumida toda la gibbsita, el microclino seguirá transformándose en caolinita según la reacción 2KAlSi₃O₈+9H₂O+2H⁺ \rightarrow Al₂Si₂O₅(OH)₄+2K⁺+4H₄SiO₄, durante la cual la solución seguirá el patrón diagonal X₃-X₄, enriqueciéndose progresivamente en K⁺ y H₄SiO₄ y empobreciéndose en H⁺. El punto X₄ marca la composición de la solución con la cual caolinita 2.1 y microclino coexisten en equilibrio.

3.1.4 Procesos de oxidación-reducción

Estado de valencia y comportamiento geoquímico de los elementos

Muchos elementos químicos, como Fe, Cr, Mn, Cu, U, As, C o S, existen en la naturaleza en más de un estado de valencia (tabla 3.1.1). El estado de valencia (denominado también número de valencia o número de oxidación) se define como la carga eléctrica que un átomo adquiriría si formara iones en solución y se determina con base en unos criterios sencillos que se indican en el bloc de notas 3.1.5.

3.1

2.2

ELEMENTO	ESTADO DE VALENCIA
hierro	Fe ²⁺ , Fe ³⁺
cromo	Cr ²⁺ , Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺
manganeso	Mn ²⁺ , Mn ⁴⁺ , Mn ⁷⁺
cobre	Cu°, Cu ¹⁺ , Cu ²⁺
uranio	U ^{#+} , U ⁶⁺
arsénico	As ³⁺ , As ⁵⁺
carbono	C ⁴⁻ , C ⁰ , C ²⁺ , C ⁴⁺
azufre	5 ²⁻ , 5°, 5 ⁴⁺ , 5 ⁶⁺

El número de valencia de un elemento puede afectar significativamente su comportamiento geoquímico. Por ejemplo, Fe²⁺ es mucho más soluble que Fe³⁺, por lo que el hierro es comúnmente transportado como especie disuelta Fe²⁺ en las soluciones acuosas, mientras que precipita formando compuestos de Fe³⁺ como la hematita (Fe₂O₃) o la goethita (FeOOH). En cambio, U⁴⁺ es menos soluble respecto a U⁶⁺, por lo que el uranio es transportado principalmente como especie disuelta U⁶⁺ y precipita formando minerales de U⁴⁺ como la uraninita (UO₂). Por otra parte, Cr³⁺ es relativamente insoluble, mientras que Cr⁶⁺ forma complejos aniónicos como CrO₄²⁻ o Cr₂O₇²⁻ que, además de ser solubles, presentan un alto grado de toxicidad.

Las reacciones redox

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

Las reacciones de oxidación-reducción (redox) son reacciones de meteorización química que involucran la transferencia de electrones de un átomo a otro, produciendo un cambio en el estado de valencia de los elementos involucrados. En particular, el elemento que pierde electrones se oxida, incrementando su número de valencia (proceso de oxidación), mientras que el elemento que recibe los electrones se reduce (proceso de reducción), disminuyendo su número de oxidación.

 3.1 La tendencia de un elemento químico a donar o recibir electrones depende esencialmente de su electronegatividad. Por lo general, los elementos más electronegativos tienden a recibir electrones, mientras que los elementos menos electronegativos tienden a donarlos. El receptor de electrones más común y abundante en la naturaleza es el oxígeno. Un ejemplo muy sencillo de reacción redox está representado por la meteorización química del hierro metálico que, en contacto con el oxígeno de la atmósfera, se transforma en hematita: $2Fe + 1.5O_2 \rightarrow Fe_2O_3$ (figura 3.1.6). El hierro metálico se oxida, perdiendo 3 electrones y adquiriendo valencia +3 en la hematita, mientras que el oxígeno se reduce, recibiendo los electrones liberados por el hierro y adquiriendo valencia -2 en la hematita.



Ambientes oxidantes, reductores, y potencial redox (Eh)

Un ambiente que presenta una alta disponibilidad de electrones en relación con un exceso de elementos donadores respecto a los receptores se describe como **reductor**. Por otra parte, un sistema que presenta una baja disponibilidad de electrones en relación con un exceso de elementos receptores respecto a los donadores se denomina **oxidante**.

Para caracterizar la disponibilidad de electrones y así definir el estado redox de un ambiente, se utiliza un parámetro llamado potencial redox (Eh). El potencial redox es una medición eléctrica (se mide en volts) que muestra la tendencia de una solución acuosa a recibir electrones provenientes de un electrodo de referencia, es decir, su tendencia a reducirse, oxidando las otras especies presentes en el sistema.

3.2

3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

Para medir el Eh de un ambiente acuoso (agua del mar, sedimento lacustre, agua de pantanos...), se sumerge un electrodo de platino en la solución y se lee el voltaje que desarrolla respecto a un electrodo de referencia. Valores altos del voltaje (y por ende de Eh) muestran que el ambiente es oxidante, es decir, tiende a recibir electrones, mientras que valores bajos o negativos del voltaje (y de Eh) indican que el ambiente es reductor, es decir, tiende a ceder electrones.

1.4 Los diagramas Eh-pH

1.1

1.2

1.3

2.1

El poder oxidante y el grado de acidez de un ambiente acuoso son los principales parámetros que gobiernan el equilibrio de las fases minerales y de las especies disueltas que en él coexisten. Por esta razón, los campos de estabilidad de los minerales y los campos de predominancia de las especies acuosas presentes en solución suelen representarse en diagramas de Eh contra pH, conocidos como diagramas Eh-pH.

Los diagramas Eh-pH son extremadamente útiles para interpretar los cambios mineralógicos que ocurren en rocas y suelos sujetos a meteorización química o eventuales reacciones de corrosión que pueden sufrir los metales. Además, permiten evaluar las condiciones que fomentan la movilidad de elementos potencialmente tóxicos para el hombre y el ecosistema y su transporte como especies disueltas en las aguas naturales.

2.2 El rango de condiciones de Eh y pH que posibilitan la estabilidad de un metal en un ambiente acuoso natural, ya sea como fase mineral o como especie disuelta, está definido por la ventana de existencia del agua líquida, es decir, por los valores de Eh y pH que permiten la existencia de agua líquida en la superficie terrestre o en proximidad de ella (figura 3.1.7). El límite superior de la ventana define las condiciones de Eh y pH rebasadas en las cuales el agua líquida se oxidaría, liberando oxígeno: $H_2O \rightarrow 0.5O_2 + 2H^+ + 2e^-$, mientras que el límite inferior define las condiciones por debajo de las cuales el agua se reduciría, liberando hidrógeno: $H_2O + H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + OH^-$. Ambos límites están definidos por líneas diagonales, debido a que las reacciones de oxidación y reducción del agua líquida involucran tanto un intercambio de iones hidrógeno como de electrones (es decir, dependen tanto de los valores de Eh como de pH).



La ventana de estabilidad del agua líquida incluye todos los ambientes acuosos naturales, cada uno de los cuales presenta un rango característico de valores de Eh y pH (figura 3.1.7). Puesto que el oxígeno es el 2.1 agente oxidante por antonomasia, los ambientes acuosos que se encuentran en contacto directo con el oxígeno de la atmósfera son típicamente oxidantes y presentan valores altos de Eh, por lo que se distribuyen en la parte superior de la ventana del agua líquida (figura 3.1.7). En estas condi-2.2 ciones, los elementos presentan los estados de valencia más altos (por ejemplo, Cu²⁺, Fe³⁺, As⁵⁺, S⁶⁺) y se estabilizan minerales ricos en oxígeno, como sulfatos (S⁶⁺), óxidos e hidróxidos. Por otra parte, los ambientes pantanosos, los que están sumergidos en agua y los que se encuentran por debajo del nivel freático, sobre todo si son ricos en materia orgánica, tienden a ser reductores y presentan valores de Eh más bajos, por lo que 3.1 se distribuyen en la parte inferior de la ventana del agua líquida (figura 3.1.7). En estas condiciones, los metales presentan los estados de valencia más bajos (por ejemplo, Cu⁰, Fe²⁺, As³⁺, S²⁻) y se estabilizan sulfuros (S²⁻) 3.2 y otros minerales más pobres de oxígeno.

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

En la figura 3.1.8 se muestra un diagrama Eh-pH que describe las especies solubles del hierro y los minerales que dicho metal puede formar en distintas condiciones de Eh y pH. Lo que se observa es que en soluciones ácidas el hierro forma especies solubles, mientras que en soluciones a pH neutro o alcalino es insoluble y tiende a formar minerales. Por otra parte, los cambios de Eh inducen un cambio en la valencia del metal, de 2+ en condiciones reductoras (parte baja del diagrama) a 3+ en condiciones oxidantes (parte alta del diagrama).

1.1

1.2

1.3

3.1

3.2



2.1 Los rangos de Eh y pH en los cuales están presentes fases sólidas (magnetita o hematita) definen los campos de estabilidad de dichos minerales. Por otra parte, los rangos de Eh y pH en los que se indican las especies disueltas (Fe²⁺ o Fe³⁺) corresponden a las áreas de predominancia de dichas especies, es decir, las condiciones bajo las cuales tales especies presentan la mayor actividad en la solución.

El límite entre las áreas de predominancia de Fe²⁺ y Fe³⁺ define las condiciones bajo las cuales las dos especies disueltas presentan la misma actividad. El hecho de que este límite esté representado por una línea horizontal indica que la predominancia de una u otra especie está definida por una reacción redox que involucra un intercambio de electrones, pero no de iones hidrógeno (es decir, está gobernada por el Eh, pero no por el pH: Fe³⁺ + e⁻ \rightarrow Fe²⁺). Por otra parte, el límite entre los campos de estabilidad de hematita y magnetita define las condiciones de equilibrio entre los dos minerales. El equilibrio está definido por la reacción 2Fe₃O₄+H₂O → 3Fe₂O₃+2H⁺ +2e⁻, la cual corresponde a una línea oblicua en el diagrama (la reacción involucra un intercambio de iones hidrógeno y electrones, por lo que depende tanto del pH como del Eh).

El equilibrio entre la especie disuelta Fe³⁺ y la hematita puede expresarse como Fe₂O₃ + 6H⁺ → 2Fe³⁺ + 3H₂O y está representado por una línea vertical. En este caso, la reacción involucra una transferencia de iones hidrógeno y, por ende, es sensible al pH de la solución, mientras que es independiente del Eh (Fe³⁺ no cambia su estado de valencia).

En la figura 3.1.9 se muestran dos diagramas Eh-pH en los cuales un metal
(cobre) y un metaloide (arsénico) son estables en sistemas que incluyen
azufre y dióxido de carbono, además de oxígeno y agua. La composición del ambiente acuoso juega un papel fundamental en determinar
el tipo de especies disueltas y las fases minerales que se pueden formar
en distintas condiciones de Eh y pH; de hecho, la presencia de azufre y
dióxido de carbono en los sistemas considerados fomenta la precipitación
de sulfuros y carbonatos, además de óxidos.

2.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5



El diagrama Eh-pH del cobre indica que este metal, que presenta cierto grado de toxicidad, es soluble solo en soluciones ácidas y oxidantes en las que aparece como catión simple (Cu²⁺), mientras que en aguas neutras o alcalinas tiende a precipitar en minerales que varían desde sulfuros en condiciones reductoras, cobre nativo en condiciones transicionales hasta óxidos y carbonatos en condiciones oxidantes.

A diferencia del cobre, el arsénico tiende a formar complejos aniónicos solubles en un rango extremadamente amplio de valores de Eh y pH en los cuales está presente tanto en su estado reducido (3+) como en su estado oxidado (5+). Dicho metaloide es insoluble solo en condiciones muy reductoras, donde precipita formando minerales del grupo de los sulfuros. El hecho de que el arsénico pueda ser movilizado como especie disuelta en las aguas naturales bajo condiciones tan diversas de Eh y pH, lo hace un elemento potencialmente más peligroso respecto a otros metales pesados igual de dañinos para la salud, pero menos solubles.

La oxidación de los sulfuros y el problema del drenaje ácido de minas

La pirita (FeS₂) representa el sulfuro más abundante en las rocas y en los depósitos de sulfuros metálicos. Cuando la pirita es expuesta a un agente oxidante, se meteoriza de acuerdo con la reacción 4FeS₂+15O₂+14H₂O → 4Fe(OH)₃+8H₂SO₄. Como indica la reacción, la oxidación de la pirita produce un hidróxido de Fe³⁺ denominado limonita y una especie disuelta representada por ácido sulfúrico (azufre con estado de oxidación +6) (figura 3.1.10). Considerando que H₂SO₄ es un ácido fuerte que en agua se disocia casi por completo de acuerdo con la reacción H₂SO₄ = 2H⁺ + SO₄²⁻, es evidente que la oxidación de la pirita, a diferencia de los procesos de disolución de carbonatos y silicatos examinados anteriormente, determina una dramática acidificación de las soluciones acuosas.

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

METEORIZACIÓN QUÍMICA DE LOS SULFUROS

la disociación del ácido sulfúrico

produce drenaje ácido

O2/ H2O ME

1.5	$4FeS_2 + 15O_2 + 14H_2O = 4Fe(OH)_3 + 16H' + 85O_4^{2}$
	$2cuFeS_2 + 17 \cdot 5O_2 + 5H_2O = 2cur) + 2Fe(OH)_3 + 4H) + 45O_4^{-1}$ liberación de metales en solución
1.4	la oxidación de los sulfuros en ambiente acuoso se reconoce fácilmente por el color amarillento-rojizo del agua, proporcionado por los precipitados de Fe ³⁺
1.5	
1.6	Ademas de la meteorización de la pirita, la oxidación de otros sulfuros, como la calcopirita (CuFeS ₂), la calcosina (Cu ₂ S), la covelita (CuS), la esfale- rita (ZnS) o la galena (PbS), contribuye a incrementar el grado de acidez de las aguas con las que entran en contacto, así como la cantidad de metales disueltos (por ejemplo: $2CuFeS_2 + 17.5O_2 + 5H_2O \rightarrow 2Cu^{2+} + 2Fe(OH)_3$ $+ 4SO_4^{2-} + 4H^+$; figura 3.1.10).
2.1	La oxidación de los sulfuros puede reducir el pH de las aguas hasta valores entre 2 y 4, y provoca la disolución de metales potencialmente tóxicos como cobre, plomo, mercurio, plata, cadmio o arsénico. Por estas razones, cuando estas aguas entran en contacto con los sistemas de aguas superficiales y subterráneas, pueden generar serios problemas de conta- minación ambiental.
	El drenaje ácido que se genera en respuesta a la oxidación de los sulfuros está típicamente asociado con la explotación de depósitos de sulfuros
3.1	metálicos (por esto a menudo se indica como drenaje ácido de minas), pues las actividades mineras y el procesamiento de los materiales generan grandes volúmenes de rocas de desecho ricas en sulfuros que quedan expuestas a la lluvia y al drenaje superficial.
3.2	Para enfrentar el problema del drenaje ácido de minas, es necesario mini- mizar la generación de ácido en la fuente procurando evitar el contacto

1.1

1.2

entre el material rico en sulfuros y los agentes oxidantes, e impedir que los efluentes ácidos ingresen a los sistemas de aguas superficiales 1.2 mediante la instalación de barreras adecuadas. Para que las soluciones acuosas no alcancen valores de pH muy bajos, la roca de desecho rica en sulfuros suele mezclarse con materiales capaces de neutralizar el ácido, como caliza molida (CaCO₃ + H_2SO_4 = CaSO₄ + CO₂ + H_2O), cal o hidróxidos 1.3 de aluminio. Asimismo, para reducir el proceso de oxidación, las rocas de desecho ricas en sulfuros se suelen cubrir con suelo o con cubiertas sintéticas que impidan la infiltración de aire y agua en el sistema. Por otra parte, 1.4 para evitar que los efluentes ácidos se descarguen en el sistema de drenaje local, dichas aguas pueden ser recolectadas y tratadas químicamente en plantas ubicadas en la misma área de la mina con el objetivo de neutralizar su acidez e inducir la precipitación de los metales en un lodo. Esta medida 1.5 preventiva, sin embargo, genera otro problema, representado por la eliminación de los lodos potencialmente tóxicos.

3.1

3.2

1.6

2.1

2.2

1.1

158

3.2 LOS MINERALES ARCILLOSOS Y SUS INTERACCIONES CON LAS AGUAS NATURALES

Los minerales arcillosos son un grupo muy diverso y abundante de filosilicatos de grano fino que se forman por la meteorización química de las rocas expuestas en la superficie terrestre o en proximidad de ella. Considerando que dichos minerales son los que dominan la fracción más fina del sedimento (sedimento de tamaño "arcilla", < 2 µm), los términos "arcilla" y "minerales arcillosos" se usan a menudo como sinónimos, aunque en realidad la fracción fina del sedimento puede incluir otros minerales, como óxidos e hidróxidos, en menores proporciones.

- Por su tamaño fino y por el hábito foliado que les proporciona una alta relación superficie/volumen, los minerales arcillosos son altamente reactivos y, de hecho, representan las fases reactivas más abundantes en sistemas de baja temperatura, como suelos y sedimentos. Por esta característica, los minerales arcillosos tienen un notable impacto ambiental, pues desempeñan un papel clave en la adsorción, transporte o liberación de metales y otros potenciales contaminantes en las soluciones acuosas naturales y controlan la disponibilidad de nutrientes para las plantas en los suelos.
- 2.1 En este capítulo se describirán las características mineralógicas de los principales grupos de minerales arcillosos y se examinarán los procesos de adsorción e intercambio iónico a través de los cuales las arcillas interactúan con las aguas naturales.

3.2.1 Estructura de los minerales arcillosos

Los minerales arcillosos están conformados por hojas de tetraedros silicio-oxígeno (cada catión Si⁴⁺ está rodeado por 4 iones O²⁻) alternadas a hojas de octaedros (cationes Al³⁺ o Mg²⁺ rodeados por 6 aniones O²⁻ u OH⁻), las cuales se unen entre sí al compartir oxígenos (figura 3.2.1).

3.1

1.1

1.2

1.3



En las hojas tetraédricas, cada tetraedro comparte sus tres oxígenos basales con los tetraedros adyacentes formando un patrón hexagonal, mientras que el cuarto oxígeno es compartido con la hoja octaédrica presente en la misma celda unitaria.

2.1

3.2

Por otra parte, las hojas octaédricas pueden presentar estructuras tipo gibbsita [Al₂(OH)₆] o tipo brucita [Mg₃(OH)₆], dependiendo del catión que ocupa los sitios de coordinación 6. Para garantizar la neutralidad eléctrica, Al³⁺ ocupa solo dos de cada tres sitios disponibles en la hoja octaédrica, por lo que esta adquiere una estructura "dioctaédrica" similar a la del hidróxido de aluminio (gibbsita), mientras que Mg²⁺ ocupa todos los sitios octaédricos disponibles, por lo que la hoja adquiere una estructura "trioctaédrica" similar a la del hidróxido de magnesio (brucita).

Con base en la proporción entre hojas de tetraedros y hojas de octaedros en la celda unitaria, los minerales arcillosos se dividen en <mark>arcillas 1:1</mark> (celda unitaria conformada por una capa de tetraedros de Si y una capa de octaedros de Al o Mg) y arcillas 2:1 (celda unitaria conformada por una hoja de octaedros de Al o Mg colocada entre dos capas de tetraedros de Si). En ambos casos, el espacio entre una celda unitaria y otra se denomina intercapa (figura 3.2.1).

Aunque, por lo general, los sitios tetraédricos están ocupados por el silicio y las hojas octaédricas por magnesio o aluminio, a menudo en los minerales arcillosos ocurren procesos de sustitución del catión Si⁴⁺ por parte de Al³⁺ o sustituciones entre Al³⁺, Mg²⁺ y Fe²⁺ en las hojas octaédricas.
Dichas sustituciones pueden generar un desbalance de cargas por el cual las celdas unitarias de los minerales arcillosos adquieren una carga negativa. El desarrollo de carga negativa en las arcillas suele ser neutralizado mediante la adsorción de cationes, es decir, la adhesión de cationes de la solución a la superficie del mineral, generalmente en correspondencia de la intercapa.

Los procesos de sustitución y adsorción modifican la estructura de los minerales arcillosos, lo cual genera una diversidad de arcillas composicional y mineralógicamente más complejas.

3.2.2 Características mineralógicas de los principales grupos de minerales arcillosos

Arcillas 1:1

En las arcillas 1:1, la celda unitaria está conformada por una hoja de octaedros de Al o Mg enlazada a una hoja de tetraedros de Si. Los ejemplos más sencillos de arcillas 1:1 están representados por la caolinita [Al₂Si₂O₅(OH)₄] en la cual los sitios octaédricos están ocupados por Al³⁺ y por el serpentino [Mg₃Si₂O₅(OH)₄], que presenta hojas trioctaédricas de Mg²⁺ (figura 3.2.2).

3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1



Tanto en la caolinita como en el serpentino, las cargas positivas y negativas de la celda unitaria se balancean, por lo que las celdas se mantienen eléctricamente neutras. Por esta razón, las arcillas 1:1 tienen una capacidad de adsorción muy limitada.

En las arcillas 1:1, las celdas unitarias se enlazan una con otra por medio de puentes de hidrógeno que son bastante fuertes como para generar una estructura muy compacta. La intercapa entre las celdas es entonces muy delgada, por lo que los cationes de la solución no logran incorporarse a ella (figura 3.2.2).

Arcillas 2:1

En las arcillas 2:1, la celda unitaria está conformada por una hoja de octaedros de Al o Mg colocada entre dos capas de tetraedros de Si. Los ejemplos más sencillos de arcillas 2:1 están representados por la pirofilita [Al₂Si₄O₁₀(OH)₂] en la cual los sitios octaédricos están ocupados por Al³⁺, y por el talco [Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂], que presenta hojas trioctaédricas de Mg²⁺ (figura 3.2.3). Tanto en la pirofilita como en el talco, las cargas positivas y negativas de la celda unitaria se balancean, por lo que las celdas se mantienen eléctricamente neutras. En estos minerales, las celdas unitarias son unidas por medio de fuerzas de Van der Waals que generan una intercapa de grosor modesto (figura 3.2.3).

3.2

1.1

1.5

1.6



Cuando en la estructura básica de la pirofilita y del talco ocurren procesos de sustitución catiónica, se generan arcillas 2:1 composicional y mineralógicamente más complejas, como las esmectitas, las illitas o las cloritas.

Grupo de las esmectitas

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

Las esmectitas son arcillas 2:1 en las cuales procesos de sustitución entre Mg²⁺, Fe²⁺ y Al³⁺ en los sitios octaédricos y la sustitución de Si⁴⁺ por parte de Al³⁺ en las hojas tetraédricas generan una carga negativa en la celda unitaria. Para neutralizar dicha carga, las esmectitas adsorben cationes de la solución, los cuales se incorporan a la intercapa (figura 3.2.4). Dependiendo de la composición del sistema acuoso, los cationes adsorbidos pueden estar representados por bases como Na⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺, metales de transición como Ni²⁺, Zn²⁺ y Cu²⁺ o incluso compuestos orgánicos o pesticidas.



la sustitución de Si^{#+} por parte de Al⁹⁺ y las sustituciones entre Mg²⁺, Fe²⁺ y Al⁹⁺ generan una carga negativa en la celda

los enlaces débiles que mantienen unidas las celdas permiten el ingreso de moléculas de H2O en la intercapa, lo que provoca un notable hinchamiento del mineral Dado que la carga negativa que se desarrolla en la celda de las esmectitas solo varía entre –0.3 y –0.5, los cationes adsorbidos para neutralizarla no logran enlazarse de manera efectiva a las celdas, por lo que pueden ser intercambiados fácilmente con otros cationes de la solución. Por esta razón, las esmectitas presentan una buena capacidad de intercambio catiónico con la solución.

Considerando que los cationes adsorbidos en la intercapa no forman enlaces muy fuertes, las fuerzas que mantienen unidas las celdas unitarias son relativamente débiles. Esto permite la penetración de agua en las intercapas, lo cual provoca una hidratación y un notable hinchamiento del mineral (figura 3.2.4). La capacidad de hinchamiento es una característica distintiva de las esmectitas, que de hecho se conocen también como arcillas expansivas.

Por su capacidad de adsorción e intercambio catiónico, así como por su capacidad de hinchamiento, las esmectitas son particularmente importantes para el medioambiente. De hecho, considerando que las esmectitas hidratadas son muy impermeables y tienen un gran potencial para adsorber metales traza y otras sustancias tóxicas, estas arcillas son empleadas comúnmente en vertederos y depósitos de desechos peligrosos en donde fungen como barreras físicas y químicas que obstaculizan la dispersión de los contaminantes.

2.2 Grupo de las illitas (micas de tamaño arcilla)

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

3.1

3.2

En las illitas, la sustitución de un Si⁴⁺ por parte de Al³⁺ produce una carga negativa en la celda unitaria, la cual es balanceada mediante la adsorción de un catión K⁺ de la solución que se incorpora a la intercapa (figura 3.2.5). Dado que el desbalance de carga se produce en la hoja tetraédrica, el catión de potasio forma enlaces bastante fuertes con dicha lámina, por lo que se mantiene estable en la intercapa y no suele ser intercambiado con otros cationes de la solución. Entre los minerales del grupo de las illitas, los principales son la moscovita [KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH)₂] y la biotita [K(Mg,Fe)₃(Si₃Al)O₁₀(OH)₂]: en ambas fórmulas, K representa el elemento

164

adsorbido en la intercapa; los términos $Al_2 y (Mg,Fe)_3 los cationes presentes en las hojas octaédricas, y el término (Si₃Al) los cationes que ocupan los sitios tetraédricos.$



Grupo de las cloritas

En las cloritas, la carga negativa generada por las sustituciones que ocurren en los sitios tetraédricos de la celda 2:1 es compensada por la introducción de una hoja octaédrica cargada positivamente en la intercapa. Por ejemplo, como se ilustra en la figura 3.2.6, la introducción de una hoja [Mg₂Al(OH)₆]¹⁺ en la intercapa de una arcilla con fórmula [Mg₃(Si₃Al)O₁₀(OH)₂]¹⁻ produce una clorita de fórmula (Mg₂Al)Mg₃(Si₃Al)O₁₀(OH)₈ en la cual el término (Mg₂Al) indica los cationes de la hoja octaédrica incorporada a la intercapa, mientras que los términos Mg₃ y (Si₃Al), los cationes presentes en las hojas octaédricas y tetraédricas de la celda 2:1, respectivamente.



2.1

1.6

1.1

ARCILLAS 2:1, grupo de las cloritas la sustitución de Si^{#+} por parte de Al³⁺ clorita: (Mg2AI)Mg3(Si4AI)O10(OH)8 genera una carga negativa en la celda 3.1 [Mg3(Si3AI)010(OH)2 [Mg2AI(OH)6]" la carga negativa de las celdas es compensada 3.2 por la incorporación de una hoja octaédrica cargada positivamente en la intercapa

3.2.3 Procesos de adsorción e intercambio iónico en los minerales arcillosos

La adsorción, es decir, la adhesión de una sustancia en solución a la superficie de un mineral es un proceso químico que ejerce un fuerte control sobre la composición de las aguas subterráneas y superficiales, afecta el movimiento de los contaminantes en medios acuosos y gobierna la disponibilidad de nutrientes en los sistemas naturales y agrícolas.

1.4 Dado que la adsorción es un efecto superficial, dicho proceso es reversible, es decir, los iones adsorbidos por un mineral pueden regresar a formar parte de la solución sin que el mineral tenga que disolverse. De hecho, las reacciones de adsorción-desorción pueden llevarse a cabo con 1.5 relativa facilidad en cuanto ocurran cambios aun pequeños en la concentración de los iones en solución.

1.6 Los iones presentes en una solución acuosa son atraídos hacia la superficie de un mineral por medio de cuatro factores principales.

> El primer factor es la presencia de carga en la superficie de la partícula, pues las superficies cargadas tienden a atraer iones de carga opuesta. Un caso típico son las esmectitas que, por su carga superficial ligeramente negativa, tienen una buena capacidad de intercambiar cationes (figura 3.2.4).

Otro parámetro importante es el tamaño y forma de la partícula sólida: 2.2 considerando que los átomos expuestos en la superficie de un mineral son potenciales sitios de adsorción, cuanto más grande sea la superficie de un mineral respecto a su volumen, mayor será su capacidad de adsorción. Los minerales de grano fino —sobre todo los que exhiben un hábito foliado, como los minerales arcillosos— presentan relaciones superficie/ volumen extremadamente altas, por lo que contienen una proporción 3.1 mucho mayor de potenciales sitios de intercambio iónico respecto a un mismo volumen de minerales de tamaño mayor.

1.2

1.3

1.1

Otro factor que fomenta la adsorción es la presencia de intercapas gruesas que proporcionen sitios adicionales para el intercambio iónico. Como se ha explicado anteriormente, la esmectita presenta intercapas extensas que permiten la adhesión de cationes a las celdas unitarias (figura 3.2.4), mientras que la intercapa delgada que caracteriza la estructura de las arcillas 1:1 obstaculiza la adsorción (figura 3.2.2).

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

3.1

3.2

Aquellos minerales que no desarrollan una carga superficial en relación con procesos de sustitución, como las arcillas 1:1 o los óxidos e hidróxidos presentes en la fracción más fina del sedimento, pueden adquirir cierta capacidad de adsorción en respuesta a **efectos de superficie**, es decir, en relación con el desarrollo de cargas parciales en aquellos átomos que, por encontrarse en los bordes de un cristal, presentan coordinaciones incompletas (figura 3.2.7). En soluciones ácidas, los iones hidrógeno libres tienden a neutralizar las cargas negativas derivadas de las coordinaciones incompletas, por lo que la superficie adquiere una carga parcial positiva y desarrolla una **capacidad de adsorber aniones** (figura 3.2.7).

desarro	llo de cargas parciales en la superficie	
de un	o óxido en relación con la coordinación	
	incompleta de sus átomos externos	

oxígeno metal

r en soluciones ácidas, la superfície del mineral se carga positivamente, por lo que este adquiere la capacidad de intercambiar aniones

en soluciones alcalinas, la superficie del mineral / se carga negativamente, por lo que este adquiere la capacidad de intercambiar cationes

ÍNDICE • REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS • LEGAL En cambio, en soluciones alcalinas, los iones OH⁻ libres tienden a neutralizar las cargas parciales positivas derivadas de las coordinaciones incompletas, por lo que la superficie adquiere una carga parcial negativa y desarrolla una capacidad de intercambio catiónico (figura 3.2.7). El pH en correspondencia del cual una partícula presenta una carga superficial nula en una solución en la que solo iones H⁺ y OH⁻ se adsorben a la superficie del mineral se conoce como punto isoeléctrico (PI). En las soluciones acuosas naturales, que contienen una variedad de iones disueltos, dicho valor de pH se denomina punto de carga cero (PCC). Cuando el pH de una solución es inferior al PI y al PCC de un mineral, este desarrolla una carga positiva y puede adsorber aniones; en cambio, si el pH de la solución es superior al PI y al PCC, la partícula desarrolla una carga negativa y una capacidad de intercambio catiónico. En la tabla 3.2.1 se presentan los valores de PI y PCC de algunos minerales arcillosos, así como de algunos óxidos e hidróxidos. En el rango de

pH típico de las aguas superficiales y subterráneas (pH ~7-8), las arcillas tienden a intercambiar cationes (PI y PCC < 7-8). Por otra parte, los óxidos e hidróxidos de Fe y Al tienden a intercambiar cationes en soluciones ácidas, aniones en soluciones alcalinas, mientras que no desarrollan una fuerte capacidad de intercambio iónico en aguas con pH neutro (PI y PCC ~7-8).

	(ads función de	corción-desorción de metales y otros la adsorción-desorción de H [*] y OH	iones)	
	runcion de l	a austroion activition activity on	4	4
intercambio	MINERAL	COMPOSICIÓN	PI	PCC
catiónico 为	esmectita	Ca _{0.17} (Al, Fe ³⁺) ₂ (Si _{3.66} Al _{0.34})O ₁₀ (OH) ₂	1-3	2-3
adsorción	caolinita	$AI_2Si_2O_5(OH)_4$	4	2-4
limitada 🛸	hematita	Fe203	6-8	4-7
intercambio	goethita	FeOOH	6-7	6-7
aniónico 🛸	gibbsita	AI(OH)3	9	10

3.2

3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

Considerando que los minerales arcillosos representan las partículas sólidas más abundantes en los suelos, y que dichos minerales presentan valores bajos de PI y PCC, se puede deducir que, prácticamente a cualquier valor de pH, los suelos presentan un potencial de intercambio catiónico mucho mayor respecto al potencial de intercambiar aniones. Esto puede tener implicaciones importantes para el ciclo de nutrientes como los nitratos o fosfatos (NO_3^- , PO_4^{3-}), difícilmente retenidos por los suelos, o para la movilización de contaminantes que ocurren en formas aniónicas, como ciertos pesticidas o el arsénico.

3.2.4 Carga superficial, potencial eléctrico y desarrollo de la doble capa eléctrica

La carga que se desarrolla en la superficie de una partícula ejerce una fuerza sobre los iones presentes en la solución y genera un potencial eléctrico que es máximo en correspondencia de la superficie, mientras que disminuye exponencialmente con la distancia (figura 3.2.8). En la zona inmediatamente adyacente a la superficie de la partícula, se registra un exceso de iones de carga opuesta respecto a la carga de la superficie y un déficit de iones con la misma carga. La concentración de iones de carga opuesta disminuye progresivamente con la distancia desde la superficie, mientras que la concentración de iones con carga análoga tiende a aumentar con la distancia hasta que las cargas de aniones y cationes se balancean (figura 3.2.8).



3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

Interacción agua-roca

Como resultado, se desarrolla una doble capa eléctrica alrededor de la superficie del mineral (figura 3.2.9). La capa interna, o capa de Stern, está conformada por iones que se adhieren a la superficie por medio de enlaces parcialmente covalentes (complejos de esfera interna) y iones que se adhieren por medio de fuerzas electrostáticas, reteniendo su capa de solvatación (complejos de esfera externa). En cambio, la capa más externa, denominada capa difusa o capa de Gouy, está conformada por iones disueltos que experimentan cierta atracción electrostática hacia la superficie, aunque conservan cierta libertad de movimiento.



El grosor de la capa difusa varía dependiendo de la fuerza iónica de la 2.2 solución: de hecho, esta tiende a expandirse en soluciones con baja fuerza iónica, mientras que se comprime en soluciones con alta fuerza iónica.

> La relación entre el grosor de la capa difusa y la fuerza iónica de la solución determina el comportamiento de los minerales arcillosos en ambiente acuosos y su tendencia a ser movilizados en suspensión o a sedimentarse. De hecho, en soluciones con baja fuerza iónica, una capa difusa gruesa alrededor de las partículas evita que estas se atraigan electrostáticamente y se coagulen, promoviendo la formación de una

3.2

3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

suspensión coloidal relativamente estable (figura 3.2.10). Por otra parte, en soluciones con alta fuerza iónica, una capa difusa delgada permite un mayor acercamiento de las partículas, las cuales tienden a aglomerarse (proceso denominado "floculación") formando agregados que se depositan con facilidad por el peso adquirido. Este fenómeno explica por qué las partículas de arcilla suspendidas en el agua de un río floculan y se asientan cuando esta se mezcla con el agua de mar en un estuario (figura 3.2.10).



1.1

1.2

1.3

Geoquímica de la Tierra silicatada

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1.1

	Allègre, C., 2008. Isotope geology. Cambridge University Press.
	Andrews, J., Brimblecombe, P., Jickells, T., Liss, P., Reid, B.,
1.3	2004. An introduction to environmental chemistry (2 nd
	edition). Blackwell.
	Chivelet, J., Muñoz-García, M., 2015, Estratigrafía de isótopos
	de oxígeno y la reconstrucción de los cambios climáticos
1.4	del pasado. Enseñanza de las Ciencias de la Tierra 23
	160_170
	Cill D. 2010. Janaous rocks and processes. Miley Plackwall
	Gill, R., 2010. Igneous locks and processes. Whey-blackwell.
1.5	GIII, R., 2015. Chemical Junaameniais of geology and environ-
	mental geoscience (3 rd edition). Wiley-Blackwell.
	Hofmann, A., 2014. Sampling mantle heterogeneity through
16	oceanic basalts: isotopes and trace elements. Ireatise on
1.0	Geochemistry 3 (2 nd edition), 67-101.
	Kawamura, K., Parrenin, F., Lisiecki, L., Uemura, R., Vimeux,
	F., Severinghaus, J., Hutterli, M., Nakazawa, T., Aoki,
	S., Jouzel, J., Raymo, M., Matsumoto, K., Nakata, H.,
	Motoyama, H., Fujita, S., Goto-Azuma, K., Fujii, Y., Wata-
0.1	nabe, O., 2007. Northern hemisphere forcing of climatic
2.1	cycles in Antarctica over the past 360,000 years. Nature
	448, 912-916.
	Landwehr, J., Sharp, W., Coplen, T., Ludwig, K., Winograd,
2.2	I., 2011. The chronology for the δ^{18} O record from Devils
	Hole, Nevada, extended into the mid-Holocene. United
	States Geological Survey Open-File Report 2011-1082.
	Le Bas, M., Le Maitre, R., Streckeisen, A., Zanettin, B., 1986.
	A chemical classification of volcanic rocks based on the
	total alkali-silica diagram. <i>Journal of Petrology</i> 27, 745-750.
3.1	Le Maitre, R., Streckeisen, A., Zanettin, B., Le Bas, M., Bonin.
J. 1	B., Bateman, P., 2002. Igneous rocks: a classification and
	alossary of terms (2 nd edition). Cambridge University
	Press.
3.2	_ 2000.

M	isra, K., 2012. Introduction to geochemistry: principles and
	applications. Wiley-Blackwell.
M	ix, A., Le, J., Shackleton, N., 1995. Benthic foraminiferal
	stable isotope stratigraphy of Site 846: 0-1.8 Ma. Proceed-
	ings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 138, 839-854.
M	ori, L., Gómez-Tuena, A., Becerra-Torres, E., Landa-
	Piedra, L., 2013. Origin of the magmatic varieties of the
	Serdán-Oriental Basin, eastern Trans-Mexican Volcanic
	Belt. American Geophysical Union Fall Meeting 2013,
	abstract V51C-2682.
Pa	llme, H., O'Neill, H., 2003. Cosmochemical estimates of
	mantle composition. Treatise on Geochemistry 2, 1-38.
Rı	idnick, R., Gao, S., 2014. Composition of the continental
	crust. Treatise on Geochemistry 4 (2 nd edition), 1-51.
Ry	ran, P., 2014. Environmental and low temperature geochem-
	istry. Wiley-Blackwell.
Su	ın, S., McDonough, W., 1989. Chemical and isotopic
	systematics of oceanic basalts: implications for mantle
	composition and processes. Geological Society of London
	Special Publications 42, 313-345.
W	hite, W., 2013. Geochemistry. Wiley-Blackwell.
W	hite, W., 2015. Isotope geochemistry. Wiley-Blackwell.
W	hite, W., 2015. Probing the Earth's deep interior through geochemistry. <i>Geochemical Perspectives</i> 4 (2).
W	hite, W., Klein, E., 2014. Composition of the oceanic crust. Treatise on Geochemistry 4 (2 nd edition), 457-496
W	inter, J., 2014. Principles of igneous and metamorphic
	petrology (Z eutiton). Pearson.

ÍNDICE · REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS · LEGAL

3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1

2.2

173



ÍNDICE • REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS • LEGAL

Apuntes de Geoquímica,

se publicó la primera edición electrónica de un ejemplar (20 MB) en formato PDF el 15 de septiembre de 2022, en el repositorio de la Facultad de Ingeniería, UNAM, Ciudad Universitaria, Ciudad de México. C.P. 04510

> El diseño estuvo a cargo de la Unidad de Apoyo Editorial de la Facultad de Ingeniería. La familia tipográfica utilizada fueron Tisa Pro y Exo con sus respectivas variantes.

3.2

3.1

1.1

1.2

1.3

1.4

1.5

1.6

2.1