

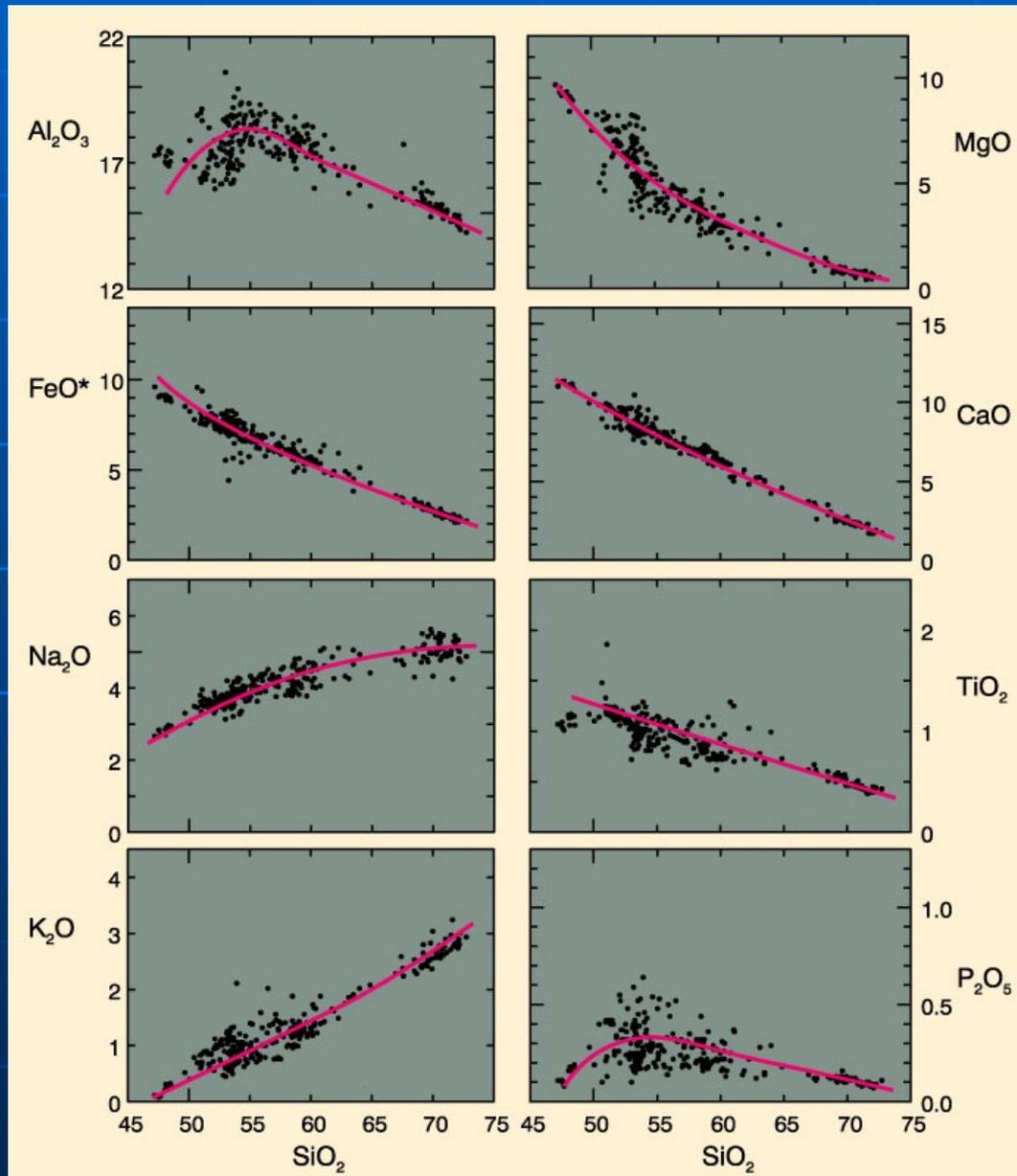
GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TRAZA

*Herramientas para la interpretación
de la historia de rocas Ígneas*

Elementos Mayores ($[X] > 0.1 \text{ wt\%} - 1000 \text{ ppm}$) :

Tradicionalmente son 10 (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K y P), se expresan como óxidos.

1. Clasificación de rocas
2. Construcción de diagramas de variación
3. Métodos comparativos
4. Usados (+ET) en la identificación de ambiente tectónico de formación.



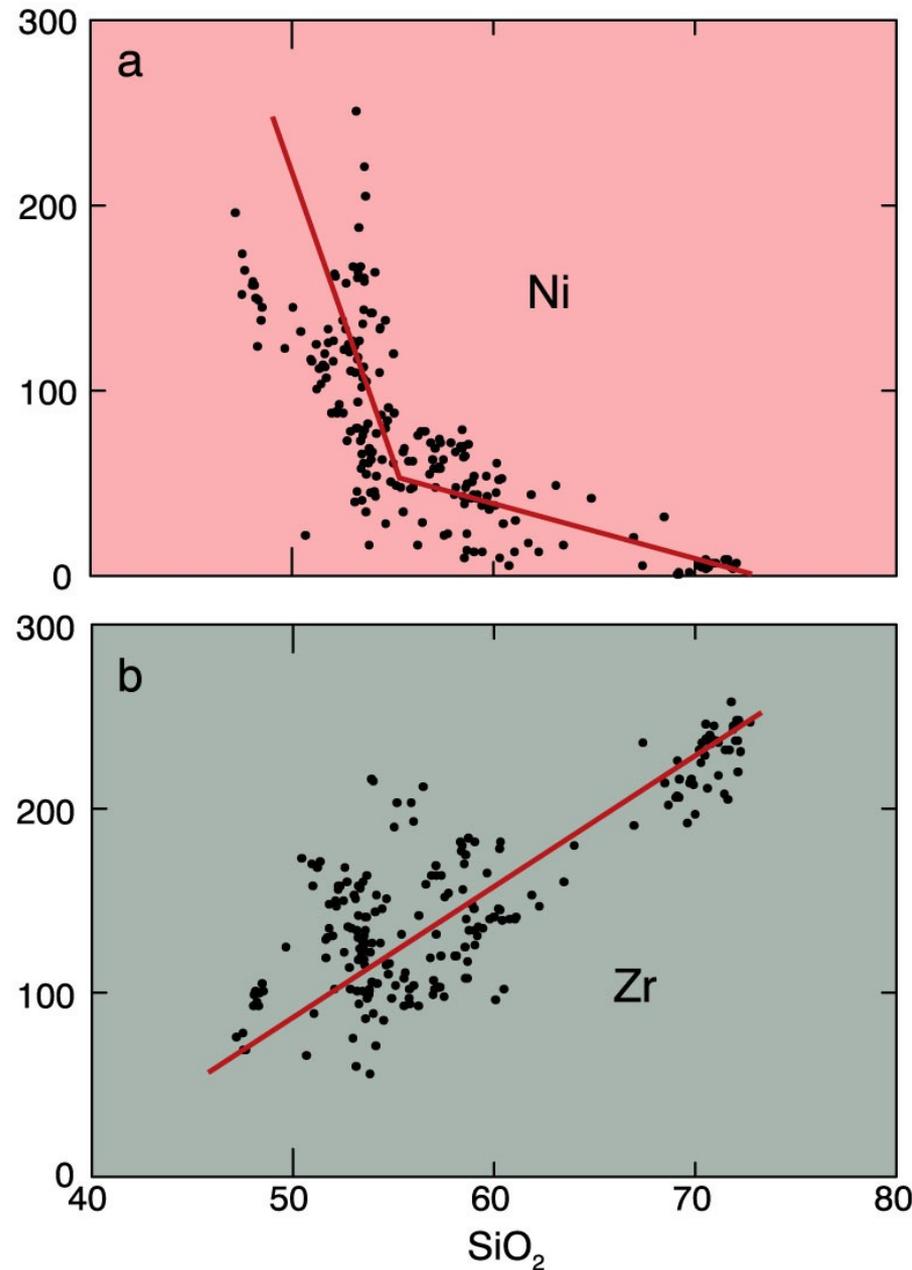
Notar la magnitud de los cambios en la concentración de **elementos mayores** ($< 10^1$)

Ahora notar la magnitud de los cambios en la concentración de **elementos traza** ($>10^3$)

- Muy útiles => Alta sensibilidad en procesos de fraccionamiento

- No determinan la aparición de una fase (K en Bt; K-Feld)

- **Sustituyen a otros elementos** en los cristales



Distribución de los elementos

Reglas de Goldschmidt (simplísticas, pero útiles)

1. Dos iones con la misma valencia y radio debieran intercambiarse fácilmente y entrar en una solución sólida en cantidades iguales a sus proporciones originales
2. Si dos iones tienen distintos radios iónicos y la misma valencia, el más pequeño es preferencialmente incorporado en el sólido más que en el líquido
3. Si dos iones tienen radios iónicos similares pero diferente valencia, el con la carga más alta es preferencialmente incorporado en el sólido más que en el líquido

Fraccionamiento Químico

- Dícese de la distribución inequitativa de un ion entre dos fases competentes (en equilibrio)
- Intercambio en equilibrio de un componente i entre dos fases (sólido y líquido)

$$K_d = \frac{a_i^{\text{sólido}}}{a_i^{\text{líquido}}} = \frac{\gamma_i X_i^{\text{sólido}}}{\gamma_i X_i^{\text{líquido}}} = \frac{C_{\text{Mineral}}}{C_{\text{Fundido}}}$$

K_d = Coeficiente de partición

- elementos **incompatibles** son concentrados en el líquido (fundido)

$$K_d \text{ ó } D \ll 1$$

- elementos **compatibles** son concentrados en el sólido (minerales)

$$K_d \text{ ó } D \gg 1$$

■ Elementos **incompatibles** comúnmente divididos en dos subgrupos:

- **High Field Strength Elements (HFSE):**
Más pequeños (bajo radio iónico), alta carga, inmóviles (**REE, Th, U, Ce, Pb⁴⁺, Ti, Zr-Hf, Nb-Ta**)
- **Low field strength Elements (LFSE) ó Large Ion Lithophile Elements (LILE):**
Baja carga y alto radio iónico, móviles, particularmente cuando está involucrada una fase fluida (**K, Rb, Cs, Ba, Pb²⁺, Sr, Eu²⁺**)

La compatibilidad depende de los minerales y los fundidos involucrados, por lo tanto no son valores exactos (depende de cada sistema)

Qué elementos son incompatibles? Por qué?

Ejm.: PF v/s FX

Table 9-1. Partition Coefficients (Cs/CL) for Some Commonly Used Trace Elements in Basaltic and Andesitic Rocks

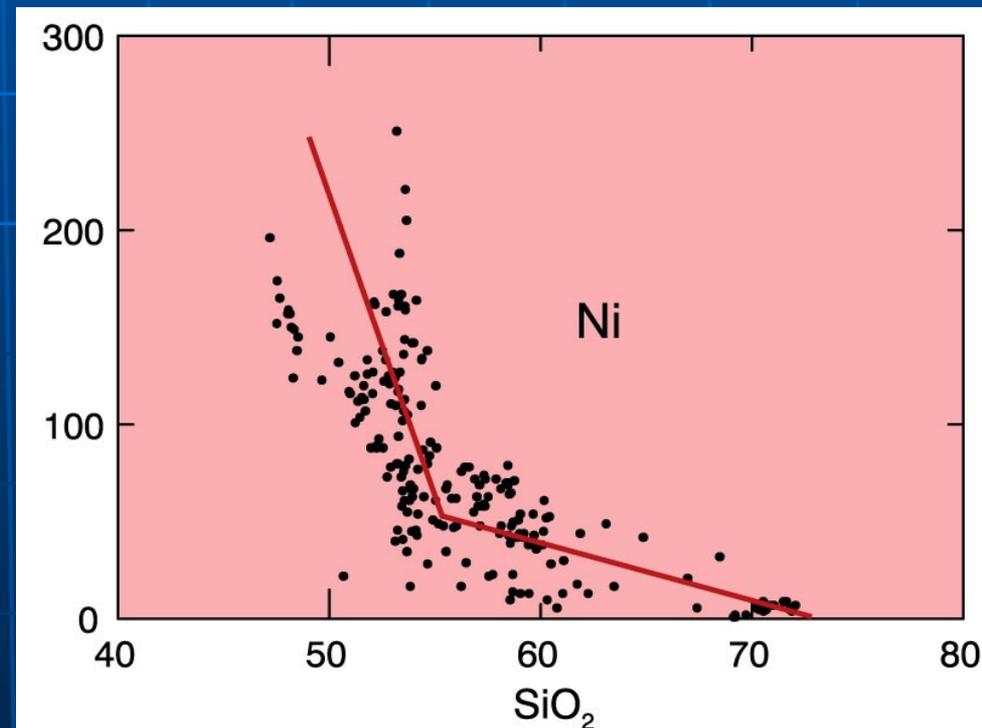
	Olivine	Opx	Cpx	Garnet	Plag	Amph	Magnetite
Rb	0.010	0.022	0.031	0.042	0.071	0.29	
Sr	0.014	0.040	0.060	0.012	1.830	0.46	
Ba	0.010	0.013	0.026	0.023	0.23	0.42	
Ni	14	5	7	0.955	0.01	6.8	29
Cr	0.70	10	34	1.345	0.01	2.00	7.4
La	0.007	0.03	0.056	0.001	0.148	0.544	2
Ce	0.006	0.02	0.092	0.007	0.082	0.843	2
Nd	0.006	0.03	0.230	0.026	0.055	1.340	2
Sm	0.007	0.05	0.445	0.102	0.039	1.804	1
Eu	0.007	0.05	0.474	0.243	0.1/1.5*	1.557	1
Dy	0.013	0.15	0.582	1.940	0.023	2.024	1
Er	0.026	0.23	0.583	4.700	0.020	1.740	1.5
Yb	0.049	0.34	0.542	6.167	0.023	1.642	1.4
Lu	0.045	0.42	0.506	6.950	0.019	1.563	

Data from Rollinson (1993).

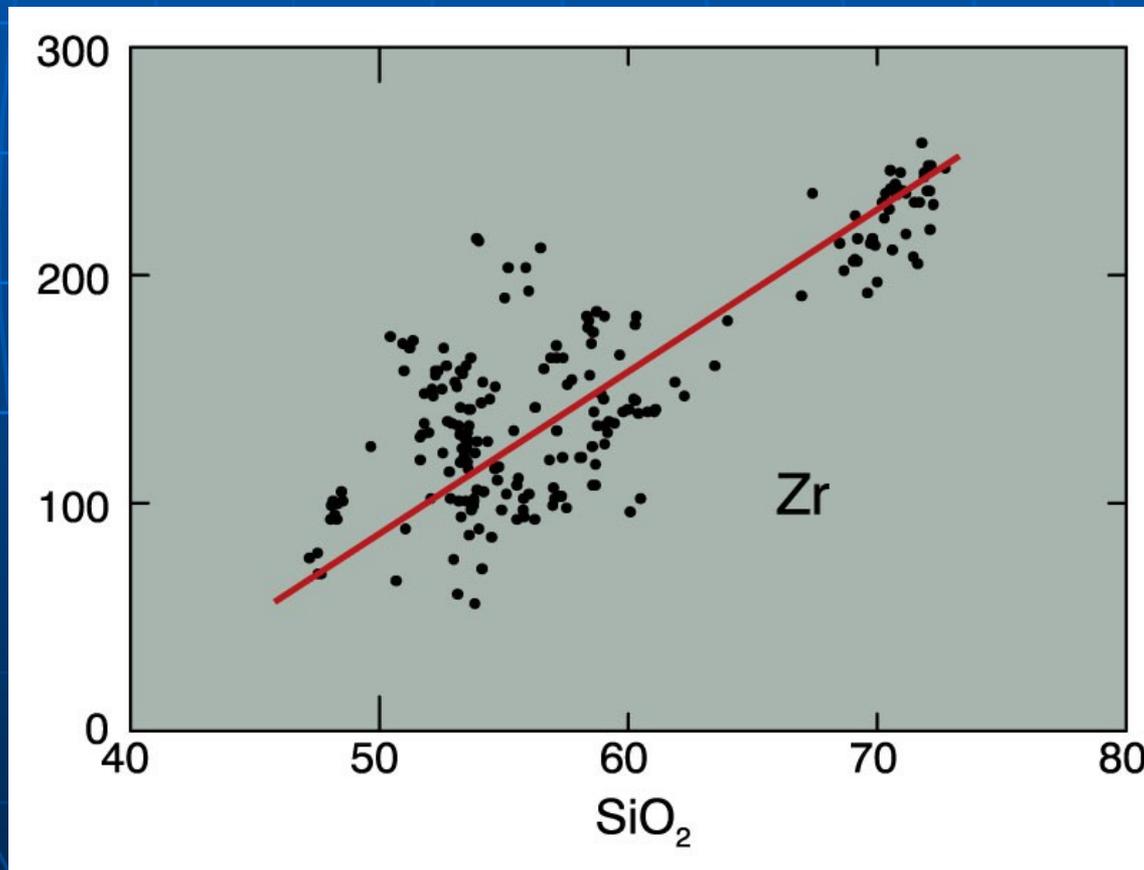
* $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ *Italics* are estimated

COMPORTAMIENTO DE LOS ELEMENTOS (K_d)

- Elementos Traza compatibles (\rightarrow sólido) son fuertemente **fraccionados** en determinados minerales
- $D_{\text{Ni-olivino}}$ en la Tabla = 14



- Elementos Incompatibles → líquido
- Reflejan la proporción de líquido a un estado dado de cristalización o fusión.



Sr y Ba (Elem. Inc.) → comportamiento depende de las fases minerales involucradas.

- **Sr** es excluido desde la mayoría de los minerales comunes excepto **Pg**.
- **Ba** excluido de la misma manera excepto en **Fd-K**.

FX Pg => Ba/Sr ↑
FX Or => Ba/Sr ↓

Table 9-1. Partition Coefficients (C_s/C_L) for Some Commonly Used Trace Elements in Basaltic and Andesitic Rocks

	Olivine	Opx	Cpx	Garnet	Plag	Amph	Magnetite
Rb	0.010	0.022	0.031	0.042	0.071	0.29	
Sr	0.014	0.040	0.060	0.012	1.830	0.46	
Ba	0.010	0.013	0.026	0.023	0.23	0.42	
Ni	14	5	7	0.955	<i>0.01</i>	6.8	29
Cr	0.70	10	34	1.345	<i>0.01</i>	2.00	7.4
La	0.007	<i>0.03</i>	0.056	0.001	0.148	0.544	2
Ce	0.006	0.02	0.092	0.007	0.082	0.843	2
Nd	0.006	0.03	0.230	0.026	0.055	1.340	2
Sm	0.007	0.05	0.445	0.102	0.039	1.804	1
Eu	0.007	0.05	0.474	0.243	0.1/1.5*	1.557	1
Dy	0.013	0.15	0.582	1.940	0.023	2.024	1
Er	0.026	0.23	0.583	4.700	0.020	1.740	1.5
Yb	0.049	0.34	0.542	6.167	0.023	1.642	1.4
Lu	0.045	0.42	0.506	6.950	0.019	1.563	

Data from Rollinson (1993).

* Eu^{3+}/Eu^{2+} *Italics* are estimated

Ejm. Elementos compatibles:

- Ni fuertemente fraccionado → olivino > piroxeno
- Cr y Sc → piroxenos > olivino
- Ni/Cr o Ni/Sc permiten distinguir el efecto de olivino y augita en un fundido parcial o en una serie de rocas generadas por FX.

Table 9-1. Partition Coefficients (C_s/C_L) for Some Commonly Used Trace Elements in Basaltic and Andesitic Rocks

	Olivine	Opx	Cpx	Garnet	Plag	Amph	Magnetite
Rb	0.010	0.022	0.031	0.042	0.071	0.29	
Sr	0.014	0.040	0.060	0.012	1.830	0.46	
Ba	0.010	0.013	0.026	0.023	0.23	0.42	
Ni	14	5	7	0.955	0.01	6.8	29
Cr	0.70	10	34	1.345	0.01	2.00	7.4

Rare Earth Elements (REE)

Similares, e.d.o. +3

$\uparrow N^{\circ} \text{At} \Rightarrow \downarrow \text{R.I.}$

1	1	2											13	14	15	16	17	18
1	H 1.0079																	He 4.0026
2	Li 6.941	Be 9.0122											B 10.811	C 12.011	N 14.007	O 15.999	F 18.998	Ne 20.18
3	Na 22.99	Mg 24.305											Al 26.982	Si 28.086	P 30.974	S 32.066	Cl 35.453	Ar 39.948
4	K 39.098	Ca 40.078	Sc 44.956	Ti 47.88	V 50.941	Cr 51.996	Mn 54.938	Fe 55.847	Co 58.933	Ni 58.693	Cu 63.546	Zn 65.39	Ga 69.723	Ge 72.61	As 74.922	Se 78.96	Br 79.904	Kr 83.8
5	Rb 85.468	Sr 87.62	Y 88.906	Zr 91.224	Nb 92.906	Mo 95.94	Tc (97.91)	Ru 101.07	Rh 102.91	Pd 106.42	Ag 107.87	Cd 112.41	In 114.82	Sn 118.71	Sb 121.76	Te 127.6	I 126.9	Xe 131.29
6	Cs 132.91	Ba 137.33	La 138.91	Hf 178.49	Ta 180.95	W 183.84	Re 186.21	Os 190.23	Ir 192.22	Pt 195.08	Au 196.97	Hg 200.59	Tl 204.38	Pb 207.2	Bi 208.98	Po (209)	At (210)	Rn (222)
7	Fr (223)	Ra (226)	Ac (227)	Rf (261.1)	Db (262.1)	Sg (263.1)	Bh (262.1)	Hs (265.1)	Mt (266.1)	Uun (269)	Uuu (272)	Uub (277)						

Lanthanide Series

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
140.12	140.91	144.24	(144.9)	150.36	151.97	157.25	158.93	162.5	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103

Actinide Series

90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
232.04	231.04	238.03	(237)	(244.1)	(243.1)	(247.1)	(247.1)	(251.1)	(252.1)	(257.1)	(258.1)	(259.1)	

Group Legend

 Alkali Metal	 Actinides
 Alkali Earth	 Lanthanides
 Metal	 Non-metal
 Trans. Met.	 Halogen
 Noble Gas	

Contrastes y similitudes en los Coeficientes de Partición :

Todas las REE son **incompatibles!!**

Table 9-1. Partition Coefficients for some commonly used trace elements in basaltic and andesitic rocks

- **HREE** menos incompatibles, especialmente en el **Gt**
- **Eu²⁺** se concentra en **Pg**

	Olivine	Opx	Cpx	Garnet	Plag	Amph
Rb	0.006	0.02	0.04	0.001	0.1	0.3
Sr	0.01	0.01	0.14	0.001	1.8	0.57
Ba	0.006	0.12	0.07	0.002	0.23	0.31
Ni	14	5	2.6	0.4	0.01	3
Cr	2.1	10	8.4	0.17	10	1.6
La	0.007	<i>0.02</i>	0.08	0.05	0.14	0.27
Ce	0.009	0.02	0.34	0.05	0.14	0.34
Nd	0.009	0.05	0.6	0.07	0.08	0.19
Sm	0.009	0.05	0.9	0.06	0.08	0.91
Eu	0.008	0.05	0.9	0.9	0.1/1.5*	1.01
Tb	<i>0.01</i>	0.05	1	5.6	0.03	1.4
Er	0.013	0.31	1	18	0.08	0.48
Yb	0.014	0.34	0.2	30	0.07	0.97
Lu	0.016	0.11	0.82	35	0.08	0.89

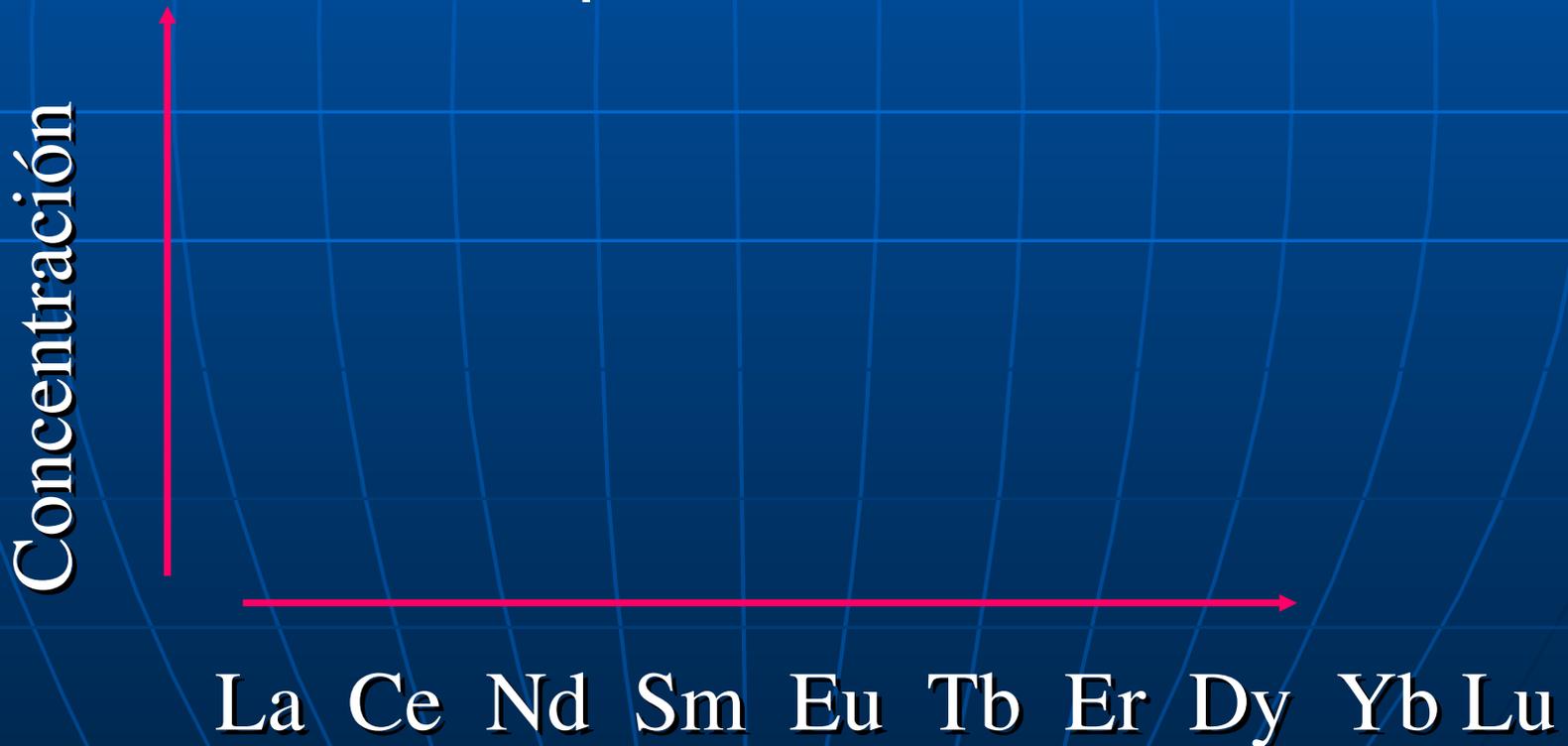
data from Henderson (1982) * Eu³⁺/Eu²⁺

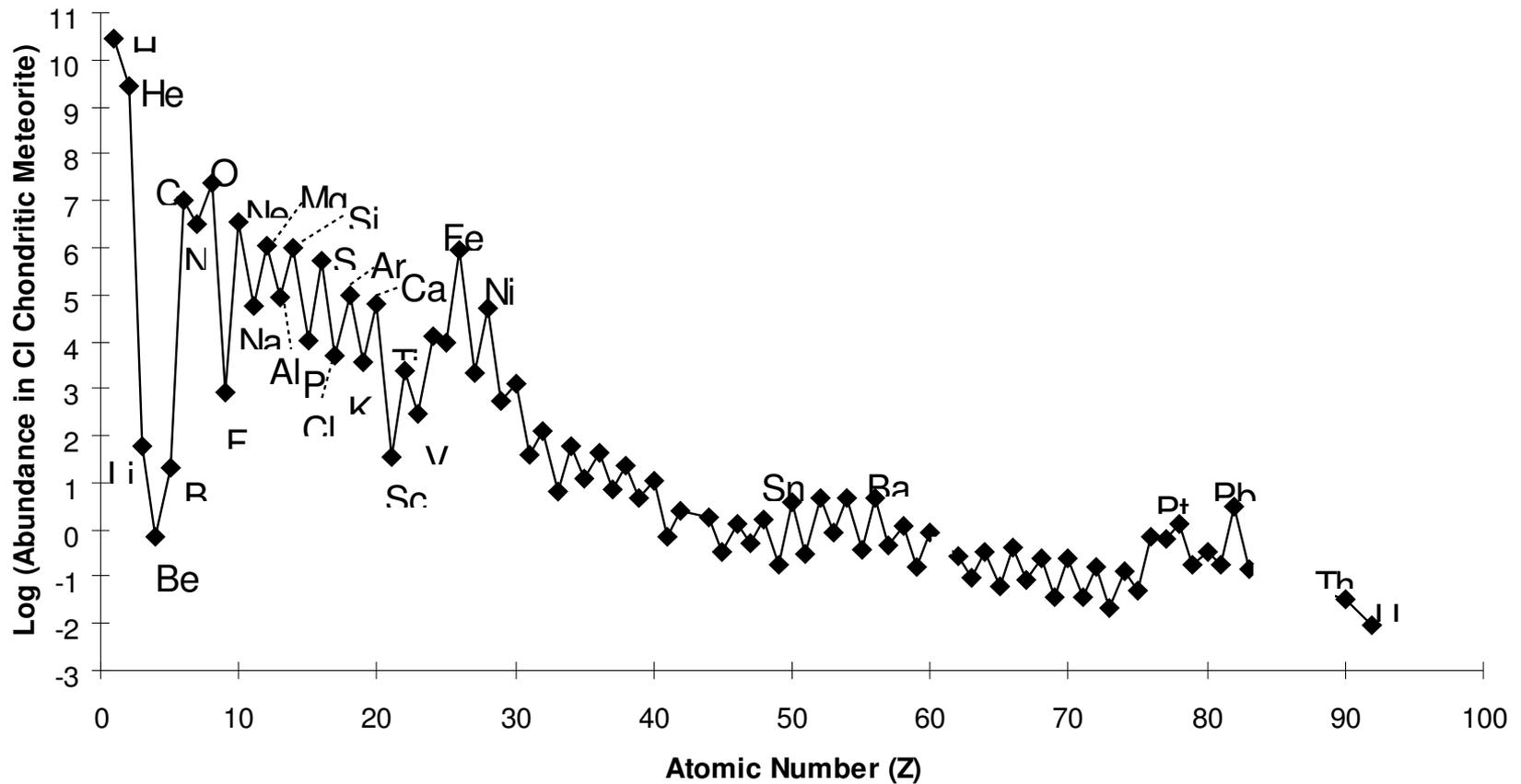
Italics are estimated

Diagramas de REE

Gráficos de concentración (eje-y) v/s número atómico creciente

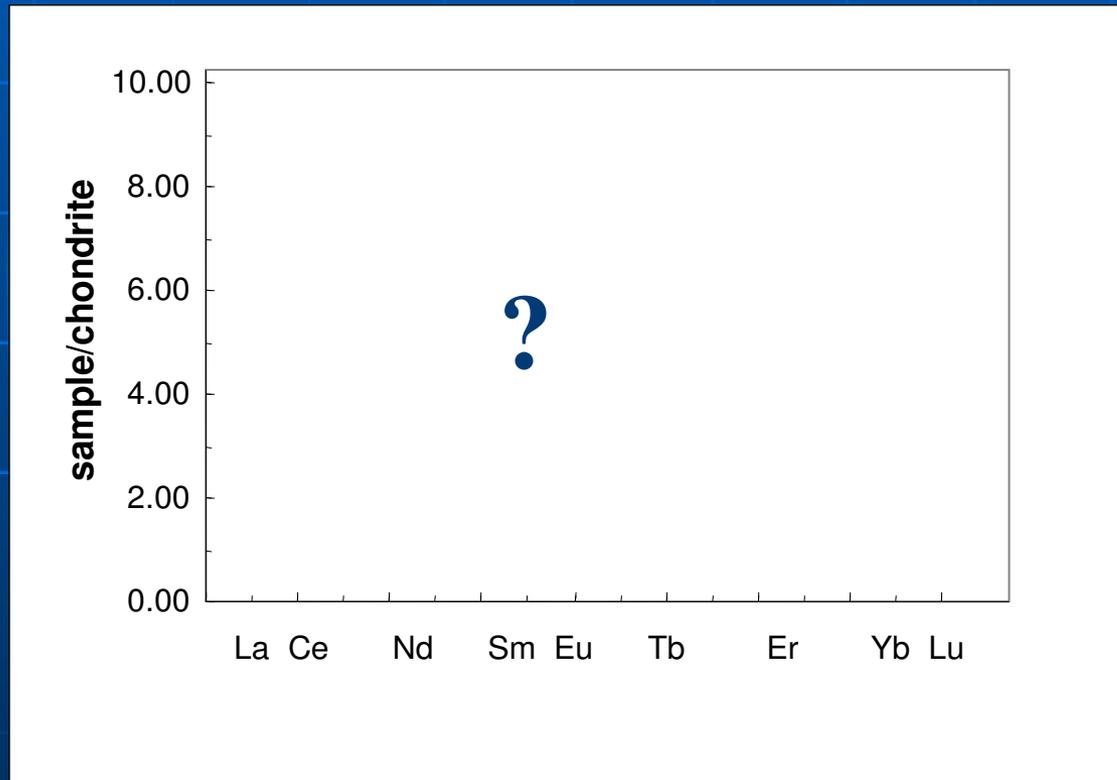
- Grado de compatibilidad aumenta desde la izquierda a la derecha





- Normalizando a un estándar se elimina **Oddo-Harkins effect**, hace la escala y más funcional
 - Estimaciones de las REE del manto primordial
 - Concentraciones de los meteoritos condriticos

¿Cómo se vería un diagrama de REE normalizado al condrito?



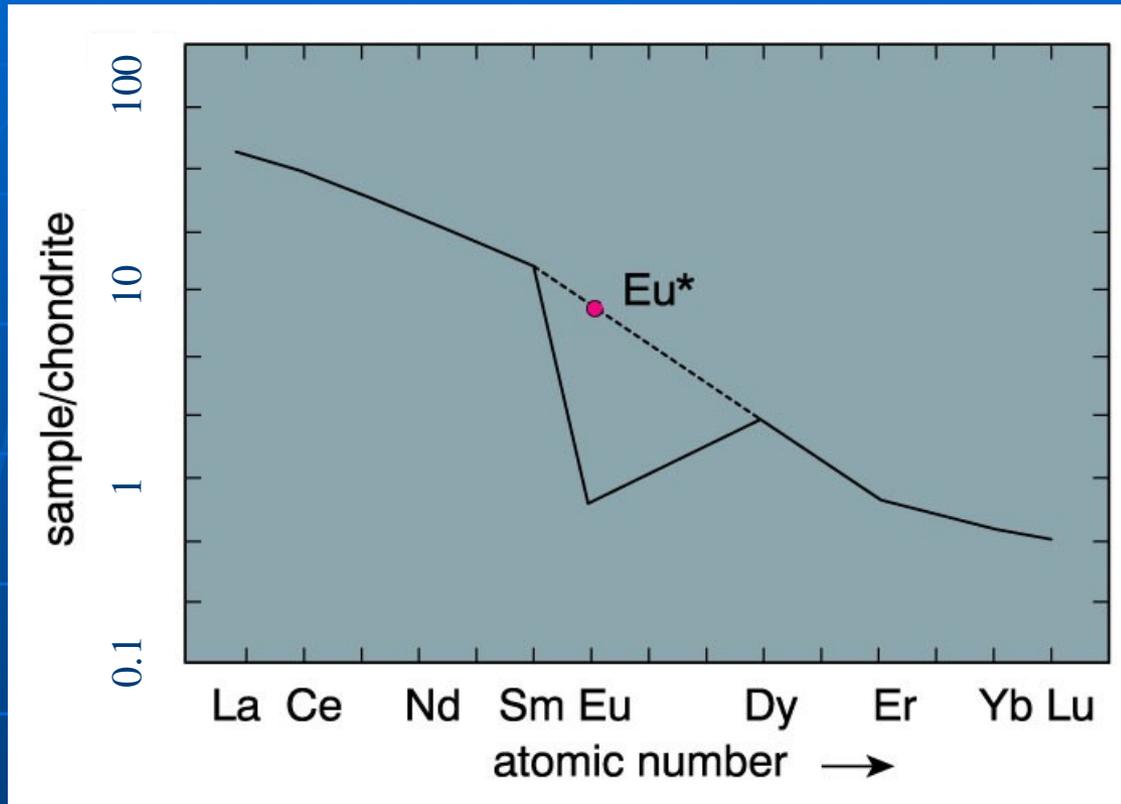


diagrama REE de una lherzolita hipotética con 20 wt% Pg, lo que resulta en una pronunciada anomalía negativa de Eu.

$$Eu^* = (Sm + Gd) / 2$$

$$Anomalía = Eu / Eu^*$$

- Anomalía de europio (Eu/Eu^*) cuando plagioclasa es:
 - Un mineral que cristaliza
 - Un sólido residual en la fuente

Diagramas Multielementales (Araña o “Spider”)

Son una extensión de la técnica de normalización utilizada en las REE hacia un mayor espectro de elementos.

- > *Chondrite/Mantle-normalized spider diagrams* son comúnmente ordenados por aumento (\leftarrow) del grado de incompatibilidad
- > Diferentes estimaciones \rightarrow diferente ordenamiento (poca estandarización!!)

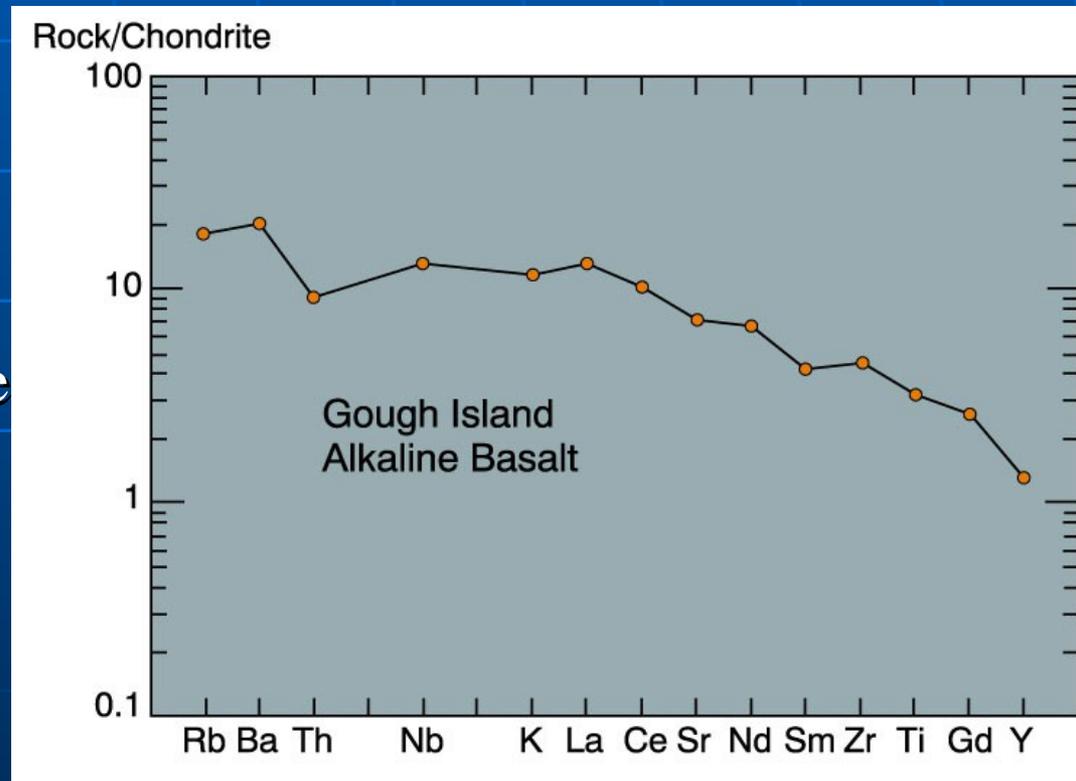
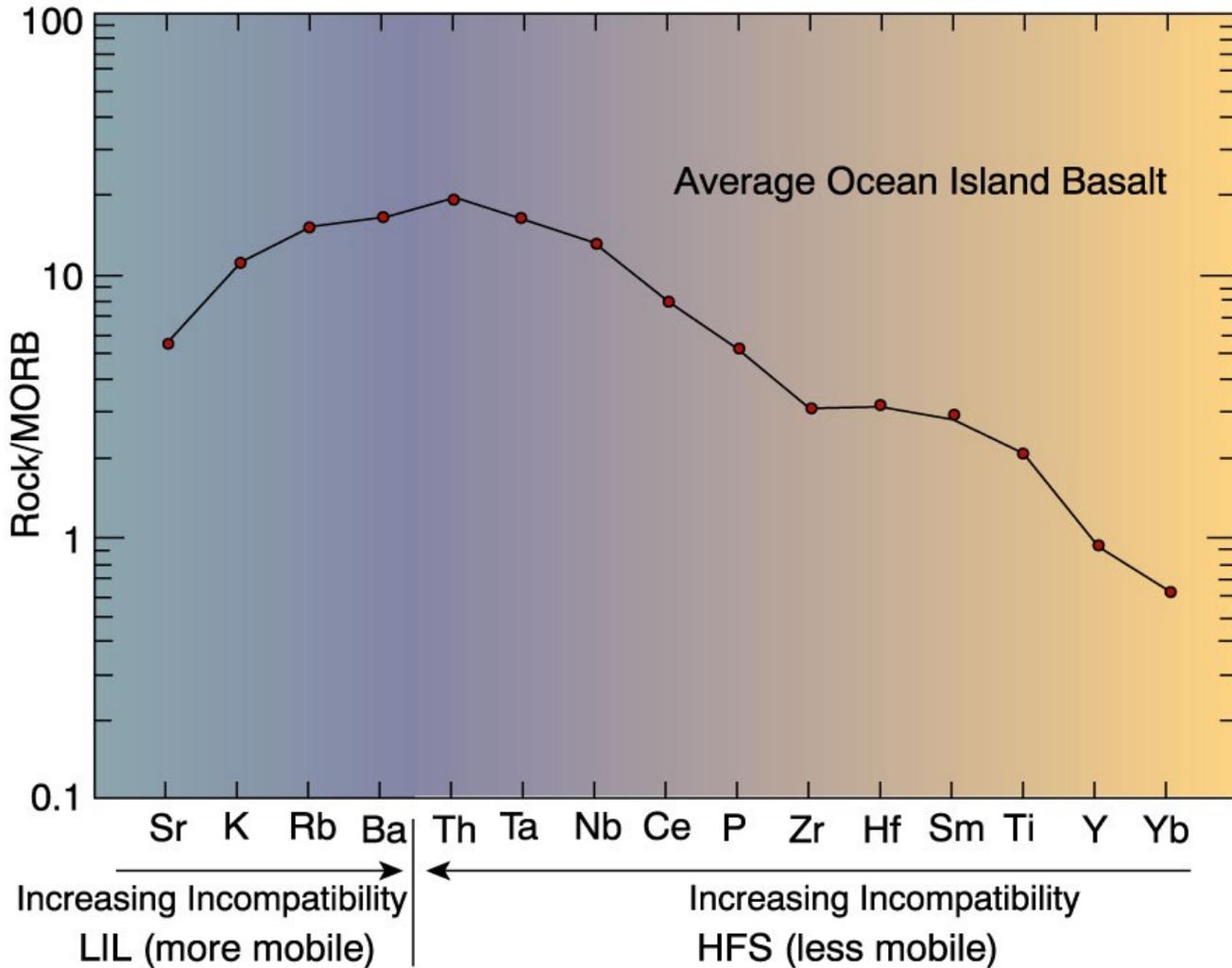


Diagrama Spider normalizado a MORB

(Pearce (1983): Separa LILE y HFSE de acuerdo a su grado de incompatibilidad y a su movilidad en un medio acuoso

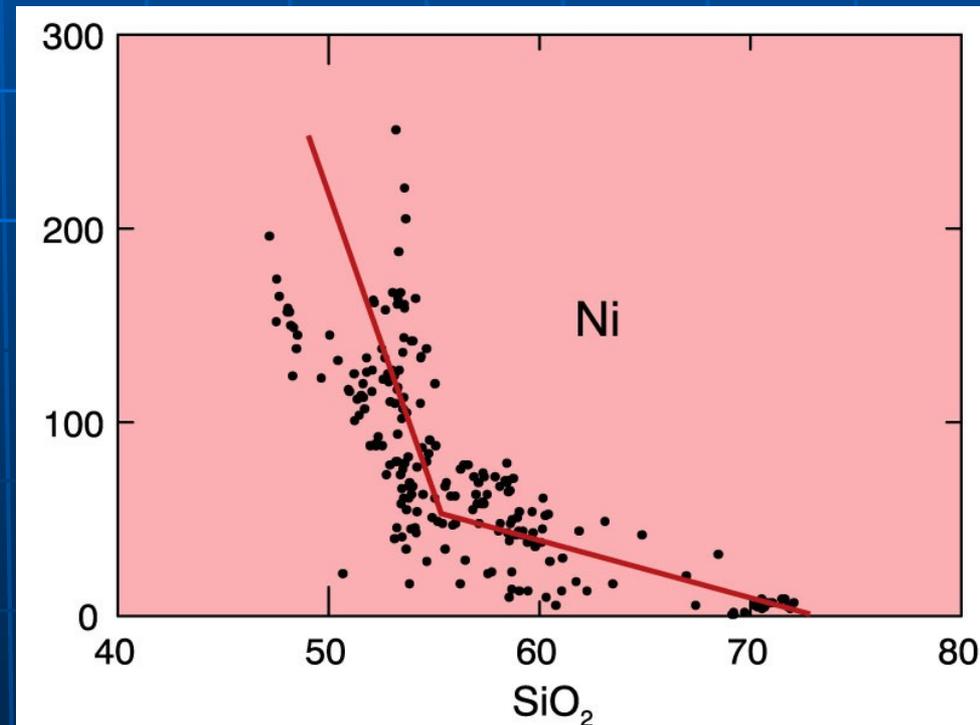


OIB graficado en un mid-ocean ridge basalt (MORB) normalized spider diagram del tipo propuesto por Pearce (1983).

Aplicación de Elementos Traza a Sistemas Igneos

1. Son usados como los elementos mayores en diagramas de variación para describir FX, asimilación, etc. en un set de rocas.
 - ♦ Más sensitivos → grandes variaciones durante los procesos

2. Identificación de la roca fuente o de un mineral particular involucrado ya sea en procesos de fusión parcial o de Cx fraccionada



•Ejm.: $Kd_{HREE-Gt} > 1$ (\rightarrow Gt concentra HREE)

Así, si el Gt está en equilibrio con el fundido parcial (es una fase residual en la fuente) esperaríamos una pendiente (-) fuerte en REE y especialmente en HREE

Table 9-1. Partition Coefficients for some commonly used trace elements in basaltic and andesitic rocks

	Olivine	Opx	Cpx	Garnet	Plag	Amph
Rb	0.006	0.02	0.04	0.001	0.1	0.3
Sr	0.01	0.01	0.14	0.001	1.8	0.57
Ba	0.006	0.12	0.07	0.002	0.23	0.31
Ni	14	5	2.6	0.4	0.01	3
Cr	2.1	10	8.4	0.17	10	1.6
La	0.007	<i>0.02</i>	0.08	0.05	0.14	0.27
Ce	0.009	0.02	0.34	0.05	0.14	0.34
Nd	0.009	0.05	0.6	0.07	0.08	0.19
Sm	0.009	0.05	0.9	0.06	0.08	0.91
Eu	0.008	0.05	0.9	0.9	0.1/1.5*	1.01
Tb	<i>0.01</i>	0.05	1	5.6	0.03	1.4
Er	0.013	0.31	1	18	0.08	0.48
Yb	0.014	0.34	0.2	30	0.07	0.97
Lu	0.016	0.11	0.82	35	0.08	0.89

•Ejm.: Kd_{Eu-Pg}
 Fusión parcial de un manto a poca profundidad (< 40 km) tendrá plagioclasa en el residuo y se generará anomalía de Eu

data from Henderson (1982)

* Eu^{3+}/Eu^{2+}

Italics are estimated

Efecto del Granate y la Plagioclasa en los patrones de HREE

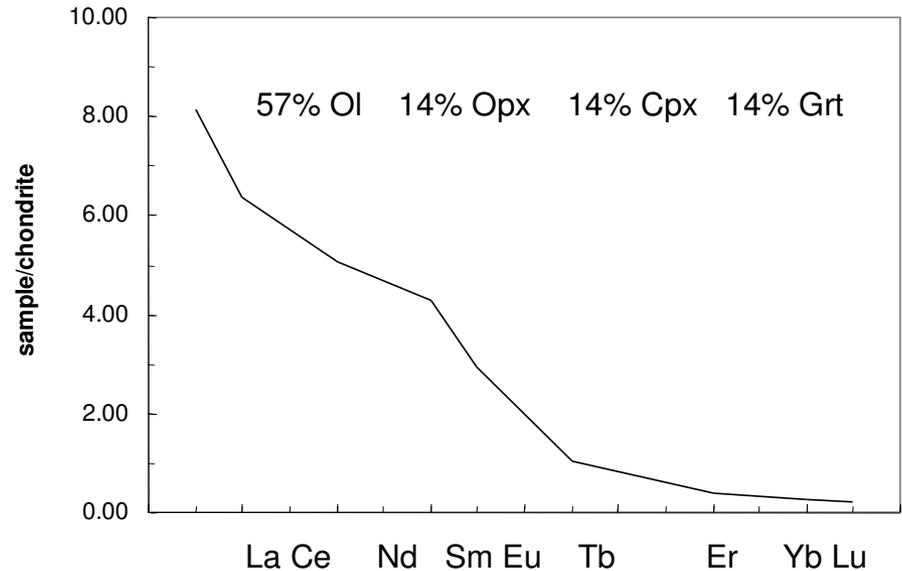
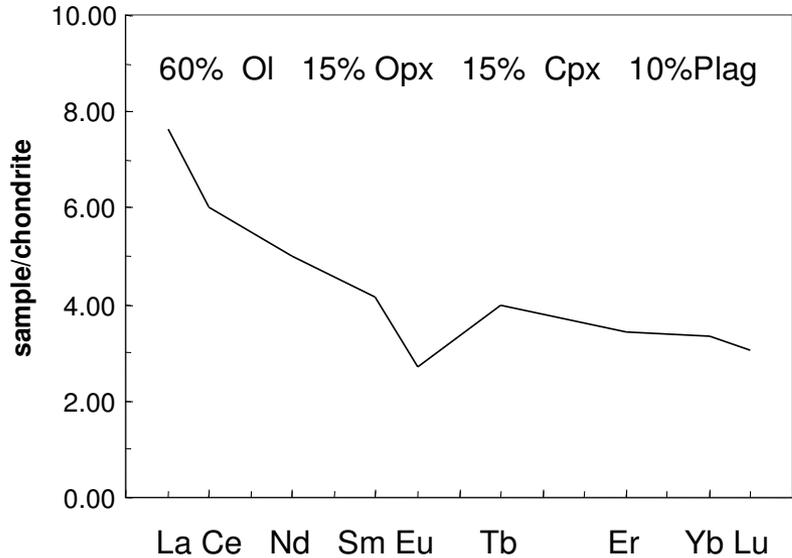
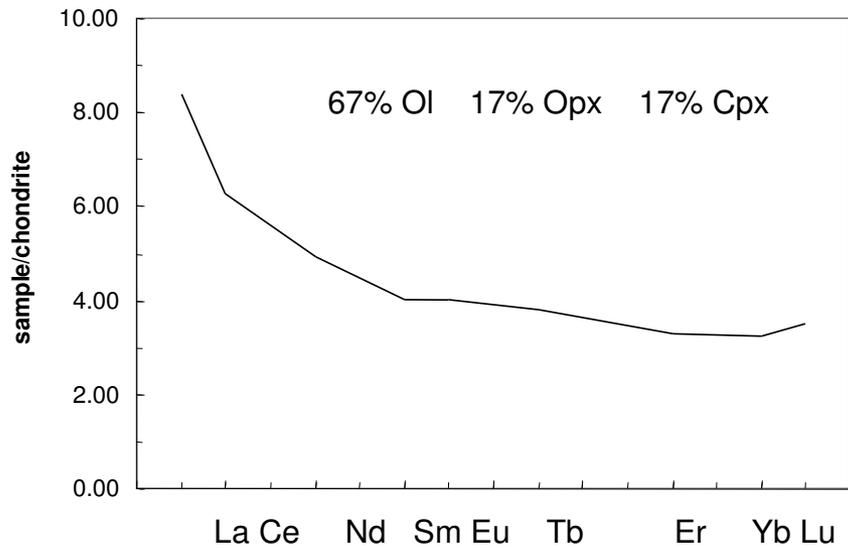


Tabla: Resumen de algunos elementos traza particularmente útiles en petrología Ígnea

Elemento	Uso como indicador petrogenético
Ni, Co, Cr	Elementos altamente incompatibles. Ni (y Co) son concentrados en olivino, y Cr en espinel y clinopiroxeno. Altas concentraciones indican una fuente mantélica.
V, Ti	Ambos altamente fraccionados en Fe-Ti óxidos (ilmenita o titanomagnetita). Si ellos se comportan diferentemente, Probablemente el Ti se fracciona en una fase accesoria, como esfeno o rutilo.
Zr, Hf	Elementos muy incompatibles que no se sustituyen en las fases mayores silicatadas (aunque ellos pueden reemplazar Ti en esfeno o rutilo).
Ba, Rb	Elementos incompatibles que substituyen K en Feld-K, micas, o hornblenda. Rb substituye menos fácilmente en Hb que en Feld-K y en micas, K/Ba permite distinguir estas fases.
Sr	Sustituye al Ca en plagioclasas (pero no en piroxenos), y, en menor cantidad, K en los Feld-K. Se comporta como elemento compatible a baja presión donde plagioclasa se forma temprano, pero como incompatible a mayores presiones, donde la plagioclasa ya no es estable.
REE	Granate acomoda las HREE más que las LREE, y ortopiroxeno y hornblenda en menor proporción. Esfeno y plagioclasa acomodan más las LREE. Eu^{2+} es fuertemente fraccionado por las plagioclasas
Y	Comunmente incompatible (como HREE). Fuertemente particionado en el granate y anfíbola. Esfeno Y apatito también concentran Y, por lo tanto la presencia de ellos como accesorios podría tener un efecto significativo

Green (1980). *Tectonophys.*, **63**, 367-385.

FIN