



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Realización de experimentos de
difusión de argón en minerales para
determinar la temperatura de cierre
del geocronómetro K-Ar**

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniero Geólogo

P R E S E N T A

Adrián Alejandro González Pérez

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Jesús Solé Viñas



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Resumen

La determinación de los valores cinéticos como lo son la energía de activación (E) y el factor de frecuencia (D_0) son de gran importancia para la obtención de la temperatura de cierre (T_c) en minerales y con esto la determinación de la historia térmica de un sitio en particular. Se realizaron experimentos utilizando el método K-Ar donde se determinó la pérdida de argón de un feldespato alcalino a presión atmosférica, sometiendo a la muestra a diferentes temperaturas y tiempos de exposición. Los valores cinéticos obtenidos para el feldespato alcalino fueron: E con un valor de 38.25 kcal/mol, D_0 con 0.00056 cm²/s, y T_c con 312 °C. Dichos valores se encontraron dentro de los parámetros observados en varios experimentos pasados (Ar-Ar y Rb-Sr). Las fórmulas que estiman la pérdida fraccional se reproducen de manera muy precisa a lo largo de todo el experimento.

Índice

1.- Introducción

2.- Antecedentes de la inducción al problema de la temperatura de cierre (T_c) en la geocronología

3.- Teoría de la difusión de los gases nobles en minerales

3.1.- *Introducción*

3.2.- *Proceso de difusión*

3.3.- *Base fenomenológica de la teoría de la difusión*

3.3.1.- *Leyes de Fick*

3.4.- *Métodos de solución para D constante*

3.4.1.- *Ecuación para una geometría plana*

3.4.2.- *Ecuación para geometrías esférica y cilíndrica*

3.5.- *Pérdida episódica de Ar*

3.5.1.- *Cálculo de pérdida fraccional*

3.5.2.- *Mecanismos de difusión y relación de Arrhenius*

3.5.2.1.- *Importancia y limitantes de la relación de Arrhenius*

4.- Termocronología por el método de K/Ar

4.1.- *Introducción*

4.2.- *El concepto de Temperatura de cierre (T_c)*

4.3.- *Soluciones para D dependiente de T*

4.3.1.- *Ecuaciones de acoplamiento de pérdida fraccional con la relación de Arrhenius*

4.4.- *Enfriamiento monótono*

4.4.1.- Temperatura de cierre para un volumen de difusión

4.5.- Importancia de la T_c en la geocronología

4.6.- Limitantes y restricciones para la T_c

5.- Descripción de las muestras

5.1.- Introducción

5.2.- Utilización de diferentes geometrías de difusión en muestras

5.3.- Criterio experimental

5.4.-Estudios previos de laboratorio para la difusión de argón en feldespato potásico

5.5.- Descripción de muestra

6.- Metodología

6.1.- Introducción

6.2.- Descripción del método por pérdida fraccional (f)

6.3.- Protocolo de trabajo

6.3.1.- Preparación de la muestra

6.3.1.1.- Preparación mecánica de rocas

6.3.1.2.- Separación de minerales

6.3.2.- Tratamiento para análisis

6.4.- Descripción de instrumentos

6.4.1.- Horno

6.4.2.- Microbalanza

6.4.3.- Espectrómetro de masas

7.- Resultados

7.1.- Experiencias de ensayos

7.2.- Explorando las ecuaciones

7.3.- Determinando la cantidad de muestra a utilizar para el análisis

7.4.- Tratamiento de datos obtenidos del espectrómetro

7.5.- Obtención de "r" de forma indirecta

7.6.- Obtención de "r" de forma directa

7.7.- Datos de medición, gráficas de relación de Arrhenius y Temperaturas de cierre

8.- Discusión

8.1.- Dispersión de datos

8.2.- Comparación de datos experimentales con bibliografía

8.3.- Criterio para discriminar valores

9.- Experimentos futuros

10.- Conclusiones

11.- Bibliografía

1.- Introducción

Cuando se quiere obtener la edad absoluta de una roca o mineral, se recurre a la teoría del decaimiento radiactivo, en la cual se hace una medición del isótopo radiactivo respecto al isótopo radiogénico de la muestra en observación. Mientras mayor edad tenga la muestra, mayor será la acumulación del isótopo radiogénico. La presencia de altas temperaturas en las zonas donde se encuentra la roca en estudio promueve la difusión del isótopo radiogénico acumulado, provocando variaciones en los resultados obtenidos.

Se describe el fenómeno de la difusión como un desplazamiento aleatorio de las partículas de cierto sistema que se están movilizand o reacomodando dentro de la red cristalina. Cuando la difusión es intensa, la red cristalina perderá gran parte de las partículas (isótopos radiogénicos, entre otros) que se estén movilizand o y estas saldrán del sistema. Inicialmente, las temperaturas son lo suficientemente altas para que el isótopo radiogénico escape tan pronto como es formado (que tenga difusión), y posteriormente llegue a temperaturas bajas, donde la difusión es insignificante y la retención de los isótopos radiogénicos en el mineral se puede considerar casi total. A esta pérdida de isótopos en el sistema se le conoce como pérdida fraccional (f) y principalmente está en función de la temperatura del sistema (T), el radio (r) del cuerpo geométrico que se acopla mejor a la red cristalina (esférico, laminar, cilíndrico, etc.), y el tiempo (t) de exposición del sistema a determinadas condiciones.

Existen expresiones que nos permiten calcular la distribución de los isótopos que se están difundiendo. En los casos donde directamente no se puede precisar la distribución, pero si se puede obtener un aproximado numérico de la pérdida o ganancia que tuvo la muestra, se utiliza la relación adimensional Dt/r^2 . Estas ecuaciones que utilizan la relación Dt/r^2 varían respecto a las geometrías mencionadas anteriormente y dependiendo de los valores que tome dicha relación, determinarán la pérdida o ganancia que tuvo el objeto de estudio. D es el coeficiente de difusión y está en función de la temperatura.

La temperatura de cierre (T_c) es la temperatura a la que un mineral ya no intercambia partículas o isótopos con su alrededor. Por tal motivo se convierte en umbral térmico en donde marca el final de un proceso físico (la cristalización o enfriamiento de un mineral). Disponer de la temperatura de cierre como dato, en geocronología y termocronología es de gran ayuda, pues se puede utilizar para hacer correlaciones en

donde se asigna a cierta edad de un sistema, una temperatura determinada; es decir, la temperatura que presentaba el sistema en dicho momento de su historia. De igual forma, deducir la temperatura de cierre de un mineral en específico permite conocer la temperatura en la que el “reloj” empieza a hacer el conteo del tiempo (las partículas ya no tienen difusión), o es “reseteado” (y vuelve a tener difusión). Esto, evidentemente ayuda a acotar las edades y de esta forma también los métodos que se pueden utilizar dependiendo de la composición mineralógica y los eventos geológicos que tuvo un sistema.

Dodson en 1973 llegó a una expresión para calcular la T_c cuando la difusión se genera a causa de variaciones en la temperatura:

$$T_c = E/[R \ln (A \tau D_0/r^2)]$$

R es la constante de los gases, E la energía de activación, τ es una constante del tiempo con la cual el coeficiente de difusión (D) disminuye, r es el radio de difusión, A es una constante numérica que depende de la geometría y de la constante de decaimiento del isótopo padre. La constante del tiempo τ está relacionada a la tasa de enfriamiento con la siguiente expresión:

$$\tau = R/(E dT^1/dt) = RT^2/(E dT/dt)$$

La primera ecuación principalmente se obtiene del desarrollo de la relación de Arrhenius (ecuación que en capítulos posteriores se describirá plenamente).

El objetivo principal de este trabajo consiste en determinar la pérdida de argón de un feldespató alcalino a presión atmosférica, sometiendo a la muestra a diferentes temperaturas y tiempos de exposición. En otras palabras, se buscará determinar sus coeficientes de difusión E y D_0 (ecuación de Arrhenius) para obtener su temperatura de cierre. Por otra parte se pretende que el autor del presente trabajo se familiarice y se instruya con las técnicas básicas de determinación experimental de la temperatura de cierre (T_c) de un mineral para su uso en geocronología.

La razón por la que se ha elegido este método para la experimentación primeramente es porque se cuenta con todo el material e instrumentos necesarios para poder realizar dichas pruebas. Otro motivo es porque dicho método es de fácil tratamiento en el aspecto técnico y de laboratorio. El geocronómetro K-Ar tiene una ventaja respecto a

otros geocronómetros, y esta es que cuando el isótopo padre decae, el isótopo radiogénico es un gas noble (Ar), el cual se volatiliza al incrementar la temperatura del sistema y de esta forma se produce difusión en la muestra de manera controlada. Si se pueden controlar variables tales como el tiempo y la temperatura, es posible obtener la temperatura de cierre del sistema. La desventaja de otros métodos como Rb-Sr o Sm-Nd es que estos al tener isótopos radiogénicos metálicos, dichos isótopos siempre permanecerán dentro de la muestra aun cuando se le modifique la temperatura y demás variables. Para esos métodos la técnica empleada en el laboratorio es más compleja.

Para el completo desarrollo y total entendimiento del trabajo que se realizará, es necesario abordar varios temas y ahondar en cada uno de ellos. En los primeros capítulos se hablará de la teoría de la difusión en estado sólido (ecuaciones de Fick) y su mecánica con los gases nobles. Se describirá la ecuación de Arrhenius y su importancia en la geología (dependencia de T). Se explicará por qué es importante determinar las constantes D_0 y E para aplicarlo en la ecuación de Arrhenius y así poder determinar D, que se empleará en las ecuaciones de difusión (Fick). Por último se hablará de la solución aproximada de Dodson al problema de la temperatura de cierre. En capítulos posteriores se describirá la metodología que se llevó a cabo para la determinación de la difusión en sólidos. Se explicará cómo se utiliza la metodología de pérdida fraccional "f" a diferentes temperaturas, y se describirán los instrumentos utilizados para esta técnica. Se hablará de la descripción de las muestras que se utilizarán en los experimentos (tipo de mineral, localidad, edad, morfología, tamaño) y posteriormente se presentarán los resultados de los análisis. En etapas finales del texto se hará la discusión de los resultados, donde se interpretarán y compararán con otros datos publicados en la bibliografía. Finalmente se hablará de los futuros experimentos que se pueden realizar en esta área y cómo pudieran mejorarse dichos experimentos.

2.- Antecedentes de la inducción del problema de la temperatura de cierre (T_c) en la geocronología

Durante los últimos años del siglo XIX se descubrió la radiación del uranio, y con esto, el fenómeno de la radiactividad. A partir de este descubrimiento, se postula que la desintegración radiactiva es la transformación de partículas inestables en otras más estables que tienen conexión entre sí por medio de series radiactivas naturales. En el transcurso de los siguientes años, se proponen los tipos de radiación que existen, los fenómenos radioquímicos, el modelo atómico que hasta ahora conocemos como más acertado, la construcción del primer espectrómetro de masas, la descripción de nuevas partículas subatómicas, entre otras aportaciones. A principios del siglo XX y hasta su primer mitad, nombres como Becquerel, Rutherford, Soddy, Curie, Einstein, Bohr, Aston, Marsden, Chadwick, entre muchos otros, fueron los protagonistas de los métodos radiactivos, de la aplicación de la radiactividad y del entendimiento de este fenómeno.

En el año de 1965, la Dra. Emilie Jäger (de la Universidad de Berna, Suiza) realiza estudios geocronológicos en los Alpes Centrales. Haciendo uso de los métodos isotópicos ya disponibles en ese momento, Jäger obtiene edades absolutas de algunas micas en esa región (biotitas y moscovitas) con los métodos de K/Ar y Rb/Sr. Al hacer un muestreo en diferentes puntos de la región y obtener sus edades absolutas, Jäger encontró cambios sistemáticos en la edad de estas muestras. Haciendo una conjunción de la roca analizada con las edades obtenidas, y creando una correlación de dicha información con las isógradas que presenta el metamorfismo de la orogenia Alpina, se llega a la conclusión que, a mayor grado de metamorfismo, la edad que presentará el sistema estudiado será menor (Jäger et al., 1967; Sydney et al., 1969). Lo postulado por Jäger nos indica que la temperatura que se genera en el metamorfismo (u otro evento térmico) altera de alguna forma la edad que en un principio tenían las rocas; no sólo el decaimiento radiactivo determinará la edad que estamos registrando en una roca, hay otro factor en la ecuación, la temperatura. Aun cuando la idea de que la difusión térmica es el único punto clave de la “temperatura de cierre” ya no sea estrictamente válida, la visión original del problema sostenida por la Dra. Jäger es la contribución teórica más importante que se ha hecho a la geocronología hasta la actualidad (Curso Geoquímica Isotópica, 2015).

3.- Teoría de la difusión de los gases nobles en minerales

3.1.- Introducción

Aunque en un principio la difusión es uno de los mecanismos de transporte natural más simples, el entendimiento detallado de este fenómeno es solamente aproximado. Los experimentos y la teoría han resuelto el comportamiento de los átomos en cristales puros pero la descripción es generalmente compleja. A pesar de no disponer del total conocimiento del mecanismo de difusión, la simple apreciación del fenómeno nos brinda una herramienta poderosa para poder lidiar con una gran variedad de problemas en el ámbito petrológico y geoquímico.

Para obtener información de las rocas del interior de la corteza terrestre se han utilizado monitores que manejan como datos el cambio de facies metamórficas. Dichos cambios de facies tienen sus cimientos en el principio de Le Châtelier (1884). Así, se asume que el sistema alcanza un estado de mínima energía por la mezcla de componentes químicos presentes en el sistema. Esto hace que los monitores registren dichas condiciones como un estado de equilibrio termodinámico y químico.

La obtención de la última información dinámica concerniente a los eventos a escala geológica, nos puede ayudar a reconstruir los procesos físicos que forman parte de la historia de un sistema. Como ejemplo, los petrólogos utilizan como dato el grado en el cual se ha alcanzado el equilibrio y mediante este pueden deducir el nivel de enfriamiento de un yacimiento de manera cuantitativa (Spear, 1993). Los geocronólogos reconocen que la mayoría de las edades de los minerales constituyentes de rocas que están a profundidad en la corteza sirven como termómetros cinéticos, esto es lo mismo que decir, que la edad aparente registrada en los minerales corresponde a la temperatura en la cual el cristal en donde se aloja el isótopo hijo deja de perder dichos isótopos por una variación en los mecanismos. Esa variación se interpreta como el límite de la difusión intracristalina en el sistema objeto de estudio.

A continuación se describirá de forma general el proceso de difusión, su naturaleza y su base fenomenológica respecto a su teoría y su justificación matemática. Para este capítulo (al igual que el capítulo 4) gran parte de la información ofrecida se obtuvo de los trabajos de Ian McDougall y T. Mark Harrison (1999), "Geochronology and

Thermochronology by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Method”, Crank (1975), “The Mathematics of Diffusion” y Dodson (1979) “Theory of the Cooling Ages“. Otros autores aparecen citados explícitamente.

3.2.- El proceso de difusión

De forma básica, la conducción de calor y/o partículas (difusión) se describe como, el movimiento molecular aleatorio que transfiere energía cinética entre los átomos, los cuales tienden a equilibrar la energía térmica dentro de un volumen finito. Como el movimiento es aleatorio, la energía de difusión o las partículas tenderán a moverse de regiones de alta concentración a regiones de baja concentración. Esto sucede así porque la porción de partículas (o energía) que están difundándose se mueven a otras regiones y al encontrarse inicialmente en una zona de alta concentración, para un tiempo n , se espera que esa zona haya tenido una pérdida neta de partículas o calor, y las zonas que en un principio carecían de calor/partículas tengan una ganancia de las mismas.

Una forma sencilla de entender este proceso es imaginándose un hotel con vista en planta, donde todos los cuartos están juntos y todas sus paredes tienen puertas que comunican a otros cuartos (Fig. 3.1-a). Inicialmente todos los cuartos están ocupados, pero en el momento en el que se acerca la hora de salida, cada ocupante debe elegir una puerta aleatoriamente para irse. Para los huéspedes que se encuentren en los cuartos exteriores del complejo, tienen una en cuatro posibilidades (dos de cuatro para los de las esquinas) de salir del área del hotel. Aunque no exista una dirección en particular, a un tiempo posterior al movimiento aleatorio se puede percibir que los cuartos limítrofes están vacíos, y que aun hay concentración en los cuartos centrales. Eventualmente, el hotel dejará de tener patrones de movimiento definidos (Fig. 3.1-b). A pesar de que la fuerza motriz de la red de difusión es un gradiente de concentración, el proceso de difusión por si mismo puede desarrollarse a una tasa que sea independiente a la magnitud del potencial químico. Esto último tiene relación con la reactividad que existe dentro de la red cristalina, es decir, que se desplazan los átomos o partículas para compensar o equilibrar el sistema; compensación o equilibrio energético (cinético), químico, etc. Pero en ciertos casos donde las partículas que están en difusión son partículas inertes (gases nobles), estas no tienen que compensarse químicamente.

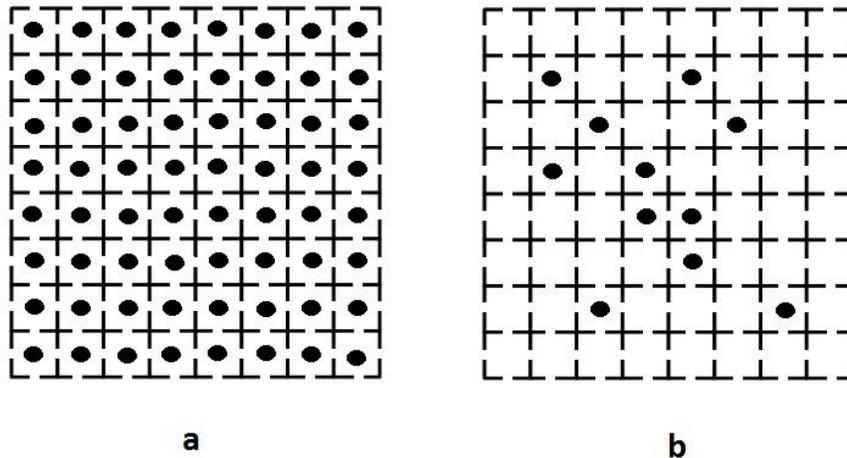


Fig. 3.1 Representación de la difusión en una red cristalina

En los temas posteriores, la mayoría de las ecuaciones que se exhibirán no serán desarrolladas pero se hará referencia a su procedencia, por si el lector desea consultar el procedimiento mediante el cual se obtienen dichas ecuaciones. En el presente trabajo se profundizará en las ecuaciones que se crean convenientes.

3.3.- Base fenomenológica de la teoría de la difusión

La transferencia de calor en sólidos ocurre por difusión (o conducción) de energía como resultado del movimiento molecular aleatorio. El paralelismo entre calor y difusión de masa fue reconocido por Adolf Fick en 1855, quien brindó una base teórica para la difusión molecular adaptando la ley de Fourier de “conducción de calor” al flujo de masa. La ley de Fourier se basa en la hipótesis de que la razón de transferencia de energía por unidad de área es proporcional al gradiente térmico:

$$\frac{q}{A_x} = F = -k \frac{\partial T}{\partial x} \text{ (ec. 3.1)}$$

Donde q es la razón de transferencia de calor. A_x es el área en sección transversal. F es el flujo de calor a través de la superficie unitaria. K es la constante de proporcionalidad llamada conductividad térmica. T es la temperatura y x es el espacio. En la Fig 3.2 se presenta una relación de un estado estacionario (en equilibrio) en la cual la

temperatura cae de T_1 a T_2 y esto sucede en un grosor x que transporta un flujo de calor F . Esta expresión también es válida para distribución de temperaturas no uniformes, representadas con la línea punteada. La presencia de “curvas” en el perfil de temperatura implica para la constante k la existencia de valles y/o crestas en el calor percibido. La ecuación 3.1 es fundamental para poder calcular el flujo de calor a través de la superficie de la tierra, o si es reordenada, podemos utilizarla para obtener valores de la conductividad térmica de las rocas de manera experimental.

En la Fig. 3.2 se puede observar un estado estacionario unidimensional de flujo de calor, dicho flujo en cualquier punto a lo largo de x es proporcional al gradiente de temperatura. Las líneas punteadas representan los perfiles térmicos dentro del sólido, en casos donde haya fuentes de calor (línea convexa) y pérdida del mismo (línea cóncava).

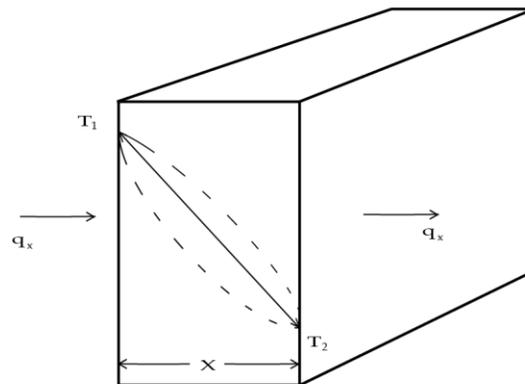


Fig.3.2 Representación de la ley de Fourier. (McDougall, et al, 1999)

El problema general de la transferencia de calor conductiva en un estado no estacionario dentro de un sólido, incluye la predicción de la temperatura dentro de una región del sólido de interés como función del espacio coordinado y del tiempo, es decir, las variables (x,y,z,t) . Para derivar una ecuación que pueda ser resuelta por una distribución de temperatura $T(x,y,z,t)$, aplicamos la ley de la conservación de energía a un volumen diferencial finito:

$$E_{\text{Entrada}} + E_{\text{Generada}} = E_{\text{Salida}} + E_{\text{Almacenada}} \text{ (ec. 3.2)}$$

Donde E es la energía térmica que entra, sale, se produce y que es almacenada en un volumen definido $dx dy dz$.

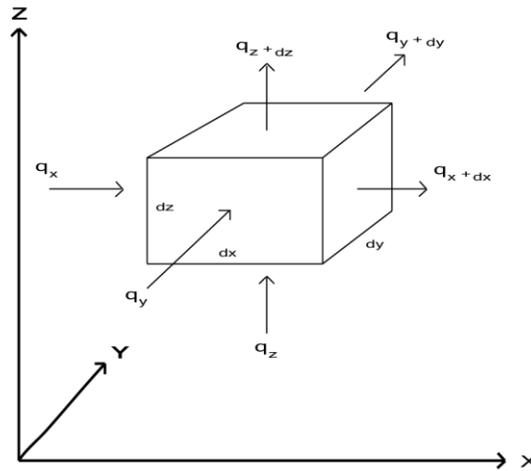


Fig. 3.3 Representación de la conservación de energía en un volumen unitario. (McDougall, et al, 1999)

La Figura 3.3 muestra un volumen unitario en tres dimensiones donde se alberga energía, donde por ejemplo, q_x es el calor que entra al volumen unitario a lo largo de x , y q_{x+dx} es el calor que sale de la región infinitesimal a lo largo de x . Entonces:

$$E_{Entrada} = q_x + q_y + q_z \text{ (ec. 3.3)}$$

$$E_{Salida} = (q_{x+dx}) + (q_{y+dy}) + (q_{z+dz}) \text{ (ec. 3.4)}$$

$$E_{Generada} = Q dx dy dz \text{ (ec. 3.5)}$$

Donde Q es la producción de calor por unidad de volumen (por ejemplo, decaimiento radiactivo, calor latente, calor por deformación), y la razón de cambio de la energía almacenada está dada por:

$$E_{Almacenada} = \rho \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right) dx dy dz \text{ (ec.3.6)}$$

Donde ρ es la densidad y U es la energía interna. Haciendo uso de las ecuaciones 3.4, 3.5 y 3.6, y sustituyéndolas dentro de la ecuación 3.3, y desarrollando con series de Taylor (Apéndice 5.A.1, McDougall et al., 1999) se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{Q}{K} = \frac{1}{\kappa} \frac{\partial T}{\partial t} \text{ (ec. 3.7)}$$

Donde $\kappa = K / (C_p \rho)$. Recordando que, K es la constante de proporcionalidad de la conductividad térmica, C_p es la capacidad calorífica, y κ es la difusividad térmica. Se debe mencionar que las unidades de κ serán de longitud²/tiempo. La ec. 3.7 es una ecuación diferencial parcial de segundo orden, que cuando se tiene un límite específico y condiciones iniciales, se puede obtener una solución que tiene a la temperatura como función de un cuerpo tridimensional (sus 3 ejes), al igual que el tiempo como función de esta.

La primera ley de Fick es una variación de la ecuación 3.1, reemplazando temperatura (T) por concentración (C), y conductividad térmica (k) por el coeficiente de difusión (D). El signo menos indica que el calor o el flujo de masa está en la dirección de la temperatura o concentración decreciente, esto es, que disminuye el gradiente.

En las ecuaciones anteriores (ec.3.2 – ec.3.6) se muestra el desarrollo de la ley de Fourier (difusión de calor) hasta llegar a una expresión (ec. 3.7) en donde se disipa el calor en un medio tridimensional en un lapso determinado de tiempo. Ahora se pretende seguir la misma dinámica con las ecuaciones de Fick, y llegar a la segunda expresión de este.

3.3.1.- Leyes de Fick

Como se mencionó anteriormente la primera ley de Fick es una variante de la ecuación de Fourier y tiene la forma:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \text{ (ec. 3.8)}$$

Donde F es la tasa de transferencia por unidad de área de la sección, C es la concentración de la sustancia en difusión, x es el espacio en estudio que es perpendicular a la sección, y D es el coeficiente de difusión. Reiterando, el signo negativo en la ec. 3.8 está presente porque la difusión ocurre en dirección opuesta al incremento de la concentración. Se debe enfatizar que esta ecuación que se acaba de presentar, es en

general consistente sólo para medios isotrópicos, en donde la estructura y propiedades de difusión en cualquier punto son las mismas para cualquier dirección.

La ecuación diferencial fundamental de la difusión en un medio isotrópico (segunda ley de Fick) deriva de la primera ley de este mismo. Según Crank, 1975, el desarrollo matemático para obtener la segunda ley de Fick, es el que se describe a continuación:

Se considera un volumen con una forma de un paralelepípedo cuyos lados son paralelos a los ejes coordenados y tienen una longitud de $2dx$, $2dy$, $2dz$. Se toma como centro del elemento el punto $P(x,y,z)$, donde la concentración de sustancia en difusión será C . $ABCD$ y $A'B'C'D'$ son las caras perpendiculares de los ejes de x en la figura 3.4. Entonces la tasa a la que la sustancia atraviesa la cara $ABCD$ en el plano $x-dx$ está dado por:

$$4dydz \left(F_x - \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right) \text{ (ec. 3.9)}$$

Donde F_x es la tasa de transferencia por unidad de área del plano correspondiente a través de P . Se debe observar que en la ec.3.9, el segmento $4dydz$ describe el área perpendicular por dónde deben transitar las partículas en difusión. El término entre paréntesis representa el cambio de la tasa de transferencia durante una distancia dx , que estará circulando en el eje x . De forma similar, la tasa de pérdida de la sustancia por difusión a través de la cara $A'B'C'D'$ está dado por:

$$4dydz \left(F_x + \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right) \text{ (ec. 3.10)}$$

Restando las dos expresiones anteriores se puede acotar el volumen que se está estudiando, y así obtener la contribución total de estas dos caras para el incremento de la difusión de la sustancia en dicho volumen, y así obtener:

$$-8 dx dy dz \frac{\partial F_x}{\partial x} \text{ (ec. 3.11)}$$

Y para las demás caras de los otros ejes se tiene algo similar:

$$-8 dx dy dz \frac{\partial F_y}{\partial y} \text{ (ec. 3.12) y } -8 dx dy dz \frac{\partial F_z}{\partial z} \text{ (ec. 3.13)}$$

La tasa en la cual la cantidad de sustancia en difusión incrementa está dada por:

$$\delta dx dy dz \frac{\partial C}{\partial t} \text{ (ec.3.14)}$$

Donde $\delta dx dy dz$ representa el volumen total del cuerpo en estudio, y la razón representa la variación de la concentración del volumen a través del tiempo.

Igualando la ec. 3.14 con la suma de las ecuaciones 3.11, 3.12 y 3.13, y despejando ciertas variables, obtenemos la siguiente expresión:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} = 0 \text{ (ec. 3.15)}$$

Si el coeficiente de difusión (D) es constante, entonces F_x , F_y , F_z se pueden sustituir en la primera ecuación de Fick (ec. 3.8). Como resultado se obtiene la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \text{ (ec. 3.16)}$$

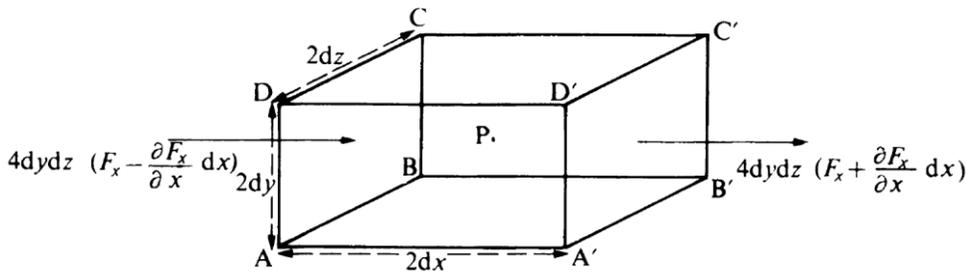


Fig. 3.4 Volumen para el estudio de la difusión (Crank, 1975)

3.4.- Métodos de solución para D constante

Según Crank (1975), la solución general de la ecuación de difusión (segunda ley de Fick) se puede obtener variando las condiciones iniciales y de frontera del sistema, asumiendo que el coeficiente de difusión es constante. Crank(1975), propone una forma de obtener estas soluciones mediante una serie de funciones de error o integrales relacionadas, que es el caso más adecuado para una evaluación numérica a tiempos cortos, por ejemplo, en un estado temprano de difusión. Otra solución es la forma de

series trigonométricas las cuales convergen de mejor manera para periodos grandes de tiempo. Cuando la difusión se da en una geometría cilíndrica las series trigonométricas son remplazadas por las funciones de la series de Bessel.

Según Crank (1975), principalmente hay tres métodos que se utilizan para resolver la ecuación, estos son: el método de reflexión y superposición, el método de separación de variables y por último el método de la transformada de Laplace. Los primeros dos ilustran el significado físico de los dos tipos estándar de soluciones. El tercero, que emplea la transformada de Laplace, es esencialmente un método con operadores, por el cual los otros dos tipos de soluciones también pueden ser obtenidas. Este último es el más poderoso de los tres métodos, cuando el problema es complicado es cuando se recomienda utilizar este método.

En el presente trabajo se seguirán los métodos por separación de variables para llegar a la solución, y se centrará la atención en tres geometrías: cuerpos laminares (o planares), geometría esférica y la cilíndrica.

Al ser métodos complejos, y por los alcances que tiene este trabajo, no se describirán los demás métodos. En los trabajos de conducción de calor de Carslaw et al., (1959) y Crank (1975), se puede encontrar una discusión matemática adecuada sobre estas ecuaciones.

3.4.1.- Ecuación para una geometría plana

En una dimensión (x), la segunda ley de Fick tiene la forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{ec. 3.17})$$

Muchos problemas geológicos de interés pueden ser resueltos con esta ecuación, como el flujo de calor a través de una capa muy fina de la litosfera o la difusión de argón en estructuras laminares. Esta geometría de flujo lineal entre los límites del sólido que está conformado por 2 planos paralelos generalmente es referida como planar o “losa infinita”.

La solución para la ecuación anterior en un caso de difusión con una sustancia uniformemente distribuida de concentración C_0 dentro de un espacio laminar de $2r$ de

grosor y sus límites se mantienen con una concentración cero, está dada por la siguiente expresión:

$$C = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} e^{-\frac{D(2n+1)^2\pi^2 t}{4r^2}} \cos \frac{(2n+1)\pi R}{2r} \quad (\text{ec. 3.18})$$

Donde R es la posición dentro de los planos laminares. Esta ecuación describe como la concentración inicial en una sustancia uniformemente distribuida varía en función de la distancia desde los límites de difusión (Fig. 3.5a y 3.5b), (Crank, 1975).

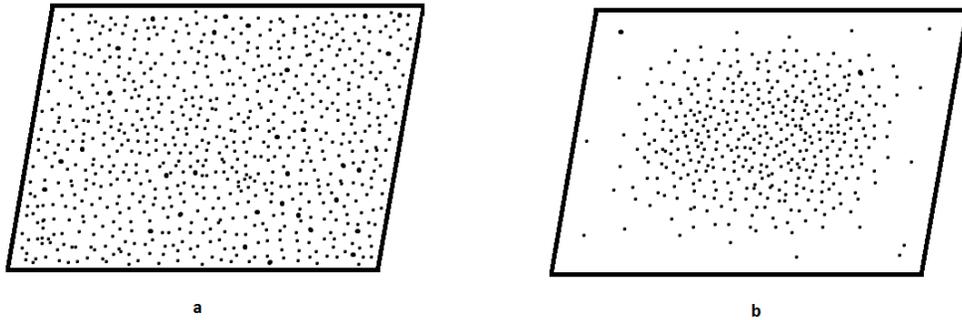


Fig. 3.5 Representación de difusión en una geometría plana, a) en un estado inicial b) en un estado posterior

3.4.2.- Ecuación para geometrías esférica y cilíndrica

Para trabajar con estas dos geometrías, es preferible hacerle una transformación de coordenadas a la ec. 3.16 (segunda ley de Fick). Esta se puede modificar para describir el flujo radial en una esfera y en un cilindro circular infinito. Las distribuciones de concentración resultantes para una **esfera** de radio r con una concentración inicial C_0 que se da en una reserva infinita de concentración cero (Crank, 1975), está dada por:

$$C = \frac{C_0 2r}{\pi R} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi R}{r} e^{-\frac{n^2\pi^2 Dt}{r^2}} \quad (\text{ec. 3.19})$$

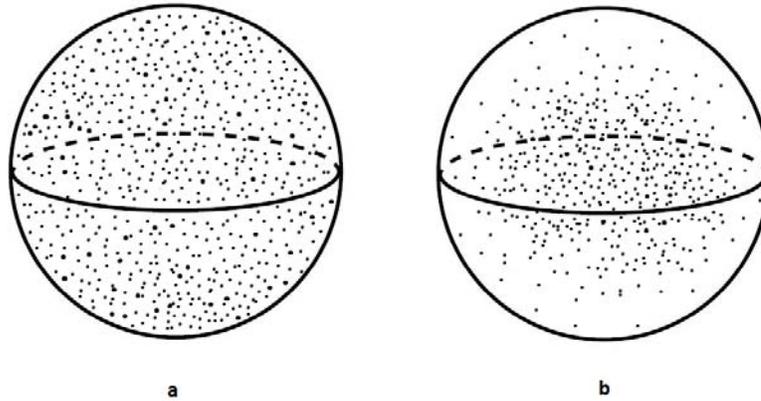


Fig. 3.6 Representación de difusión en una geometría esférica, a) en un estado inicial b) en un estado posterior

La expresión equivalente para el caso del **cilindro** de radio r es (Crank, 1975):

$$C = \frac{C_0 2}{r} \sum_{n=0}^{\infty} e^{\frac{(-\alpha_n^2 D t) J_0(R \alpha_n)}{\alpha_n J_1(r \alpha_n)}} \quad (\text{ec. 3.20})$$

Donde $J_0(x)$ es la función de Bessel de la primera clase de orden cero, $J_1(x)$ es la función de Bessel de primer orden, y α_n es la raíz de $J_0(r \alpha_n) = 0$.

Anteriormente se habían mencionado las series de Bessel, pero no se ahondó mucho en su naturaleza. Básicamente son soluciones canónicas $y(x)$ de una ecuación diferencial propuesta por Bessel (la cual no será descrita aquí). Las funciones de Bessel se denominan también funciones cilíndricas, porque son solución de las ecuaciones de Laplace y de Helmholtz en coordenadas cilíndricas. Dichas funciones son utilizadas cuando es más conveniente hacer un cambio de variable y trabajar con coordenadas cilíndricas en lugar de cartesianas. (Abramowitz & Stegun, 1965).

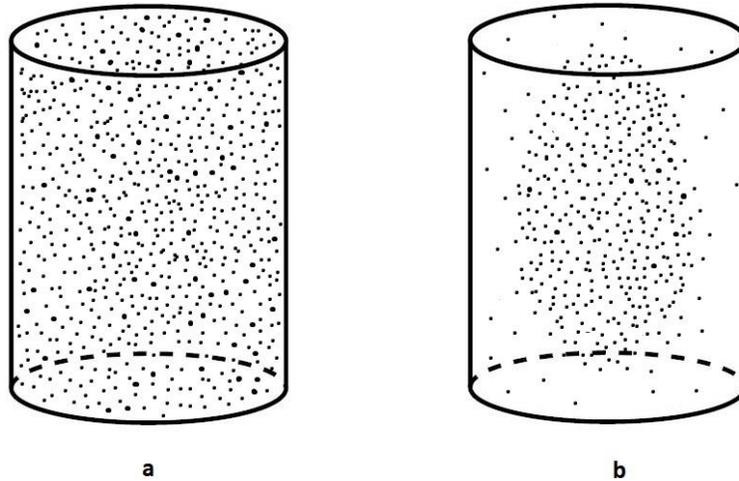


Fig. 3.7. Representación de difusión en una geometría cilíndrica, a) en un estado inicial b) en un estado posterior

3.5.- Pérdida episódica de Ar

3.5.1.-Cálculo de pérdida fraccional

Las ecuaciones 3.18, 3.19 y 3.20, son expresiones de la distribución de concentración de las partículas en difusión dentro de un plano laminar, esférico y de cilindro infinito, respectivamente. En casos donde directamente no se puede precisar la distribución del difusante en el sólido de interés, pero que si se puede medir la cantidad de ganancia o pérdida del sólido, es útil la relación en la cual el sistema en estudio se aproxima al equilibrio con Dt/r^2 .

Según McDougall et al., 1999, para obtener expresiones de la pérdida fraccional (pérdida de partículas) o captación (ganancia de las mismas) en las tres geometrías antes descritas, la concentración sobrante después de un tiempo t (descrita por la integral de la distribución de concentración entre $R=0$ a $R=r$ en un tiempo t) es sustraída de la concentración inicial C_0 , y esta proporción restante después es normalizada a C_0 . Esta fracción representa la aproximación de la pérdida cero ($f=0$) para un tiempo $t=0$, hasta un equilibrio total para un tiempo de $t=\infty$.

Por ejemplo, la masa (M_0) de ^{40}Ar que está uniformemente distribuida inicialmente en una esfera es la integral sobre el radio de las concentraciones:

$$M_0 \int_0^r \delta M = (4/3)\pi r^3 C_0 \text{ (ec. 3.21)}$$

De la integración de la ec. 3.18 que va desde $R=0$ a $R=r$, la masa restante en la esfera después de un tiempo t es (ec. 3.22):

$$M_t = \int_0^r 4\pi R^2 C_0 \frac{2r}{\pi R} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{\pi n R}{r} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{r^2}} dR$$

$$= \frac{8r^3}{\pi} C_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{r^2}} \text{ (ec. 3.22)}$$

Así la pérdida fraccional (f) es:

$$f = \frac{M_0 - M_t}{M_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{r^2}} \text{ (ec. 3.23)}$$

A las expresiones de pérdida fraccional para las tres soluciones o arreglos geométricos, se les puede hacer aproximaciones eludiendo la necesidad de hacer sumas de series infinitas. Estas aproximaciones de pérdida de f , se presentan en la Tabla 3.1 que es una recopilación de los trabajos de Crank (1975), Jain (1958), Jost (1960) y Reichenberg (1953).

Geometry	Equation	Validity
Sphere (radius r)	$f = 1 - (6/\pi^2) \sum_1^{\infty} (1/n^2) \exp(-n^2 \pi^2 Dt/r^2)$	All f
	$f \simeq 1 - (6/\pi^2) \exp(-\pi^2 Dt/r^2)$	$0.85 \leq f \leq 1$
	$f \simeq (6/\pi^{3/2})(\pi^2 Dt/r^2)^{1/2} - (3/\pi^2)(\pi^2 Dt/r^2)$	$0 \leq f \leq 0.85$
Infinite cylinder (radius r)	$f = 1 - 4 \sum_1^{\infty} (1/\alpha_n^2) \exp(-\alpha_n^2 Dt/r^2)$	All f
	$f \simeq 1 - 9/13 \exp(-5.78 Dt/r^2)$	$0.60 \leq f \leq 1$
	$f \simeq (4/\sqrt{\pi})(Dt/r^2)^{1/2} - (Dt/r^2)$	$0 \leq f \leq 0.60$
Plane sheet (half-width r)	$f = 1 - (8/\pi^2) \sum_0^{\infty} [1/(2n+1)^2] \exp[-(2n+1)^2 \pi^2 Dt/4r^2]$	All f
	$f \simeq 1 - (8/\pi^2) \exp(-\pi^2 Dt/4r^2)$	$0.45 \leq f \leq 1$
	$f \simeq (2/\sqrt{\pi})(Dt/r^2)^{1/2}$	$0 \leq f \leq 0.60$
Cube (half edge r)	$f = 6(Dt/r^2 \pi)^{1/2} - 12(Dt/r^2 \pi) + 8(Dt/r^2 \pi)^{3/2}$	$0 \leq f \leq 0.97$

Tabla 3.1 Tabla recopilada de las obras de Crank (1975), Jain (1958), Jost (1960) y Reichenberg (1953).
(McDougall et al., 1999)

Para estas ecuaciones se ha generado una gráfica de resultados en cada una de las geometrías (Fig. 3.8). La Fig. 3.8 representa la relación entre la pérdida fraccional (f) respecto al parámetro adimensional Dt/r^2 para las geometrías planares (laminar), esférica, cúbica y cilíndrica. r es el radio de la esfera, y el cilindro, y la mitad del ancho de la geometría laminar, y la mitad del borde del cúbico (no descrito en este trabajo).

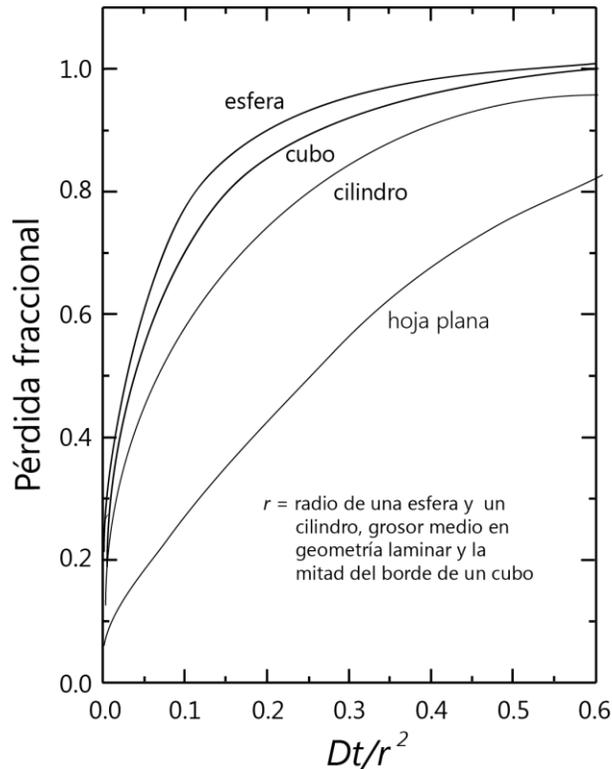


Fig.3.8 Pérdida fraccional vs Dt/r^2 (McDougall et al., 1999).

3.5.2.- Mecanismos de difusión y relación de Arrhenius

Hasta ahora la descripción de la difusión ha sido meramente matemática con un poco de apreciación de la mecánica atómica. Esto se debe al poco conocimiento que se tiene a detalle de este fenómeno. A pesar de esto, se han hecho especulaciones concernientes a un posible mecanismo.

Por su naturaleza inerte, la difusión de argón es un caso especial de migración de dichas partículas dentro de la red cristalina, la cual es controlada por el trabajo (energía) necesario para distorsionar los átomos vecinos para permitir el paso a las partículas de argón en un nuevo lugar y no por la energía que tienen los enlaces en el sitio donde se alojarán (Sardarov, 1961). Existen muchas geometrías posibles que permiten la

transferencia de átomos en una red cristalina. Estos mecanismos se ilustran en la Fig. 3.9, donde se incluyen los cuatro mecanismos de movimiento más comunes en las redes, y dos variedades más de estas.

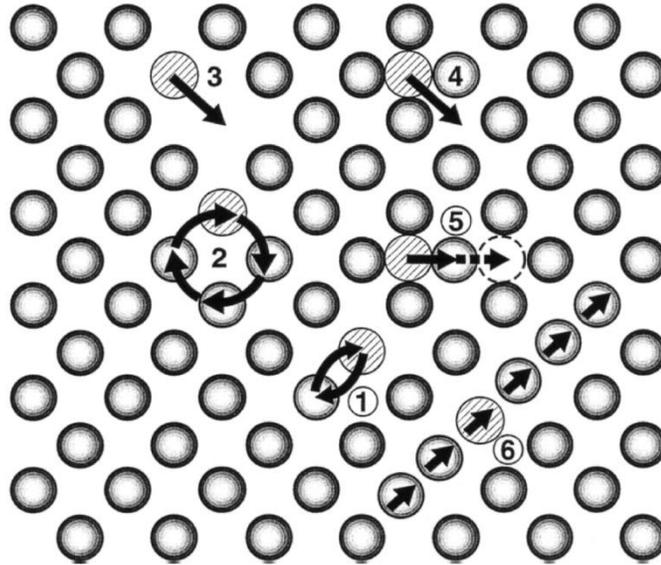


Fig. 3.9 Esquema de mecanismos de movimiento: 1) intercambio 2) intercambio en anillo 3) espacio vacante 4) intersticial 5) intersticial con desplazamiento 6) intersticial en línea

El primer mecanismo que se ilustra sólo describe un simple intercambio de átomos adyacentes en una red perfecta. Hay una variación de este primer intercambio que se denomina “intercambio en anillo”, donde rotan todos los átomos vecinos en un mismo sentido, pero hay partículas en el centro que no se mueven en este intercambio.

Los otros tres arreglos tienen en común la existencia de imperfecciones en la red cristalina. El primero de estos, es el defecto Schottky en donde un átomo se mueve a otro espacio vecino que esté desocupado. Otro mecanismo es el intersticial o de Frenkel, este describe el caso de un átomo que se encuentra entre la red “normal”, y que se mueve siempre en medio de los espacios entre la red común. Este fenómeno es producto de la deformación previa de los átomos. También, es importante mencionar que la partícula que se desplaza, por lo general, presenta un radio menor a las demás partículas que forman la red cristalina. El último mecanismo opera cuando un átomo intersticial desplaza a un átomo que está en una posición “normal”, y este último es movido en medio de la red cristalina a una posición intersticial (McDougall et al., 1999).

La formación de estos defectos resulta de alguno de estos dos procesos: a) defectos intrínsecos (Schottky y Frenkel), que controlan térmicamente los defectos puntuales (espacios vacíos en la red, partículas intersticiales, etc.), los cuales mantienen la neutralidad eléctrica, mientras que b) los defectos que no son intrínsecos son causados por impurezas químicas, las cuales crean espacios vacíos para conservar la carga. Los átomos oscilan aproximadamente a 10^{12} veces cada segundo respecto a una posición central que mantiene a la red en equilibrio. Por encima de las temperaturas del cero absoluto hay una probabilidad finita de que un átomo tenga suficiente energía térmica local para poder saltar del sitio en donde se encuentra a espacios adyacentes vacíos por uno de los mecanismos antes descritos. Como la temperatura ya ha sido fijada, la probabilidad de que un átomo haya adquirido la energía mínima necesaria, y que haya podido superar la “barrera energética” con un incremento exponencial se puede estudiar con la distribución de Boltzmann. De esta forma, el número de átomos que saltan a espacios vacíos está en función de la cantidad de los espacios vacíos y de la fracción de átomos que tienen la energía térmica necesaria para superar la barrera de activación a la migración, esto lleva al siguiente coeficiente de difusión (McDougall et al., 1999):

$$D = \frac{d^2 v}{3} X_v e^{\frac{-\Delta H_m}{RT}} \quad (\text{ec. 3.24})$$

Donde d es la distancia del salto interatómico, X_v es el sitio de toda la red cristalina con espacios vacíos, ΔH_m es la energía barrera entre el sitio ocupado y el espacio adyacente vacío, v es la frecuencia vibracional, y R es la constante de los gases. En los límites que se forman naturalmente en la red cristalina por factores térmicos (intrínsecos), la magnitud de X_v está en función de la entalpía de formación de los espacios vacíos, el cual está dado por $X_v \propto \exp\left(\frac{-\Delta H_f}{2RT}\right)$, donde la entalpía que se genera por la formación de un defecto en la red, se representa por $\Delta H_f = \Delta G + T\Delta S_f$, y ΔS_f es la entropía cuando se forma dicho defecto (Lasaga, 1981).

La energía que se genera al formarse un defecto, refleja el hecho que al quitar un átomo de la estructura de un cristal y removerlo a la superficie, incrementa la energía potencial del cristal. En cuanto al átomo colocado fuera del cristal, está sujeto a sólo la mitad de las fuerza de atracción comparadas con un átomo dentro del cristal. Los defectos de Frenkel aumentan la energía del cristal porque existe repulsión entre átomos en distancias muy cortas y una relación parecida a la ec. 3.24 se puede obtener de la difusión cuando se involucran espacios intersticiales (Shewmon, 1963).

El rango que existe cuando se forma un defecto en la red y donde hay migración, involucra una dependencia exponencial, la energía total de activación (E) en una región intrínseca es $E = \Delta H_f/2 + \Delta H_m$ y el cambio de temperatura total del coeficiente de difusión está dado por la relación de Arrhenius (McDougall et al., 1999):

$$D = D_0 e^{-E/RT} \text{ (ec. 3.25)}$$

Donde D_0 es el factor de frecuencia (indica la frecuencia de colisión entre las partículas). Como la temperatura está bajando, eventualmente se llega a un límite donde los espacios vacíos generados por impurezas son mayores que el número de vacantes inducidas térmicamente. Pasando este umbral, X_v es sustituido por la concentración de las impurezas.

Dos consecuencias de esto son que, en una zona donde los defectos se generan por impurezas (no intrínsecas), la magnitud del “defecto” es independiente de la temperatura y la energía de activación está dada por ΔH_m . Aplicamos logaritmos (en base 10) para la ec.3.25 y obtenemos la siguiente expresión:

$$\log D = \log D_0 - \frac{E}{2.303R} \frac{1}{T} \text{ (ec. 3.26)}$$

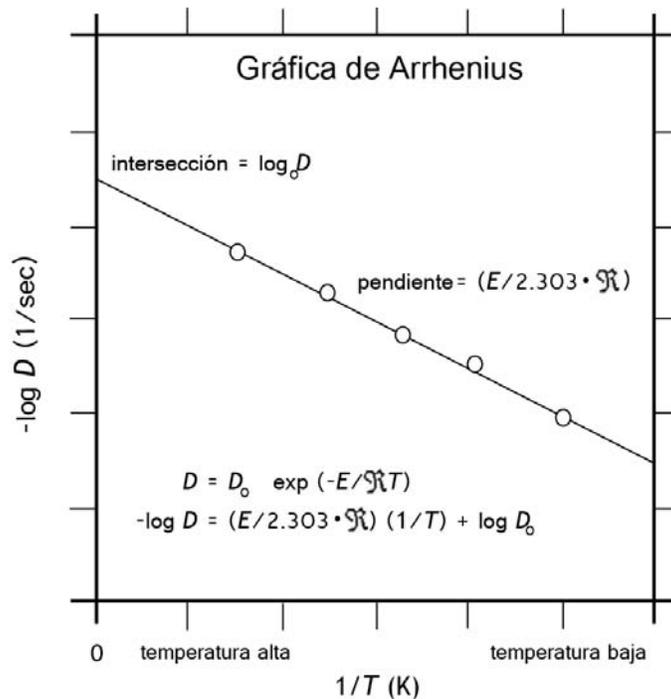


Fig. 3.10 Gráfica de relación de Arrhenius (McDougall et al., 1999).

En la Fig.3.10 se muestra la relación de Arrhenius que se presenta como una línea recta. Los puntos constituyen valores experimentales de coeficientes de difusión. La energía de activación (E) y el factor de frecuencia (D_0) pueden ser sacados de un arreglo lineal de la información en la gráfica de Arrhenius. En este ejemplo el logaritmo del coeficiente de difusión (D) es graficado contra el recíproco de la temperatura absoluta. La ecuación ec.3.26 tiene la forma de la ecuación de una recta $y=mx+ b$, donde y es el $\log D$, $E/(2.303R)$ es la pendiente de la recta, $1/T$ es el eje x , y $\log (D_0)$ es el punto donde es intersectado el eje y , es decir sería b . En otras palabras, la pendiente de la línea generada por la información es proporcional a la energía de activación y el punto de intersección del eje y es el logaritmo del factor de frecuencia (D_0) (McDougall et al., 1999).

Dada la relación de Arrhenius y conociendo la tendencia del sistema, se asume que la difusión disminuirá en tanto que la presión confinante (litostática) incremente. Esto se toma como cierto, pues la presión ejercida por la columna de roca que encierra el sistema no permite que las partículas se muevan libremente, y necesiten de mayor energía de activación (E) para poder distorsionar la red cristalina y hacer un “brinco” de un sitio a otro. Esta disminución en la difusión también se atribuye a la desaparición de espacios vacíos en la red cristalina, debido a que la presión confinante hace que las partículas que aun están “libres” en la red, encuentren y se alojen en algún espacio que estuviera vacío; de esta forma la red va cerrando todas sus imperfecciones, y a menor espacio vacío, menor será la difusión (McDougall et al., 1999).

Imaginemos un caso hipotético de un sistema a profundidad en la corteza terrestre, donde se analiza un punto A y un punto B del mismo, y B se encuentra a 300 metros a mayor profundidad que A. Considerando el gradiente geotérmico ($30^\circ\text{C}/\text{Km}$) y la distancia entre ambos puntos, la temperatura no tendrá un aumento importante, se considera como constante. Pero para dicho caso, sí aumentará de forma significativa la carga litostática.

Para el punto A en el sistema hipotético tenemos: $P_1V_1=nRT_1$. Y para el punto B se tiene: $P_2V_2=nRT_1$. Si se igualan las ecuaciones al final se obtienen las siguientes relaciones: $P_2>P_1$, $V_2<V_1$, es decir el volumen se reduce debido a la carga litostática. Es importante tener en cuenta que el sistema al ser heterogéneo (partículas sólidas, líquidas y gaseosas) no se comprimirá de manera significativa con presiones litostáticas bajas, es decir se necesitan grandes profundidades. La ecuación modificada de Arrhenius para este caso es:

$$D = D_0 e^{(-E+PV^*)/RT} \text{ (ec. 3.27)}$$

Donde P es la presión confinante y V^* es el volumen de activación.

Weertman (1970) notó que el volumen de activación es generalmente similar al volumen molar de la especie en difusión.

Otra relación empírica importante es el alto grado de correlación que tienen los parámetros cinéticos (E y D_0) en la función de Arrhenius. La *ley de compensación* (Meyer y Neldel, 1937; Winchell, 1969) describe la relación entre E y $\log(D_0)$ de todas las especies en difusión en un sólido de la forma:

$$E = a + b \log(D_0) \text{ (ec. 3.28)}$$

Donde a y b son, respectivamente, la intersección de y en el punto donde $\log D_0 = 0$, y la pendiente de la línea de correlación. Una consecuencia de la ec. 3.28 es que el sistema que obedece la ley de la compensación tendrá una temperatura asociada en la cual todas las especies se difunden a la misma tasa. Según Lasaga (1981), sustituyendo la ec. 3.28 en la relación de Arrhenius (ec. 3.25), se puede mostrar que esta temperatura está dada por $T^* = b/(2.303R)$ y el coeficiente de difusión asociado es $D = 10^{-a/b}$. La importancia de la ley de compensación aun es materia de especulación (por ejemplo, Crine, 1984; Norwicz et al., 1989), pero quizá esté relacionado al factor de frecuencia (D_0) teniendo una dependencia de temperatura o un intervalo restringido de temperatura sobre las cuales las mediciones de laboratorio se pueden realizar.

3.5.2.1.- Importancia y limitantes de la relación de Arrhenius

Las ecuaciones de Fick en termocronología básicamente describen el movimiento de las partículas (difusión) en un sistema en estudio. Estas ecuaciones por si solas no pueden explicar sistemas tan complejos como los geológicos. Para poder describir de manera más verídica y detallada el proceso de difusión y el comportamiento de las partículas en estudio es necesario hacer uso de otras expresiones matemáticas que introducen variables que gobiernan el ambiente geológico en evaluación. La relación de Arrhenius, la temperatura de cierre, entre otras, son expresiones que representan de manera más apropiada todo el proceso termocronológico de la zona en observación.

La ecuación de Arrhenius propiamente es una expresión matemática la cual se utiliza para relacionar la dependencia de la tasa de reacción de un sistema con respecto a la temperatura a la que se lleva a cabo dicha reacción, es decir su cinética. Se utiliza principalmente para modelar la variación de temperatura en los coeficientes de difusión, población de vacantes cristalinas, velocidad de fluencia de las partículas, y muchas otras reacciones o procesos inducidos térmicamente (Arrhenius, 1889). Dentro de las constantes que posee la relación de Arrhenius: R (constante del gas ideal) es un valor que se presentará de forma inmutable para cualquier sistema a tratar; E (energía de activación) y D_0 (factor de frecuencia) presentarán valores característicos dependiendo del mineral en estudio. Entonces si se conocen los valores de E y D_0 de un mineral, es posible obtener un valor del coeficiente de difusión (D) para una temperatura determinada. Ese valor de D será el comportamiento y la velocidad que tendrá la difusión descrita en la ecuación de Fick.

El problema más grave de la dependencia de la relación de Arrhenius para la obtención de D , es que no se puede encontrar la solución analítica exacta al problema de la difusión dependiente de T para casos reales, donde la T varía con el tiempo, ni siquiera para geometrías simples. Esta ecuación no puede ser integrada de forma inmediata al presentar en su estructura la forma $\exp(-E/RT)$. Además T puede variar de muchas formas respecto al tiempo, pues para ciertos segmentos de su evolución térmica, las condiciones matemáticas estarían variando, lo que complica todavía más la integración.

4.- Termocronología por el método K–Ar

4.1.- Introducción

Anteriormente se vieron los fundamentos conceptuales y matemáticos de la difusión en sólidos, los cuales juegan un papel crucial en el comportamiento de las partículas. En los posteriores apartados se pretende utilizar la relación de Arrhenius como ecuación base para poder llegar a expresiones que relacionen la temperatura y la duración de un evento térmico en el sistema con la tasa de pérdida de argón durante ese lapso de tiempo. Es útil saber que el conocimiento de los parámetros de difusión (que la ec. 4.5 presenta y que será explicada posteriormente) puede ser utilizado para extraer información de la historia térmica de un sistema isotópico alterado.

Un caso importante se da cuando un mineral originario en las profundidades de la corteza, experimenta una evolución térmica compleja, posiblemente involucrando calor tanto como enfriamiento, durante el cual, el isótopo hijo, por una parte es producido continuamente por el decaimiento radiactivo y por otro lado sufre una pérdida por difusión en los límites naturales del sólido en estudio. La alta dependencia del tiempo respecto al decaimiento radiactivo y la fuerte correlación de la ecuación de Arrhenius con la temperatura, nos hace ver la posibilidad que la historia térmica experimentada por una roca pudiera obtenerse sencillamente, sólo conociendo la cantidad del isótopo radiogénico que queda en los átomos que constituyen al mineral, seguido de un enfriamiento hasta llegar a temperatura ambiente. Se verá que asumiendo una historia de enfriamiento monótona de forma simple, es posible asignar una temperatura específica a cada incremento de edad del K–Ar o Ar–Ar. Interpolando entre muchos de estos termocronómetros cinéticos se puede obtener una aproximación de la historia térmica.

En varias investigaciones, se ha demostrado que sabiendo la distribución de la concentración del argón radiogénico dentro del sólido de interés, se puede recuperar de forma potencial la historia térmica continua de un sistema. Como en muchos procesos geológicos (como el magmatismo, rifting, fallamiento extensivo, etc.) hay involucradas perturbaciones en el flujo de calor. El registro térmico preservado en los minerales en forma de variaciones isotópicas puede diagnosticar todos esos procesos acontecidos y hacer suposiciones con respecto al tiempo y su tasa de variación de los procesos, ya que de otra forma no sería posible cuantificar dichas fluctuaciones.

4.2.- El concepto de Temperatura de cierre (T_c)

Como se ha mencionado anteriormente, cuando se busca obtener la edad en un mineral bajo la teoría del decaimiento radiactivo, el resultado de la acumulación de un isótopo hijo idealmente representa un punto en el tiempo (en detalle es un rango temporal), en el cual dicho isótopo móvil pasa a ser inmóvil. "Movilidad", en este contexto, significa una difusión muy rápida en la red cristalina, donde el isótopo radiogénico se está desplazando de un sitio a otro dentro de la misma red cristalina, o se provoca un reacomodo muy rápido en esta. Cuando los minerales que se originaron a profundidad en la corteza terrestre fueron sometidos a cambios durante un enfriamiento lento, inicialmente las temperaturas son lo suficientemente altas para que el isótopo radiogénico escape tan pronto como es formado (que tenga movilidad), y posteriormente el sistema llega a temperaturas bajas, donde la difusión es insignificante y la retención de los isótopos radiogénicos en el mineral se puede considerar casi total. Entre estos dos estados hay una continua transición que está regida por los cambios de temperatura en el sistema.

La temperatura de cierre (T_c) o de bloqueo es la temperatura a la que un mineral ya no intercambia elementos o isótopos con su alrededor. Por tal motivo se convierte en umbral térmico en donde marca el final de un proceso físico (la cristalización o enfriamiento de un mineral).

La siguiente figura (Fig. 4.1) muestra una edad calculada que se acopla a un sistema radiogénico de enfriamiento real. La imagen está relacionada al intervalo de transición, la edad aparente es la extrapolación de la parte de la curva de acumulación total al eje del tiempo, que corresponde implícitamente a una temperatura aparente donde el sistema completo se convierte en cerrado. Bajo el entendimiento del diagrama de la Fig.4.1, Dodson (1973) definió la temperatura de cierre (T_c) de un sistema geocronológico como la temperatura en el tiempo correspondiente a su edad aparente.

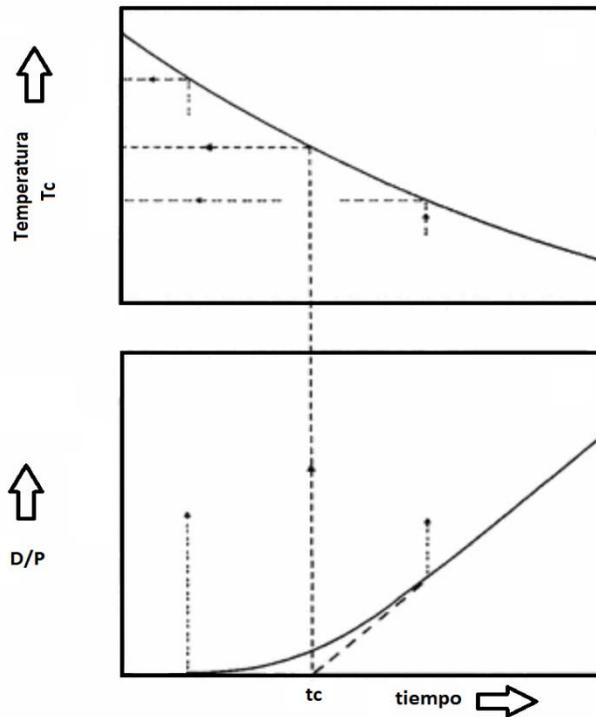


Fig. 4.1 Diagrama de la temperatura de cierre de un mineral hipotético. Dodson (1973)

La Figura 4.1 describe un modelo de cierre, donde T_c es la temperatura de cierre y t_c es la edad de un mineral hipotético. Durante un enfriamiento lento a altas temperaturas, la relación del isótopo hijo y padre (D/P) pasa de un estado completamente abierto a través de una zona de acumulación parcial (esto se muestra en la curva del segundo diagrama como la porción no rectilínea al inicio de la recta), hasta que la temperatura es lo suficientemente baja que la pérdida por difusión cese, y la razón D/P crece en una relación constante con el tiempo.

Anteriormente se pensaba que el cambio en la “movilidad” de un isótopo radiogénico siempre podía estar relacionado: a) con la cristalización de una roca ígnea a partir de un fundido, o b) por la recrystalización durante el metamorfismo. Más recientemente, se ha observado que para algunos métodos geocronológicos, donde se datan los minerales de forma separada con, por ejemplo, los métodos de Rb–Sr y K–Ar, una interpretación simple sería inadecuada; ya que el argón y estroncio radiogénicos evidentemente tienen movilidad en ciertos minerales a temperaturas menores a su cristalización, y en el lapso en el que cristalizan hasta donde llegan a su temperatura de cierre (T_c) pueden acontecer muchos eventos. La mejor evidencia de este fenómeno se realizó con los métodos de Rb–Sr y K–Ar obteniendo edades en micas en los Alpes

centrales (Jäger et al., 1967; Armstrong, 1966), en donde la interpretación más simple es que el “cierre” de los sistemas de Rb–Sr y K–Ar ocurrió durante el enfriamiento post-metamórfico.

El fenómeno de temperatura de cierre (T_c) tiene su explicación mediante procesos mecánicos. Se puede argumentar que dicho fenómeno es producido cuando la temperatura en un sistema decrece, la energía cinética que poseen las partículas también baja y cuando la temperatura del sistema cruza el umbral de la T_c , la energía cinética ya no es lo suficientemente alta para seguir movilizandando partículas dentro de la red cristalina de un mineral. La pregunta inmediata a este fenómeno quizá sería ¿por qué los minerales tienen temperaturas de cierre diferentes? La respuesta es que a cada mineral se le atribuye una T_c particular, pues los elementos que los conforman presentan diferentes tipos de enlaces (con magnitudes diferentes). Otro motivo es que la red cristalina de los minerales puede variar en tamaño, y si la partícula que se está movilizandando es muy pequeña comparada con el tamaño de la red cristalina, esta necesitará menos energía para poder movilizarse. De forma contraria si la partícula en difusión es grande comparada con la red, precisará más energía para desplazarse (esto va de la mano con los mecanismos de difusión vistos en el apartado 3).

Podemos considerar un cristal en el cual se están acumulando isótopos radiactivos, los cuales están en equilibrio con su alrededor. La palabra “equilibrio” se refiere a que los isótopos radiactivos presentan estabilidad respecto al medio en el que se formaron (debido a su tamaño, valencia, tipo enlace, etc.). Contrariamente, en su estructura interna son inestables, lo que provoca que sean radiactivos, y que posteriormente tengan un decaimiento por tal razón. Cuando decae el isótopo radiactivo a un isótopo radiogénico, este se vuelve “incompatible” con su medio y es por esto que se dice que está fuera del equilibrio con su entorno. Teóricamente para que el sistema vuelva a recuperar su equilibrio, la concentración de isótopo hijo debería ser cero en dicho medio. Así, a temperaturas altas, la pérdida de isótopos por difusión rápida puede considerarse necesaria para mantener un estado de equilibrio en el medio.

4.3.- Soluciones para D dependiente de T

El caso más simple que puede presentar un geocronómetro es donde se exhiba un enfriamiento constante en el sistema, y la edad calculada corresponda al momento en el cual la temperatura bajó lo suficiente para que las partículas ya no tengan difusión. Esta es una aproximación bastante buena en las erupciones de roca volcánica, donde estas rápidamente pasan de temperaturas muy altas para asegurar un comportamiento de sistema abierto, a temperaturas muy bajas donde el isótopo hijo está inmóvil (es decir, que se enfrían muy rápidamente). De cualquier forma, las rocas que se encuentran a cierta profundidad en la corteza poseen la temperatura suficiente para permitir la pérdida por difusión de los isótopos hijo que producirían edades en el mineral que no corresponden al evento donde se formó la roca.

Sabiendo que los sistemas geocronológicos poseen mucha información sobre la región en estudio, es necesario buscar herramientas para poder reducir el error cuando el sistema es demasiado complejo o tiene grandes perturbaciones. Para la solución de estos casos entra en vigor la ec. 4.5 (de la que se ha estado refiriendo constantemente), es decir, si se tiene un mineral el cual estuvo en un evento térmico de breve duración y temperatura constante, donde estas condiciones inducían una pérdida de $^{40}\text{Ar}^*$ en la muestra que inicialmente tenían una distribución uniforme del isótopo en cuestión, la ecuación puede ser utilizada para estas circunstancias, pero tiene una aplicación limitada a sistemas isotópicos perturbados, pues el supuesto más restrictivo es que D (y por lo tanto la temperatura) no varía con el tiempo. Afortunadamente, la generalización de D dependiente del tiempo (historia térmica continua) es sencilla de introducir con una transformación (McDougall et al., 1999).

Si se considera las consecuencias de sustituir un coeficiente de difusión que varía con el tiempo, $t^* = \int_0^t D(t)dt$, para Dt en la segunda ley de Fick (ec. 3.16) se tiene que (McDougall et al., 1999):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(t) \frac{\partial C}{\partial x} \right) \text{ (ec. 4.1)}$$

Con la regla de la cadena, el lado izquierdo de la ecuación se puede escribir como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t^*} \frac{\partial t^*}{\partial t} \quad (\text{ec.4.2})$$

Donde $dt^*/dt = (d/dt) \int_0^t D(t)dt$. Así que la ec. 4.1 se convierte en:

$$\frac{\partial C}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{ec. 4.3})$$

Es importante remarcar que la ec. 4.3 tiene la misma forma que la segunda ley de Fick (estudiando un solo eje). Así que cualquier solución con la segunda ley de Fick vista anteriormente con las geometrías esféricas, cilíndricas, y laminares siguen siendo válidas cuando se haya sustituido la variable D que depende del tiempo.

Si asumimos que la dependencia de la temperatura de D toma la forma de la relación de Arrhenius (ec. 3.25), podemos tener una nueva perspectiva de este problema evaluando las consecuencias de su sustitución en la ec.4.1 (McDougall et al., 1999):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial C}{\partial x} D_0 e^{-E/RT} \frac{E}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (\text{ec. 4.4})$$

Se debe observar que esta ecuación es una re expresión de la ec. 4.1 con un segundo término adicionado a la derecha de la ecuación que contiene la derivada $\partial T/\partial x$. Cuando el gradiente de temperatura atraviesa un grano de mineral de tamaño milimétrico en condiciones litosféricas, es casi siempre insignificante o despreciable el aumento de la temperatura ($\partial T/\partial x \approx 0$), el segundo término desaparece, dejándonos otra vez con la forma básica de la segunda ley de Fick. De hecho, es un supuesto implícito que en todas las soluciones consideramos para la ecuación de difusión que $\partial T/\partial x = 0$ a través del sólido de interés.

4.3.1.- Ecuaciones de acoplamiento de pérdida fraccional con la relación de Arrhenius

Es importante recordar que nuestras soluciones anteriores para pérdida fraccional (f) estaban referidas a expresiones en términos adimensionales; Dt/r^2 ($=F_0$) (Tabla 3.1). Así, un valor numérico para F_0 puede ser calculado para cualquier estimación de f . Sustituyendo la relación de Arrhenius (ec. 3.25) dentro de F_0 y reordenando expresiones que relacionen la pérdida fraccional de pulsos cuadráticos (cambios térmicos abruptos y efímeros en el sistema en estudio), se obtiene la siguiente ecuación (McDougall et al., 1999):

$$\frac{E}{RT} = \ln(F_0^{-1} t D_0 / r^2) \text{ (ec. 4.5)}$$

en donde la historia térmica aquí descrita está altamente simplificada, es por eso que su uso práctico es muy limitado, pues sólo es válida para una historia térmica en la cual una temperatura instantáneamente asciende de cero a una temperatura T y permanece así por un tiempo t . Dicho en otras palabras, la ecuación anterior sólo describe la relación de una temperatura característica del sistema con respecto a la difusión que tiene en un tiempo muy específico. La limitante principal para esta solución es que D no es dependiente del tiempo, restringiendo la ecuación a sólo la descripción de un pulso cuadrático térmico en su historia.

Para poder hacer útil esta ecuación, podemos utilizar una transformación muy simple y de esta forma obtener una herramienta muy poderosa para la geocronología. Se sustituirá un coeficiente de difusión el cual varía con el tiempo, definido como (McDougall et al., 1999):

$$\vartheta = \int_0^t \frac{D(t)}{r^2} dt \text{ (ec. 4.6)}$$

por ($F_0^{-1}t$) en la ec. 4.5, de esta forma se podrán analizar las historias térmicas en cualquier intervalo de tiempo en un sistema (ver Brandt, 1974; Dodson, 1975; Lovera et al., 1989). Por ejemplo, asumiendo una temperatura en la historia térmica de la forma $t = 1/T$ la ec. 4.6 puede ser integrada a una expresión de la forma (Dodson, 1975):

$$\frac{E}{RT_c} = \ln(A\tau D_0 / r^2) \text{ (ec. 4.7)}$$

donde A es una constante relacionada a la geometría de la difusión (por ejemplo una difusión radial en una esfera) y τ es una función relacionada a la forma de la historia térmica integrada, es decir el grado de enfriamiento del sistema. El parámetro T_c es una temperatura característica del sistema, la temperatura de cierre. Esta es en efecto la temperatura característica de retención asociada con la mayor temperatura geocronológica registrada en el sistema.

Esta aproximación brinda una herramienta muy poderosa para la reconstrucción de la historia térmica. Es de importancia mencionar que cuando se hable de la T_c , siempre se asumirá que la evolución térmica del sistema será de la forma $1/T$, pues se ha observado que en un sistema natural el enfriamiento presenta aproximadamente esta tendencia. Esta idea es apoyada por la forma que tiene la temperatura (T) en la ecuación de Arrhenius, donde al graficar se observa la tendencia inversa de la temperatura.

4.4.- Enfriamiento monótono

Los minerales que se originaron a profundidad en la corteza terrestre se sometieron a cambios durante un enfriamiento lento de temperatura que son lo suficientemente altas para que el argón radiogénico escape tan pronto como es formado, a temperaturas lo suficientemente bajas que la difusión es insignificante y la retención de los isótopos radiogénicos por el mineral puede tomarse como total. Entre estos dos estados hay una transición continua, en donde la acumulación eventualmente balancea la pérdida isotópica (McDougall et al., 1999).

El caso más sencillo para realizar una medición es cuando el sistema presenta un enfriamiento monótono y rápido, pues todos los geocronómetros iniciarán el conteo en un periodo muy próximo, que quizá solo difiera por días, y para fines de datación, estas diferencias son despreciables y se asumen como eventos simultáneos. De esta forma las edades que arrojarán los geocronómetros serán casi las mismas y la evolución del sistema será fácil de describir (Fig. 4.2 a). En contraparte, cuando se presenta un sistema con una historia geológica complicada, el proceso de datación es más elaborado. Si suponemos que en un medio geológico el enfriamiento no se da de manera tan lineal, pues existe un cuerpo plutónico que intrusióna dicho sistema, o que haya la presencia de algún tipo de metamorfismo, el alza de temperatura que provocarán dichos eventos

probablemente “reseteará” (volverá a abrir el sistema, y habrá difusión de las partículas) a ciertos geocronómetros, mientras que otros permanecerán intactos. Al hacer mediciones de cada uno de los geocronómetros, estos arrojarán diferentes edades, unos serán las edades del evento que alteró el sistema (marcado por los minerales con menores T_c), y otros mostrarán las edades del enfriamiento original del sistema (aquellos geocronómetros cuyas T_c sean más altas) (Fig. 4.2 b).

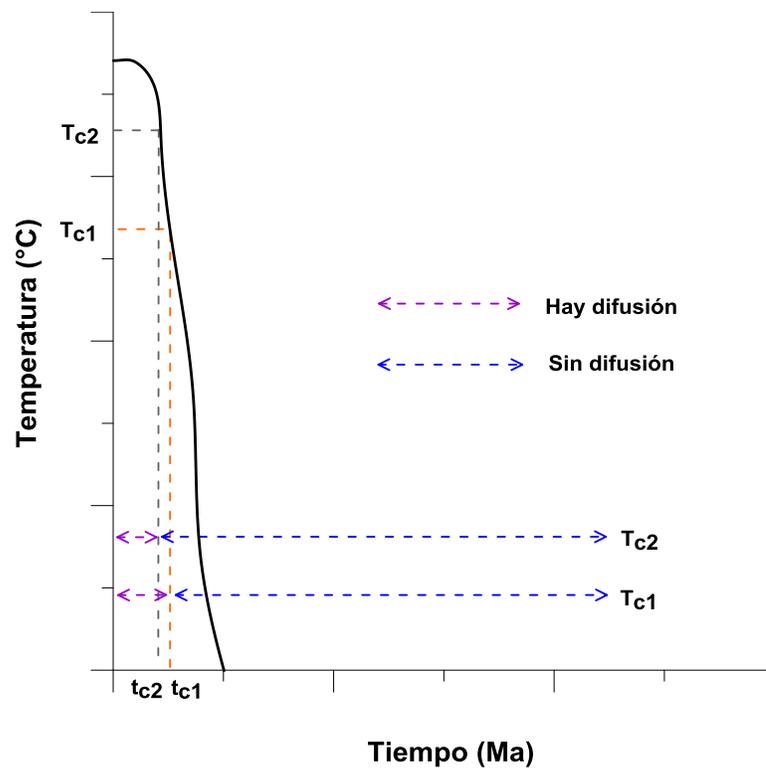


Fig. 4.2 a) Gráfica T vs t de una historia térmica sencilla

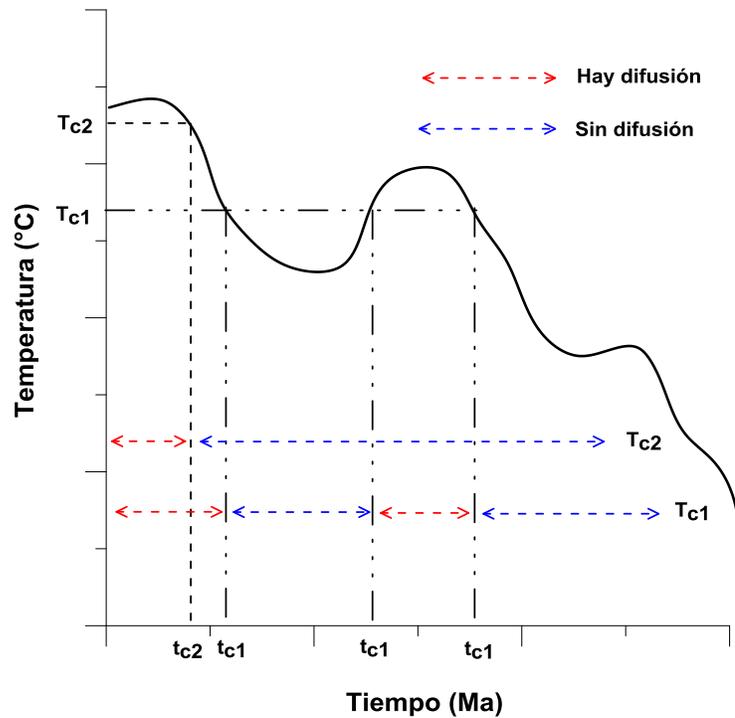


Fig. 4.2 b) Gráfica T vs t de una historia térmica compleja

Así, el problema general del cierre isotópico durante un enfriamiento lento es el cuantificar el cambio de balance entre la acumulación y la pérdida del producto isotópico. En otras palabras, es cuantificar lo acumulado antes del cierre (T_c) y la pérdida del producto en cada mineral.

Bajo el supuesto que la historia de enfriamiento se da de forma lineal en $1/T$, el decremento en el coeficiente de difusión (D) tiene la forma de un simple decaimiento exponencial con una constante de tiempo τ (corresponde a la constante de enfriamiento del sistema), que es definido como el tiempo necesario para que D disminuya en un factor e^{-1} . De esta forma la relación de Arrhenius (ec. 3.25) se puede escribir como (McDougall et al., 1999):

$$D = D_0 e^{-E/RT_0 - t/\tau} = D(0) e^{-t/\tau} \text{ (ec. 4.8)}$$

donde T_0 y $D(0)$ son la temperatura inicial y el coeficiente de difusión inicial, respectivamente, en un tiempo $t=0$. En la ec. 4.8 para τ es:

$$\tau = R/(EdT^1/dt) = RT^2/(EdT/dt) \text{ (ec. 4.9)}$$

Esta última relación nos describe como es el intervalo de enfriamiento respecto a la vida media del sistema en evaluación.

Dodson (1973) llegó a una solución general de la ecuación para la acumulación de difusión por enfriamiento, la cual lleva la misma estructura que la segunda ley de Fick. Esta ecuación puede ser resuelta utilizando soluciones generales de series infinitas para las geometrías de la esfera, cilindro y plano laminar, llegando a expresiones de distribución de concentraciones. Dodson también evaluó el coeficiente que reduce estas expresiones a una sola temperatura característica que llamó temperatura de cierre (T_c) y empleó dos simples conceptos análogos que permiten una apreciación intuitiva del concepto de cierre.

Principalmente se consideran dos mecanismos de difusión. 1) El más simple, y menos recurrente, es la pérdida de primer orden (T_c para pérdidas de primer orden), la cual es independiente a la geometría del grano, por ejemplo, la tasa de pérdida quizá esté controlada enteramente por la razón en la cual los átomos radiogénicos dejan el sitio donde fueron formados. 2) El más probable de los mecanismos corresponde a la pérdida por volumen de difusión (T_c para volumen de difusión), en el cual la tasa de pérdida depende del tamaño de grano del mineral o de la geometría que tiene el volumen del mineral (a nivel molecular), esto puede estar controlado por la distribución de fracturas en clivajes, planos de disociación u otras imperfecciones en la estructura del cristal (Dodson, 1973).

4.4.1.- Temperatura de cierre para un volumen de difusión

Antes de considerar la naturaleza de la distribución de los isótopos radiogénicos en la red intercristalina en un enfriamiento monótono, Dodson (1973) llegó a la forma general de la ecuación de cierre, la cual sale de una reacción de primer orden. La concentración de algunas *especies* s (partículas que se forman por un proceso de espalación) que varían en el tiempo y que fueron espontáneamente creadas de un isótopo padre P (con una producción constante λ_s), su tasa neta se puede expresar como la diferencia entre los términos de producción y pérdida:

$$\left(\frac{ds}{dt}\right)_{neto} = \left(\frac{ds}{dt}\right)_{producción} - \left(\frac{ds}{dt}\right)_{pérdida} = \lambda P - k(0)e^{(-t/\tau)}s \quad (\text{ec. 4.10})$$

Donde $(ds/dt)_{producción} = \lambda_s P$, el término $(ds/dt)_{pérdida} = k(t)s$, la expresión $k(t)$ es el coeficiente de pérdida que está en función del tiempo, y s es la concentración del isótopo hijo. $k(t)s = k(0)e^{(-t/\tau)}s$, y se asume que k tiene la misma forma de Arrhenius, $k = k_0 e^{-E/RT}$, $k(0)$ es el coeficiente de pérdida antes de que comience el enfriamiento (en un tiempo 0), y k_0 es el coeficiente de pérdida a una temperatura infinitamente alta, es decir k_0 tendrá un valor muy similar o igual a k .

Asumiendo un incremento lineal de $1/T$ con el tiempo (como se viene asumiendo en el concepto de T_c), y suponiendo que el enfriamiento en el sistema comienza a una temperatura lo suficientemente alta para asegurar que el valor inicial del coeficiente de pérdida ($k(0)$) es lo suficientemente alto para que el sistema esté equilibrado a una concentración cero en s , se puede llegar a una expresión que es una aproximación de T_c para s . La temperatura de cierre (T_c) para pérdidas de primer orden está dada por:

$$T_c = \frac{E/R}{\ln(\tau\gamma k_0)} \quad (\text{ec. 4.11})$$

Donde $\gamma = e^c$, y c es la constante de Euler (0.5772). (Para ver el desarrollo completo de la ec. 4.10 a la ec. 4.11, apéndice 6.A.1, McDougall et al, 1999)

Dodson, (1973), de manera no tan rigurosa, presentó una forma simple e intuitiva de ver el proceso de cierre en términos de difusión de volumen. Su método fue ver el parámetro de pérdida adimensional en una solución de serie infinita. (Dt/r^2) que utilizó como equivalente del coeficiente de pérdida (k) en la ecuación de primer orden. (ec. 4.11).

Con un coeficiente de difusión constante y una superficie de concentración cero, la fracción $F_{inicial}$ (que es equivalente a $1-f$) de las partículas en difusión con una distribución uniforme que queda remanente en el sistema después de un tiempo t está dado por (McDougall et al, 1999):

$$F = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{b}{\alpha_n^2} \right) e^{-\alpha_n^2 Dt/r^2} \quad (\text{ec. 4.12})$$

Donde $b=6$, y $\alpha_n = n\pi$ para un radio de esfera; $b=4$, α_n es la raíz n -ésima de $J_0(x)$ (ver ec. 4.9) y es aproximadamente $(n-0.25)\pi$ para el radio de un cilindro r ; y $b=2$, $\alpha_n = (n-0.5)\pi$ para una geometría laminar de $2r$ de grosor. En la ec. 4.12, si el término $\alpha_n^2 D/r^2$ en cada paso de la suma representa el coeficiente de pérdida con "peso" b/α_n^2 entonces

corresponde al término “ k ” antes descrito, y el “peso” es la proporción del producto del decaimiento total que es representado. Ahora, si se divide el sistema entero en n subsistemas, la temperatura de cierre, T_{cn} para el n -ésimo subsistema está dado por (McDougall et al, 1999):

$$\frac{E}{RT_{cn}} = \ln(\gamma\tau\alpha_n^2 D_0/r^2) \text{ (ec. 4.13)}$$

La temperatura de cierre (T_c) total del sistema, será el promedio de T_{cn} . Como E/RT varia linealmente con el tiempo, la cantidad del producto de decaimiento restante en el n -ésimo subsistema después de un largo periodo de tiempo será lineal en relación con E/RT_{cn} usando el factor de “peso” b/α_n^2 . La siguiente expresión es propiamente la ecuación de temperatura de cierre para un volumen de difusión, (la cual se describe plenamente en el apéndice 6.A.2, McDougall et al, 1999) que tiene su origen de la ecuación 4.9:

$$\frac{E}{RT_c} = \ln\left(\frac{ART_c^2 D_0/r^2}{EdT/dt}\right) \text{ (ec. 4.14)}$$

Esta última expresión, es en efecto la utilizada para la obtención de la temperatura de cierre, pero para su uso es necesario tener únicamente como incógnita T_c . A continuación se describen cada uno de los elementos que componen la ecuación de la T_c que Dodson planteó en 1973.

La mayoría de los parámetros que presenta la expresión de Dodson son elementos que ya se han mencionado con anterioridad, sin embargo existen otros factores que no se han descrito. D_0 y E son factores que refieren la naturaleza del mineral y su comportamiento. A es un valor que corresponde a la geometría en la que el sistema hará difusión, donde tomará el valor de 55 cuando la difusión se hace de forma esférica, 27 cuando sea cilíndrica y 8.7 para una difusión plana. La razón dT/dt es en realidad la tasa de enfriamiento con la que el sistema se está templando, sus unidades son ($^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$). El parámetro r es el tamaño de grano que presenta el mineral a estudiar. Los factores r y la tasa de enfriamiento presentan una particular importancia, por ello se ahondará un poco más sobre estos.

El hecho de poder medir la tasa de enfriamiento de un sistema le brinda al científico mucha información sobre la historia termocronológica del sitio en estudio, pues

si existe alta velocidad de enfriamiento, la edad del mineral en observación será igualmente alta, y por ende las edades que arrojen varios métodos geocronológicos serán muy parecidos. Por ejemplo, si se presenta una roca metamórfica que exhibe un enfriamiento muy lento durante una exhumación, las edades que arrojarán los diferentes métodos de datación (U/Pb, Sm/Nd, K/Ar, Rb/Sr, etc.) serán muy diferentes.

Como se había mencionado anteriormente, el tamaño de grano r del mineral influye de manera importante en el proceso de difusión. Si se observa un cristal con un gran diámetro y este es sometido a altas temperaturas, llegará un punto en el que las partículas se movilizarán. Si el mineral tiene una mayor superficie las partes limítrofes al mineral perderán muchas partículas (arrojarán una edad más joven), mientras que el sector central del cristal permanecerá con la mayor cantidad de partículas (arrojará una edad más antigua). En otras palabras, a mayor superficie del cristal, menor difusión.

4.5.- Importancia de la T_c en la geocronología

El poder de la termocronología surge de la naturaleza predecible de la difusión en un cuerpo. A pesar de que el transporte del argón puede ser mejorado viajando a lo largo de defectos cristalinos, por la reducción mecánica del tamaño de grano, o por la reorganización estructural, el incremento de la temperatura sigue siendo el factor más importante que regula la velocidad en el cristal para que se logre la difusión. En casos donde esos defectos están inactivos, una única historia térmica potencial puede ser extraída del material geológico si los parámetros del volumen de difusión (del cuerpo en estudio) son conocidos.

Tener la temperatura de cierre como dato, es una herramienta de gran ayuda en la geocronología y termocronología, pues se puede utilizar para hacer correlaciones en donde se asigna a cierta edad de un sistema, una temperatura determinada; es decir la temperatura que presentaba el sistema en dicho momento de su historia. Deducir la T_c de un mineral en concreto, nos permite conocer la temperatura en la que el “reloj” empieza a hacer el conteo del tiempo (las partículas ya no tienen difusión), o es “reseteado” (hay difusión). Esto, evidentemente, ayuda a acotar las edades y de esta forma también los métodos que se pueden utilizar dependiendo de la composición mineralógica y los eventos geológicos que envuelven a un sistema. Es decir, dependiendo de las condiciones del sistema se puede elegir entre un método u otro; por ejemplo, el método de Sm/Nd es un método el cual se puede utilizar en lugar del método de Rb/Sr cuando el

sistema a estudiar se intuye que son rocas antiguas y provenientes del manto, o que han sufrido eventos metamórficos que con el Rb/Sr ya no permitiría obtener la verdadera edad de formación del sistema.

4.6.-Limitantes y restricciones para la T_c

El modelo de temperatura de cierre para un volumen de difusión sólo aplica en casos donde todos los supuestos se cumplen o los resultados no están sujetos a cambios (ver apartado 5.3). Este modelo también contempla que la difusión en un inicio debe ser tan rápida que el argón no sea retenido en una escala de tiempo equivalente a τ . Que se asuma que el enfriamiento es lineal y de la forma $1/T$ fue utilizado para hacer más tratables las soluciones matemáticas, pero cuando se calcula la T_c generalmente varía un poco la configuración de una historia térmica monótona.

¿Será posible que sólo con las variables expresadas en la ecuación de Dodson (1973) se pueda describir de forma plena la T_c , o existen más factores que alteran dicho parámetro? Los parámetros propuestos por Dodson, describen el proceso de difusión por volumen en un caso ideal. En la naturaleza no siempre se encontrarán sistemas tan perfectos, es por eso que elementos como la presencia de fluidos, recristalización, defectos cristalinos y deformaciones pueden afectar de forma significativa la interpretación si se hace uso de la temperatura de cierre (Apuntes de Geoquímica Isotópica, 2015).

Un ejemplo concerniente a la recristalización mineral, es cuando el mineral de interés está por debajo de la temperatura de cierre, por ejemplo, durante un metamorfismo de bajo grado. Para ese caso este modelo de cierre no es válido, pues el isótopo hijo no retendrá la historia exacta. De forma similar, si el enfriamiento está acompañado por esfuerzos diferenciales presentes en la recristalización, difícilmente la difusión será el mecanismo que rija el transporte de los átomos durante dicho evento. Si por alguna razón la muestra presenta argón heredado de alguna otra fuente (xenolitos, partículas atmosféricas, etc.), el criterio no puede ser utilizado. Esto demuestra que cada situación de geocronología tiene que ser evaluada de forma particular, es decir observando las características (petrográficas, mineralógicas, estructurales, etc.) que presenta el sistema, y en función de estos criterios poder saber si es propicio utilizar la expresión para obtener la temperatura de cierre (McDougall et al, 1999).

5.- Descripción de las muestras

5.1.- Introducción

Para la elaboración de este experimento se utilizaron muestras de los granitoides del NE de la Península Ibérica (Catalan Coastal Range), ya que presentaban características ideales para poder realizar las mediciones pertinentes: a) suficiente potasio, b) edad considerable (~280 Ma), c) comportamiento bastante lineal en el plateau por el método de Ar–Ar y d) bastante información generada por el método Ar–Ar para respaldar la información obtenida con la técnica de K–Ar. Para los alcances de este trabajo los aspectos geológicos como la interpretación de muestras y el ambiente geológico no son trascendentes, pues los alcances conciernen al análisis de datos en laboratorio. En Solé et al., (2002), se puede corroborar la información y ahondar en la interpretación del origen y principales unidades geológicas de donde proceden las muestras de este proyecto.

5.2.- Utilización de diferentes geometrías de difusión en muestras

Es importante mencionar que las diferentes geometrías de difusión pueden variar respecto al mineral que se está estudiando. En función del arreglo atómico variará la forma en la que difunden los átomos. En el caso puntual del feldespato potásico, estos pueden presentar soluciones sólidas con albita (pertitas). Dependiendo del tipo de feldespato potásico, puede variar su estructura entre monoclinica y triclinica, a diferencia de las plagioclasas que todas son triclinicas. En el momento de la sustitución iónica del feldespato alcalino por albita, en los casos donde haya variación de sistemas cristalinos entre dichos cristales, la difusión se verá afectada. En el caso donde no varíe, a pesar de la existencia de dos minerales diferentes, la estructura atómica y la difusión no se verán modificadas. Si las pertitas o antipertitas son muy abundantes en la muestra, el impacto por el cambio de geometría será más gravoso.

5.3.- Criterio experimental

Determinar el comportamiento natural de la difusión del argón en silicatos es importante para establecer las mediciones para la historia térmica del método K–Ar y Ar–Ar. En el sentido más amplio, todos los que estudian las Ciencias de la Tierra comparten un interés por entender las propiedades de los materiales a escalas de tiempo que van más allá de lo que actualmente se puede alcanzar en un experimento de laboratorio.

Afortunadamente, los procesos físicos de interés común se han podido describir matemáticamente (T_c , relación de Arrhenius, etc.), y esta descripción nos permite realizar experimentos con parámetros relevantes para la geología y de esta forma extrapolar los resultados para condiciones que no se pueden reproducir en laboratorio.

Muchos autores (Giletti, 1974; Harrison, 1981) han establecido el criterio requerido para estudiar la difusión de argón en experimentos donde hay una pérdida total de dicho gas. Estos se numeran a continuación:

- 1.- La fase debe permanecer estable durante toda la duración del experimento (sin alteraciones).
- 2.- La distribución inicial de argón es uniforme en la muestra.
- 3.- La geometría del mineral debe asemejarse a las geometrías de las ecuaciones de difusión para las que hay solución analítica (laminar, cúbica, cilíndrica o esférica).
- 4.- El agregado debe ser puro.
- 5.- La muestra debe contener una sola escala de difusión (mismos radios, o aproximados).
- 6.- El tamaño de los cristales para la difusión debe ser conocido o que se pueda deducir en el experimento.

Ciertamente, el incumplimiento de algunos de estos criterios en la realización de experimentos no es fatal, si es que existe información extra para compensar dicho problema. Por ejemplo, si el tamaño de partícula (punto 5) o la distribución inicial de argón (punto 2) no son del todo uniformes, el modelo matemático puede ser modificado para poder plasmar esas variaciones. Pero es probable que infringir el criterio 1 (alteraciones en la muestra) perjudique el experimento por completo. Por esta razón es importante conocer la importancia de cada criterio.

5.4.- Estudios previos de laboratorio para la difusión de argón en feldespato potásico

En un inicio los estudios de difusión utilizaban los feldespatos de manera constante para realizar las mediciones (Ej: Evernden et al, 1960). Por razones que aún no son claras, hubo un largo periodo de tiempo en el que el feldespato potásico no era utilizado para la datación, pues se pensaba que a las temperaturas que presenta la superficie terrestre el mineral no retenía suficientemente el $^{40}\text{Ar}^*$ como para ser utilizado en la datación de eventos orogénicos. Fue en 1974 cuando Foland hizo estudios en ortoclasas y sus conclusiones fueron: a) la pérdida de $^{40}\text{Ar}^*$ de los feldespatos alcalinos se lleva a cabo a la misma tasa que si es calentada en vacío o si es sometido a presiones hidrostáticas, b) los feldespatos potásicos homogéneos al menos retienen el $^{40}\text{Ar}^*$ tanto como las micas de dimensiones similares. Foland (1974) explicó la naturaleza de la poca retención de argón de la microclina como resultado de la aparición de pequeñas láminas perfiticas actuando como límites de difusión, lo cuales reducen el promedio de la distancia de migración en los cristales en estudio. Por estas características las temperaturas de cierre que se pueden llegar a obtener oscilan alrededor de 150 °C para las micropertitas.

Una observación importante que hizo Foland, es que existe una clara correlación entre el tamaño de grano y la retención que tienen los cristales que presentan diámetros menores a 150 μm . Cuando el diámetro es mayor al mencionado esta correlación no es tan clara y no afecta de la misma forma a la difusión.

Foland realizó la mayoría de sus experimentos de feldespatos con el método de Ar–Ar. Cuando Foland realizó gráficas de $1/T$ contra la difusión de argón, obtuvo la relación de Arrhenius. El resultado de estos experimentos generalmente llevaba a un arreglo lineal que era similar a la energía de activación (pendiente) obtenida de la ortoclasa en sus experimentos de 1974. Pero este comportamiento dejó de funcionar a temperaturas altas, llevando a resultados más complejos que eran difíciles de interpretar. Sin embargo, las edades arrojadas por los métodos de Ar–Ar dieron la información suficiente para desmentir la idea que el $^{40}\text{Ar}^*$ se escapaba del feldespato potásico a temperatura ambiente. Este comportamiento inusual en la relación de Arrhenius ahora es bien establecido, y se debe a que el feldespato puede presentar una distribución discreta de diferentes radios de difusión.

5.5.- Descripción de la muestra

La muestra objeto de estudio se obtuvo del Macizo del Montnegre (NE de la Península Ibérica) y corresponde a una granodiorita, post-cinemática, de afinidad calco-alcalina y edad Pérmico temprano, la intrusión de la cual está relacionada con los últimos estadios de la orogenia Herciniana (Cordillera Varisca de Europa).

La muestra JS-21 con coordenadas geográficas: Lat. 41°29'10" N, Long. 2°13'20" E, fue observada bajo microscopio petrográfico. Sus características son las siguientes: granodiorita de grano medio con plagioclasas, cuarzo, feldespato potásico, biotita, óxidos de titanio, de hierro, apatito y zircón. La plagioclasa euhedral presenta inclusiones de otras plagioclasas (albita y oligoclasa) y biotita. El zoneamiento es visible en los cristales más grandes, donde los núcleos se han transformado a sericita. El cuarzo tiene un tamaño variable, con morfología subhedral. En algunos cristales de biotita se puede observar cloritización.

El feldespato potásico es escaso en la muestra, principalmente ortoclasa, pero cuando se puede divisar es anhedral y turbio. En los cristales de feldespato no se apreciaron bordes de reacción, pero si unas texturas mirmequíticas entre algunas plagioclasas y dichos cristales. Estas texturas no presentan fases intermedias, es decir, representa una asociación en equilibrio. Se observó exsolución en ciertos cristales de feldespatos, micropertitas que se han generado dentro de estas, con longitudes que van de los 20 hasta las 40 μm de largo, con espesores muy reducidos (menores a 5 μm), que aproximadamente presentan separaciones de 10 a 20 μm entre estas. En la muestra observada las micropertitas no son muy abundantes y tampoco poseen dimensiones importantes. Muy probablemente es albita la plagioclasa que da lugar a las micropertitas presentes en la muestra en conjunto con la ortoclasa.

El mineral específico a utilizar para las mediciones es el feldespato potásico, debido a la abundancia que presenta en potasio, y por la mayor estabilidad que posee respecto a la biotita al ser calentado. El feldespato potásico propio de la muestra fue tamizado y separado mediante métodos físicos, presentando un diámetro aproximado de 325 μm .

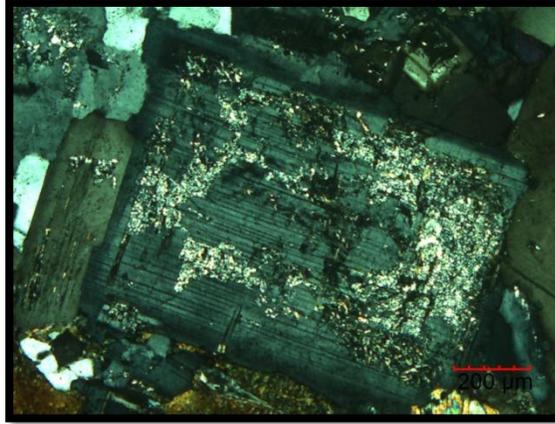


Fig. 5.1 Muestra JS-21 donde se aprecia sericita remplazando plagioclasa

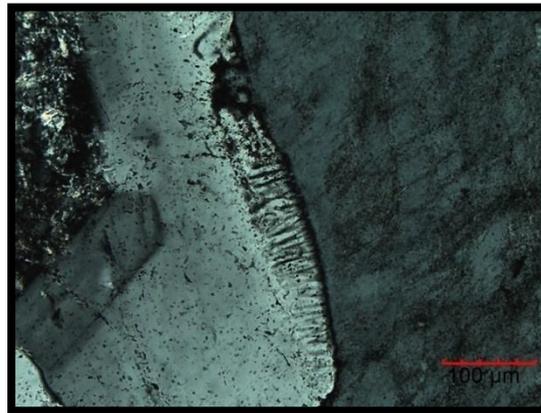


Fig. 5.2 Muestra JS-21 donde se observa exsolución entre feldespato alcalino (izquierda) y plagioclasa (derecha)

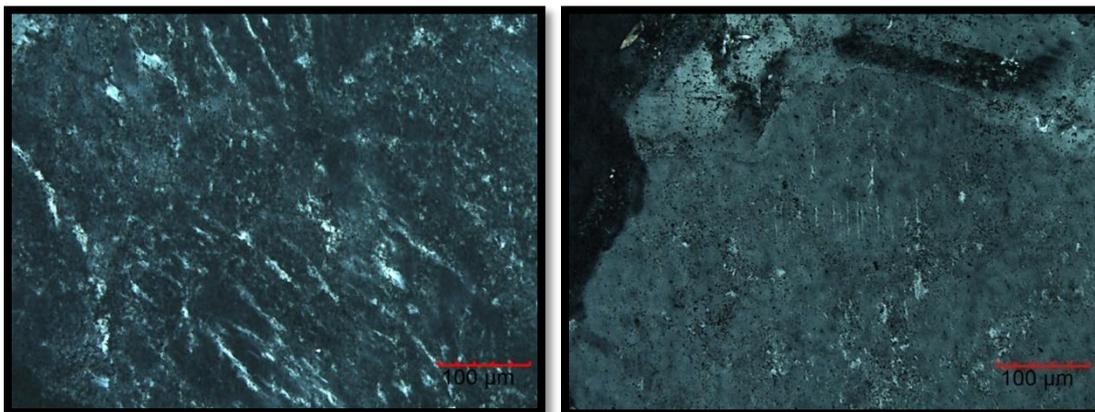


Fig. 5.3 Muestra JS-21 en la que se presentan micropertitas en feldespato potásico a) con mayores dimensiones b) con tamaños más reducidos

6.- Metodología

6.1.- Introducción

Como ya se ha descrito anteriormente, la constante de difusión es aquel valor que describe la tasa en la que un cuerpo difunde partículas a través del mismo en un cierto periodo de tiempo. Existen varios métodos experimentales con los que se puede medir la constante de difusión. En geocronología principalmente corresponden a tres técnicas.

a) Intercambio isotópico de la muestra en un estado sólido (pulverizado) que se pone en contacto con un fluido (líquido o gas), en el cual se propiciará la difusión. Para determinar el valor isotópico global se utiliza espectrometría de masas. Un ejemplo donde se utiliza este método es en el ^{18}O .

b) Intercambio isotópico de un solo cristal, el cual también es expuesto a un fluido. El hecho que sea un solo cristal permite tener mayor control de la pérdida y ganancia de partículas en la difusión, pues el sistema sólo se limita a un cuerpo finito a estudiar. Para determinar su valor isotópico en las tres dimensiones se utiliza el SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometer); elementos e isótopos como ^{18}O , Rb y Sm se pueden medir con este método.

c) Desgasificación progresiva de una muestra al ser calentada de forma gradual. Al aumentar más la temperatura, la desgasificación (f) será mayor. Para determinar la relación isotópica se hace mediante espectrometría de masas. Las muestras que presenten ^{40}Ar , ^4He , entre otras, son propicias a usar este método. Esta última técnica es precisamente la que ha sido utilizada para la obtención de la constante de difusión en este trabajo (Apuntes de Geoquímica Isotópica, 2015).

6.2.- Descripción del método por pérdida fraccional (f)

El objetivo principal del método por pérdida fraccional, es la obtención de la constante de difusión D , para posteriormente, con este dato obtener la temperatura de cierre (T_c) de dicho mineral. En los capítulos 3.4.1 y 3.4.2, se exponen las ecuaciones 3.18 a la 3.20. En estas ecuaciones se describe la distribución y concentración que pueden tener las partículas en un cuerpo, pero para efectos analíticos poder conocer la distribución exacta de las partículas es complicado, ya que la mayoría de las veces no se

puede obtener la distribución de las partículas en difusión, pero si se puede medir la cantidad de ganancia o pérdida que el sistema presentó antes y después de un episodio de difusión. Dicho cambio en las partículas se le denomina pérdida fraccional (f). Para obtener expresiones de pérdida fraccional, básicamente se hace una sustracción de una concentración inicial menos la concentración final y después se normaliza este valor. Este producto normalizado es integrado por el tiempo en que sucede dicha difusión, y también entran en juego las características y geometría del cuerpo en estudio (ej. ec. 3.23). Como consecuencia, se pueden obtener soluciones analíticas de la pérdida fraccional en las tres geometrías de nuestro interés (planar, esférica, cilíndrica) como las que se presentan en la Tabla 3.1 en el apartado 3. En otras palabras, dichas ecuaciones describen la pérdida de partículas en un mineral con las diferentes geometrías simples en las que pueden difundir las partículas. En el caso específico del geocronómetro K–Ar, y con un ejemplar de feldespato potásico como el de la muestra que se analiza (JS-21), se utilizará la geometría esférica, ya que se espera que por el arreglo atómico que presenta este mineral, la difusión pueda ser igual en todas direcciones (forma radial).

La Tabla 3.1 presenta una serie de ecuaciones las cuales describen cada una de las geometrías de interés, y cada geometría presenta tres ecuaciones diferentes, dos aproximaciones y una ecuación exacta. La ecuación exacta se compone de una suma infinita de términos, que al ser calculada brinda como resultado la pérdida fraccional (f) en ciertas condiciones específicas. La ecuación aproximada presenta un término finito, el cual al ser utilizada brinda un valor muy parecido a la ecuación exacta, sólo que esta aproximación es válida para ciertos intervalos. Es por esta razón que se presentan dos ecuaciones aproximadas para cada intervalo convenido. Un término que tienen en común tanto las ecuaciones aproximadas como las exactas, es la presencia de la relación Dt/r^2 . Dicha relación es una expresión adimensional, la cual es el bastión de la pérdida fraccional (f), pues esta relación describe la difusión (D) que hay en un cuerpo con radio (r) durante un cierto intervalo de tiempo (t).

Para poder describir este método, es necesario retomar un par de términos y ecuaciones que anteriormente ya se habían descrito. Principalmente son dos ecuaciones: las de pérdida fraccional (f) que se encuentran en la Tabla 3.1 y la relación de Arrhenius (ec. 3.25). A modo de explicación se tomará la geometría esférica como ejemplo (puesto que es la geometría que mejor se acopla a la muestra en estudio), y con ella sus ecuaciones aproximadas:

$$f \cong 1 - (6/\pi^2)e^{\left(-\frac{\pi^2 Dt}{r^2}\right)} \quad 0.85 \leq f \leq 1 \quad (\text{ec. 6.1})$$

$$f \cong \left(\frac{6}{\pi^{3/2}}\right)\left(\frac{\pi^2 Dt}{r^2}\right)^{1/2} - \left(\frac{3}{\pi^2}\right)\left(\frac{\pi^2 Dt}{r^2}\right) \quad 0 \leq f \leq 0.85 \quad (\text{ec. 6.2})$$

También se retomará la relación de Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-E/RT} \quad (\text{ec.6.3})$$

Se utilizará la forma donde se le han aplicado logaritmos en base 10:

$$\log D = \log D_0 - \frac{E}{2.303R} \frac{1}{T} \quad (\text{ec. 6.4})$$

Partiendo de la idea que la muestra a observar se encuentra con el sistema isotópico cerrado, es decir, las condiciones en las que se encuentra actualmente la muestra (temperatura ambiente y presión atmosférica) no permiten la difusión de sus partículas, el método consiste en desgasificar la muestra que en un inicio se asume guarda la edad y por tanto la cantidad de argón del último episodio térmico de relevancia en su historia geológica. La forma en la que se desgasificó la muestra fue con un aumento de temperatura en el sistema, en otras palabras, las partículas se movilizaban debido al aumento de energía cinética en el sistema. Como resultado, las partículas con enlaces débiles o sin enlaces, como es el caso del argón, empezarán a difundirse (movilizarse y/o salir del sistema). Se debe aclarar que cuando se aumenta la temperatura, todas las partículas que forman el cristal están expuestas al mismo aumento en la energía cinética, dicho de otra forma, las partículas que están formando enlaces más fuertes (enlaces metálicos, etc.) también están expuestas a ser movilizadas (si es que la energía es lo suficientemente fuerte para permitirlo).

La desgasificación se realiza siempre de forma controlada, teniendo en cuenta los parámetros de: temperatura, tiempo, presión y el tamaño de grano de la muestra (r). La temperatura es el factor más importante a atender, pues de este dependerá en gran medida la difusión que tendrá la muestra. El tiempo que estará la muestra expuesta a cierta temperatura también es un dato de extrema importancia. Este factor aparece en las ecuaciones para pérdida fraccional (f). La temperatura y el tiempo son fijados en el horno.

La presión es un factor que no se contempla en las ecuaciones, pero que si es despreciado puede variar los resultados arrojados. No siempre es irrelevante trabajar a presión atmosférica. Para el experimento de este trabajo, se decidió utilizar presión atmosférica. El tamaño de grano es un factor intrínseco de la muestra que también puede ser “controlado” tamizándola. Es un valor de mucha importancia ya que controla, al igual que la temperatura y el tiempo, las ecuaciones de pérdida fraccional.

Varias alícuotas de la muestra JS-21 fueron desgasificadas a diferentes temperaturas y tiempos de exposición, esto como resultado dará que la misma muestra tenga diferentes pérdidas fraccionales (f). Con esta serie de experimentos se podrá crear una gráfica de f vs Dt/r^2 . La pérdida fraccional (f) tiene valores de cero a uno, donde cero (0) implica que la muestra no ha tenido pérdida alguna de argón (este sería el caso de la muestra sin haber sido calentada). Uno (1) refiere a la pérdida total de átomos de argón. Cabe mencionar que (f) será el valor arrojado por el espectrómetro de masas (haciéndole ajustes numéricos de varios tipos que posteriormente se describirán), y siempre la referencia será la muestra original que no ha sido calentada.

Si ya se ha realizado la medición con el espectrómetro de masas, y este ya ha arrojado un porcentaje de pérdida fraccional (f), el siguiente paso es un tratamiento aritmético para la obtención de las incógnitas. Si tomamos la ec. 6.1 como ejemplo (suponiendo una geometría esférica y que el rango de pérdida fraccional se estimó entre 0.85 y 1), la única incógnita que tenemos en dicha ecuación es D , la cual es despejada para obtener:

$$D \cong -\frac{r^2}{\pi^2 t} \ln \frac{(1-f)\pi^2}{6} \quad 0.85 \leq f \leq 1 \quad (\text{ec. 6.5})$$

Esta D que se ha despejado se generará a partir de una temperatura (T) determinada que se ha fijado. La D que se ha obtenido anteriormente, se le modificará el nombre a D_1 porque es uno de los muchos valores de D que se pueden generar al variar la temperatura. En este momento es preciso recordar que en capítulos anteriores se asumió que la D era constante para facilitar la definición de esta variable, pero como se había descrito antes, D deja de ser constante cuando la temperatura (T) varía. Este hecho matemáticamente es respaldado por las ecs. 4.1 - 4.3. De igual forma se puede obtener una D_2 si se utiliza el mismo criterio variando la temperatura.

Las próximas incógnitas a resolver son E y D_0 . Ambos criterios son valores intrínsecos del mineral a estudiar, y estos no varían aunque las condiciones se modifiquen, es decir, son constantes. Aquí toma el papel protagónico la relación de Arrhenius con su forma de ecuación de la recta. Al variar la temperatura (“n” veces), será el mismo número de veces que se obtenga un nuevo valor de D , pero los valores de E y D_0 permanecerán constantes. Si se realiza dicho experimento con dos temperaturas diferentes (T_1 y T_2), se tiene:

$$\log D_1 = \frac{E}{2.0303 * R} \frac{1}{T_1} - \log D_0 \text{ (ec. 6.6)}$$

$$\log D_2 = \frac{E}{2.0303 * R} \frac{1}{T_2} - \log D_0 \text{ (ec. 6.7)}$$

En este sistema de ecuaciones las únicas incógnitas que se tienen son E y D_0 , es decir, es un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, que se puede resolver. De la misma forma que aquí se ha explicado el procedimiento para la obtención de las incógnitas, se puede realizar con cualquier geometría, valor de (f) y temperatura (T).

Con la realización de varios experimentos de esta índole se pueden obtener varios puntos en una gráfica de Arrhenius (Fig. 3.10), y posteriormente generar una curva que teóricamente tenga la forma de una recta. Ya obtenidas las incógnitas D_0 y E , es posible utilizar las aproximaciones que Dodson dedujo para obtener finalmente una temperatura de cierre (T_c) (ec. 4.14) para el mineral en estudio. Si se observa la ecuación 4.14, esta presenta dos incógnitas de T_c . La forma más viable de resolver esta ecuación es mediante iteraciones, pero primero es necesario despejar una de las temperaturas de cierre obtenidas para poder realizar dichas iteraciones. Siguiendo este procedimiento la ecuación que en resulta es:

$$T_c = E / \left(R \ln \left(\frac{A R T_c^2 D_0 / r^2}{E d T / dt} \right) \right) \text{ (ec. 6.8):}$$

La incógnita T_c que se encuentra a la derecha de la igualdad, será el valor que se reiterará, en el cual se sustituirá por temperaturas que el usuario crea convenientes dado el sistema que se estudia. Como resultado de esto, se obtendrá un nuevo valor de T_c en el lado izquierdo de la igualdad, dicho valor obtenido será introducido de nueva cuenta como la T_c del lado derecho de la igualdad en una nueva ecuación. Es así como se realizaran

las iteraciones sucesivas, hasta que la temperatura obtenida en cada repetición ya no presente fluctuaciones significativas en su valor. El valor obtenido después de todas las iteraciones, se presume que es la temperatura de cierre del mineral. Las demás constantes que presenta la ec. 6.8 están descritas ampliamente en el capítulo 4.4.1.

6.3.- Protocolo de trabajo

Para la elaboración de cualquier trabajo de geoquímica analítica, el procedimiento general a seguir debe ser siempre el mismo. Ante todo, la definición del problema es lo primero que se debe considerar. Posteriormente, se debe seleccionar el método analítico más conveniente para el problema al que se va a enfrentar. Una vez definido lo anterior, se debe realizar un muestreo. La preparación debida de la muestra es el siguiente paso a efectuar. Una vez que las muestras estén listas y los instrumentos dispuestos a ser utilizados, será el momento de realizar los análisis de las muestras. Finalmente, con los resultados ya obtenidos se interpreta la información y se pueden sacar conclusiones. Es importante resaltar que si alguno de estos pasos es planteado o realizado de forma incorrecta todo el trabajo pierde credibilidad y relevancia.

Las muestras que se pueden analizar para geoquímica isotópica son: gases, líquidos y sólidos. Los gases pueden ser muestras de aire, gases volcánicos, gases atmosféricos disueltos en líquidos, etc. Los líquidos pueden ser agua continental, agua de mar, agua en equilibrio con minerales en ciertos yacimientos, entre otras. En sólidos principalmente se utilizan muestras de rocas, minerales, muestras orgánicas, vidrios, etc.

El análisis de sólidos será utilizado en este estudio, específicamente en rocas. Para un análisis de roca, se debe elegir el método en función del tipo de material que se va a analizar. Se debe determinar los factores que pueden afectar las relaciones isotópicas, como el grado de intemperismo, la estratigrafía del sitio, etc. Hay que evitar trabajar con rocas alteradas que hayan tenido influencia de agua de río o de mar, verificar que no contengan vetillas secundarias de calcita o sílice. Se tiene que etiquetar las muestras en forma adecuada. Si se planea separar minerales poco abundantes de una muestra, hay que tener grandes cantidades de roca (Apuntes de Geoquímica Isotópica, 2015).

6.3.1.- Preparación de la muestra

A continuación se describirá de forma más detallada como debe ser la preparación de la muestra para posteriormente poder ser analizada. Cabe mencionar que para este trabajo no se realizó el proceso de preparación de muestras, pues se contaba con las muestras previamente depuradas, mismas que fueron utilizadas por Solé et al. (2002).

6.3.1.1.- Preparación mecánica de rocas

La muestra debe ser descostrada de forma manual (martillo) o con la ayuda de una prensa. Una vez teniendo la muestra “fresca” esta se debe lavar con agua destilada. La roca se debe fragmentar en la trituradora de quijadas, aproximadamente se obtendrán pedazos de 2 y 3 cm. Posteriormente los fragmentos de roca deben ser triturados usando un molino de rodillos o con discos de hierro o Al_2O_3 . Los instrumentos dejarán la muestra degradada a 1 o 2 mm de tamaño. La muestra se homogeniza y es dividida en tres partes. Una de las partes está destinada para las pruebas que se hagan con fluorescencia de rayos X (FRX). Otra fracción es la pensada para las muestras precontaminadas. La última fracción es para los experimentos isotópicos. El tercio correspondiente a los experimentos de isotopía es degradado una vez más con un pulverizador, las partículas aproximadamente tendrán un tamaño de 60 μm . El resto de la muestra se almacena en bolsas de plástico para su uso posterior. La roca pulverizada para los experimentos isotópicos, finalmente es almacenada en frascos de vidrio que fueron lavados previamente con HNO_3 .

6.3.1.2.- Separación de minerales

Una vez que se tenga la muestra pulverizada almacenada en frascos, se realizará una separación de fracciones utilizando tamices, típicamente entre 0.4-0.2 mm. Posterior a ser tamizada la roca, se separarán los minerales que la componen con ayuda de métodos físicos. En primera instancia se aislarán los minerales haciendo uso de las distintas susceptibilidades magnéticas. El dispositivo a utilizar para este método es el “Separador Magnético Frantz”. Otro método complementario para la separación mineral es la “Mesa Wilfley”. Este dispositivo trabaja por la diferencia de peso específico y granulometría de cada mineral, las partículas se diferencian formando bandas en abanico. La “Mesa Vibradora” separa minerales por la forma que presentan, los minerales tabulares son separados de los prismáticos. El siguiente método utiliza “Líquidos de

Densidad Variable”, donde se introduce la muestra y se varía paulatinamente la densidad del líquido hasta que los minerales comiencen a separarse al modificar dicho parámetro. Cuando ya se han utilizado todos los instrumentos anteriores para la separación mineral y aun no se puede aislar por completo un mineral en específico, es preciso hacer la separación de forma manual, con ayuda de una aguja (o cualquier instrumento fino) y lupas de gran aumento.

6.3.2.- Tratamiento para análisis

Cuando se tiene la muestra en las condiciones óptimas para ser analizada (perfectamente aislado el mineral a examinar y bien tamizado), la muestra es separada en pequeñas fracciones e introducida en un horno, donde será calentada a diferentes tiempos (t) y temperaturas (T). El material a estudiar se desgasificará de manera controlada. Cuando la muestra termine su periodo de exposición al calor, será retirada del horno, almacenada y etiquetada para evitar confusiones con las demás muestras (ver apartado 6.2).

El equipo que desempeñará el análisis para la medición del argón radiogénico es el espectrómetro de masas para gases nobles (ver apartado 6.4.3). Dicho dispositivo presenta una relación de “cantidad de muestra/señal” propia de cada instrumento, que tiene que ser contemplada. En otras palabras, para que el espectrómetro no sea saturado con la señal que proporcione la muestra, se tiene que introducir cierta cantidad de mineral en aras de tener una señal que sea medible para el equipo. Una vez determinada la cantidad de muestra que examinará el espectrómetro, se pesa la muestra en una microbalanza. Ya pesado el espécimen, es resguardado en papel aluminio y almacenado de forma sistemática con el fin de no contaminar la muestra.

El mineral es montado en el portamuestras del espectrómetro de masas. Dicho porta-muestras almacenará alrededor de cincuenta especímenes, por lo que tienen que estar bien ubicados y clasificados. Ya montadas las muestras se empieza a generar vacío en la línea de extracción. El vacío es ayudado con un aumento de temperatura (200°C aprox.) para que el sistema (tuberías) y la muestra comiencen a liberar agua, CO₂, materia orgánica, y demás partículas no deseadas. El espectrómetro de masas presenta varias trampas las cuales capturan la mayoría de gases y partículas que son liberadas al aumentar levemente la temperatura en el equipo. Una vez apresados los gases en dichas trampas y teniendo en el sistema un ultra-alto vacío (presión menor a 10⁻¹⁰ Torr) se inicia

la operación con el láser. Este interactúa con la muestra, la cual es fundida de manera instantánea a temperaturas muy elevadas, liberando las partículas de argón (y quizá otros gases) que se encuentran en su estructura. Ya que el argón ha sido liberado en el sistema, sólo se espera la obtención de los datos generados por el espectrómetro de masas.

6.4.- Descripción de instrumentos

6.4.1.- Horno

Como se ha mencionado en repetidas ocasiones el horno es utilizado para calentar y desgasificar las muestras. A continuación se darán las características y se describirá el funcionamiento del horno utilizado para el presente trabajo. El horno de marca NEYTECH Qex, modelo núm. 94-94-400, posee un rango de temperatura de 50 a 1200 °C, puede estar en operación durante 60 horas seguidas y es posible adaptarle bombas mecánicas para generar vacío.

El horno presenta varios comandos con los cuales se puede programar cualquier episodio de calentamiento. Los más relevantes se describen a continuación. El comando “Rate & Temp” es el encargado de modificar la rampa de temperatura en la que el horno fluctuará dicho parámetro. “Hold” controla la temperatura por un tiempo específico, la deja estática por un lapso determinado hasta que manualmente se ordene continuar con el ciclo de calentamiento. “Pos & Time” es la acción que controla la posición de la tapa del horno, para abrir o cerrar el dispositivo. “Vacuum” activa la bomba de vacío, la desactiva o la deja trabajar continuamente.



Fig. 6.1 Horno en operación



Fig. 6.2 Horno con muestra en su interior.

6.4.2.- Microbalanza

La balanza que se utiliza para hacer la medición de muestras es una METTLER_ TOLEDO XP6. Posee una alta precisión con una legibilidad de 1 μg . La máxima capacidad de muestra que puede soportar el instrumento son 6.1 g. El rango no es muy amplio, ya que si fuese mayor, la exactitud para el límite inferior se vería reducida. El dispositivo presenta sensores infrarrojos, los cuales están diseñados para no tocar la balanza en el momento de seleccionar algún comando como abrir y cerrar la puerta, pesar, imprimir y tarar. Todo se lleva a cabo automáticamente con un solo movimiento de la mano.



Fig. 6.3 Microbalanza y panel de configuración



Fig. 6.4 Microbalanza

6.4.3.- Espectrómetro de masas

Un espectrómetro de masas es un dispositivo en el cual es posible medir por medio de cocientes la abundancia isotópica de muestras extremadamente pequeñas. Los espectrómetros de masas usados para medir gases nobles están desarrollados para utilizar una fuente de gas, y la forma en la que seleccionan las masas es con un campo magnético. Este dispositivo principalmente está compuesto por tres partes imprescindibles: la fuente de iones, el separador de masas y el detector. A continuación se describirán las partes que componen dicho instrumento.

La fuente de iones se encarga de ionizar por bombardeo electrónico las partículas que serán estudiadas. El separador de masas es un electroimán que diferencia una partícula de otra en base a la polaridad y la masa que estas presenten. El detector es la parte donde se colectan, analizan y cuantifican las partículas. El espectrómetro de masas posee una línea de extracción de ultra alto vacío, donde transita la muestra después de ser fundida. La línea presenta trampas de nitrógeno líquido y de estado sólido (getters) que atrapan el agua, CO₂, CO, N₂ y demás gases no deseados. En todo el sistema se encuentran bombas (mecánicas, iónicas, etc.) las cuales generan el vacío necesario para el buen funcionamiento del equipo.

El instrumento a utilizar para este trabajo es un espectrómetro de masas de gases nobles de campo magnético construido por "Isotopes Ltd.", modelo MM1200B. Puede sostener vacíos menores a 10⁻¹⁰ Torr, el cual es generado por una bomba "Varian Vacion" de 40 Ls⁻¹ y un "SAES GP50W". La fuente de iones que posee el espectrómetro es una tipo "Nier", que opera con un filamento de tungsteno a 70 eV, con un dispositivo que permite regular la corriente del filamento del ionizador entre 100 o 200 μA, y con - 2000 V a - 4000 V para la extracción de iones. El rango total de emisión va de 600 μA a 1.5 mA. El detector es un multiplicador secundario de electrones, modelo SEM 218 de la marca Balzers. Dicho espectrómetro se encuentra acoplado a un láser infrarrojo de CO₂ fabricado por "NewWave", modelo MIR10-50, el cual es controlado por un software de New Wave, la longitud de onda del láser es de 10.6 μm, y presenta un poder de 50 W, el cual es suficiente para fundir óxidos, silicatos, y minerales formadores de roca en general. Este láser es el encargado de fundir la muestra, y liberar los gases dentro del espectrómetro de masas para poder iniciar con la medición.

A continuación se explicará de forma breve los procesos que acontecen dentro de un espectrómetro de masas. Después que el láser haya fundido la muestra, y el argón se haya “purificado”, las partículas al ser gases tienden a movilizarse y abarcar todo el volumen del medio en que se encuentran. Al pasar la muestra por la fuente de iones y chocar contra el haz de electrones que genera el filamento de tungsteno, una cierta cantidad de las partículas se ioniza por impacto electrónico. Se le aplica cierto voltaje al espectrómetro de masas para que el ion se movilice y se acelere hacia el electroimán. Ahora que los isótopos se han ionizado, en el momento en que se acerquen las partículas al electroimán por la relación masa/carga que presentan, estas se van diferenciando unas de otras. Los isótopos que presenten la relación indicada serán las únicas partículas que podrán llegar al detector donde serán cuantificadas. Como la señal de unas pocas partículas no generará en el transductor la suficiente señal para poder cuantificarla, es necesario que esta señal pase por un amplificador para poder obtener una señal que pueda ser más manejable. De esta forma la señal arrojada por el sistema es proporcional a la cantidad de isótopos de argón que fueron medidos.

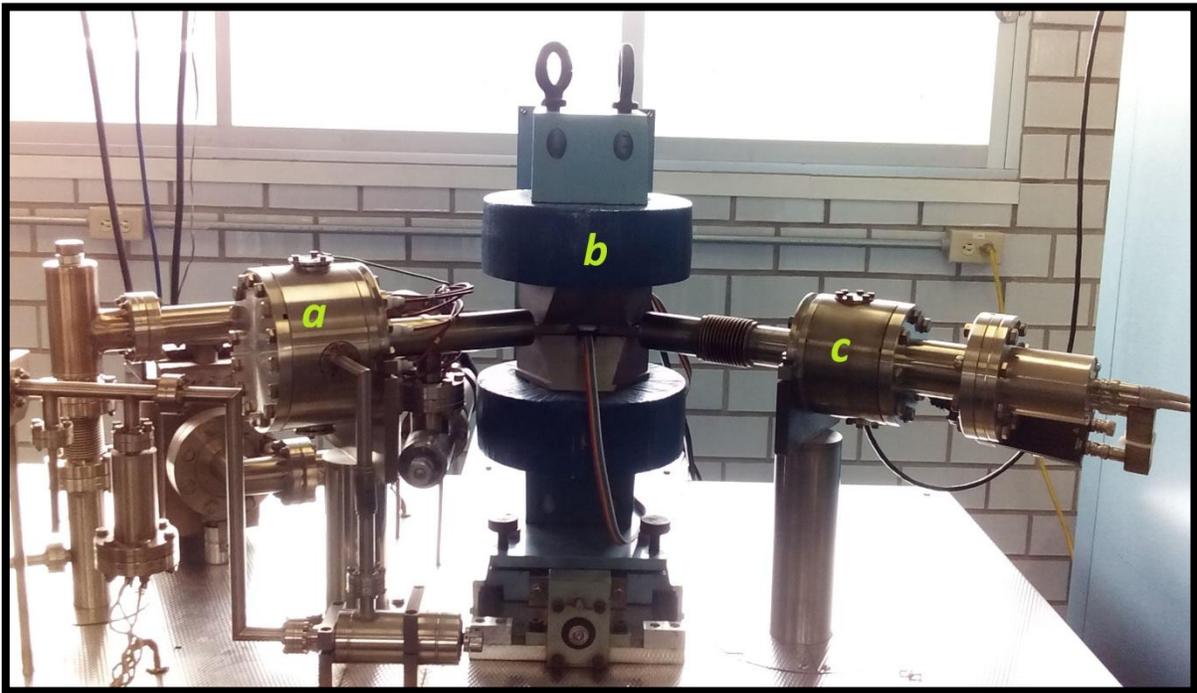


Fig. 6.5 Espectrómetro de masas a) fuente de iones b) separador de masas c) detector



Fig. 6.6 Laser infrarrojo de CO₂ acoplado al espectrómetro de masas

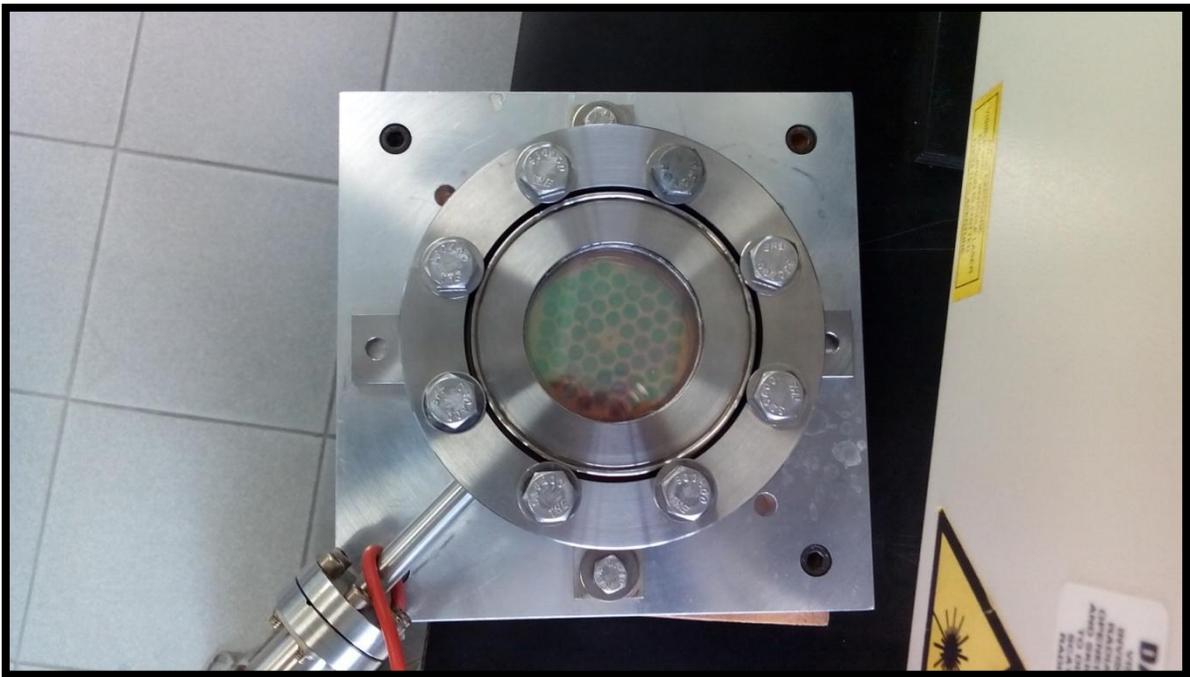


Fig. 6.7 Portamuestras del espectrómetro de masas

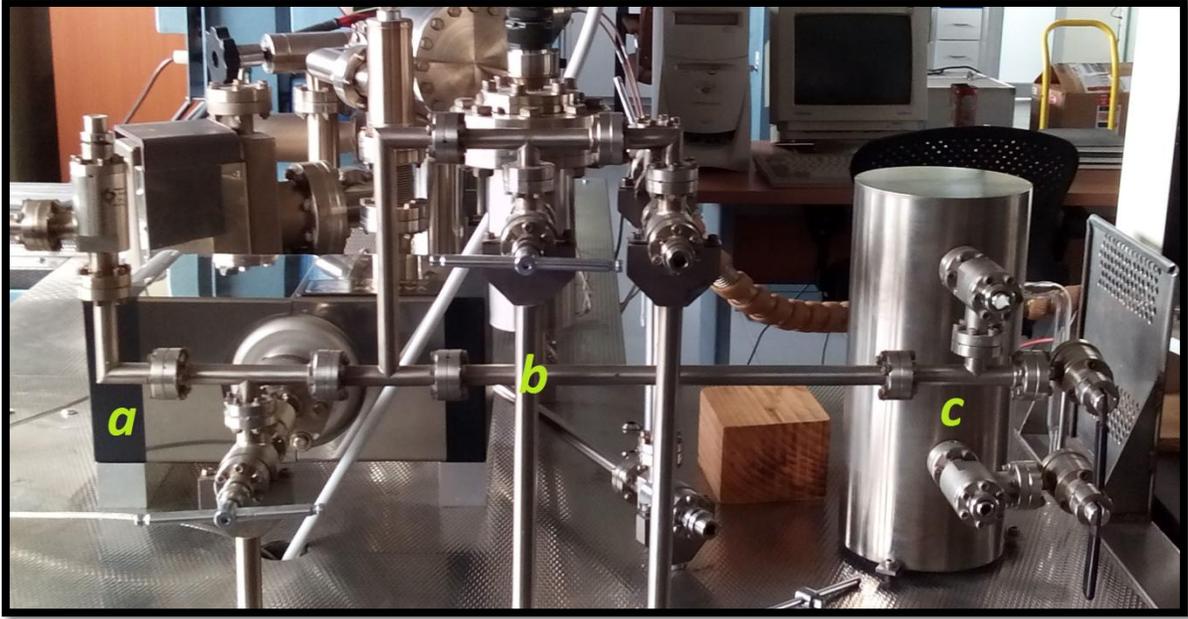


Fig. 6.8 Espectrómetro de masas a) bomba iónica b) línea de extracción c) contenedor de spike

7.- Resultados

7.1.- Experiencias de ensayos

En un inicio el autor pretendió realizar los experimentos con el geocronómetro K–Ar en biotitas, las cuales presentaban edades de 285 [Ma] aprox. Se trabajaron con dichas micas, pero los resultados obtenidos no fueron los esperados. Las micas presentaban alteración ante el aumento de temperatura, inclusive a temperaturas bajas (500°-600°C) y con un vacío parcial. Se optó por cambiar de muestra, pues la biotita al presentar agua en su estructura y elementos propensos a la oxidación era un blanco fácil para la alteración.

Seguidamente se modificó el experimento sustituyendo la mica por bloques de granito, pensando en medir la misma biotita con la diferencia que ahora estaría recubierta por los feldespatos y cuarzos propios de la roca, de esta forma la mica no se alteraría. La roca se fragmentó probablemente por la presión interna del agua de la biotita, que se alteró igual que en los experimentos anteriores. El feldespato potásico no se alteró en ninguna de las temperaturas a las que fue sometido. Quizá por no tener agua no presentó alteración aparente en su estructura.

En última instancia, se decidió modificar el mineral en estudio por un feldespato potásico, previamente separado por métodos físicos. Empíricamente se había observado que este mineral presentaba resistencia a la alteración durante los experimentos (McDougall et al., 1999), de esta forma se pudo trabajar con el ejemplar JS-21 a una presión atmosférica con variantes en la temperatura (T) y el tiempo (t) de exposición.

7.2.- Explorando las ecuaciones

Inicialmente se decidió jugar con todas las ecuaciones que se han mostrado a lo largo de los capítulos anteriores, haciendo uso de datos salidos de artículos como lo son la energía de activación (E) y D_0 . Se hicieron simulaciones de difusión de argón con diferentes minerales (biotita, moscovita y feldespatos). En la primera etapa de la simulación, se obtuvieron las constantes de difusión (D) a diferentes temperaturas, utilizando las constantes de E y D_0 de la bibliografía. En la segunda etapa se programan las ecuaciones iterativas de pérdida fraccional (f), las cuales son más exactas. Posteriormente se pueden probar las ecuaciones aproximadas de " f ", al ser más sencillo trabajar con ellas ya que sólo se debe tener presente cual es el intervalo de conveniencia.

De esta forma se pueden obtener los estimados de pérdida fraccional (f) de diferentes minerales, radios (r), temperaturas (T) y tiempos de exposición (t), y así formar una tabla pronóstico de los posibles resultados en el laboratorio. Una vez generada dicha tabla se puede entrar de lleno a una tercera etapa, la cual es crear una gráfica de la relación de Arrhenius con ejes $1/T$ y $\text{Log } D$, y de esa forma comparar los valores E y D_0 que se describen en los artículos. La idea principal de crear estas gráficas y tablas pronóstico es precisamente para ver cómo se reproducen las ecuaciones, por ejemplo, si las aproximaciones de " f " son acertadas o si al re-obtener E y D_0 varían con lo mostrado en la bibliografía, conocer cuál es el impacto de modificar las variables como la geometría de la difusión, el radio (r) de difusión, entre otros casos más.

7.3.-Determinando la cantidad de muestra a utilizar para el análisis

Un aspecto importante que se debe tener en mente al trabajar con el espectrómetro de masas es saber cuánta cantidad de muestra es necesaria para poder hacer una medición correcta. Si se analiza una gran cantidad del ejemplar, la lectura de argón será mayor que si solamente se utiliza una pequeña fracción. Es por eso que las porciones entre las muestras deben ser exactas (o muy similares). Otro aspecto es la relación "cantidad de muestra/señal" que presenta el dispositivo de análisis. Esta relación implica la cantidad de moles de ^{40}Ar que se esperan encontrar en ciertos gramos de muestra analizada y la magnitud de la señal que representa dicha cantidad. La relación "cantidad de muestra/señal" es propia de cada dispositivo y es importante determinarla, pues de no hacer las mediciones apropiadas es posible saturar la señal del espectrómetro de masas si se utiliza demasiada muestra, en caso contrario, si la muestra no es suficiente, quizá el dispositivo no tenga la sensibilidad para poder registrarla.

A continuación se presentarán los datos y los cálculos que se realizaron para determinar la cantidad de muestra para el análisis del presente trabajo:

En un inicio, se comienza a trabajar con la ecuación de tiempo (la misma que se utiliza en geocronología de K-Ar) (McSween et al., 2003):

$$t = 1804.1 \ln\left(1 + \frac{3.19636 \cdot 10^8 \cdot {}^{40}\text{Ar}^*}{\%K}\right) \text{ (ec. 7.1)}$$

Dicha ecuación se encuentra simplificada y la cantidad que arrojará será en millones de años [Ma].

En este caso no es de nuestro interés conocer la edad de la muestra (ya se conoce), lo que interesa saber es la cantidad de $^{40}\text{Ar}^*$ que presentará el espécimen. Por esta razón se despeja la ecuación para tener:

$$^{40}\text{Ar}^* = \frac{\%K(e^{t/1804.1}-1)}{3.19636 \cdot 10^8} \quad (\text{ec. 7.2})$$

$\%K$ es el porcentaje en peso de potasio de la muestra, su valor para JS-21 es de 11.1%. La edad (t) que aparentemente presenta el feldespato potásico es de 275 [Ma]. Con estos datos la ecuación anterior se puede escribir como:

$$^{40}\text{Ar}^* = \frac{11.1(e^{275/1804.1}-1)}{3.19636 \cdot 10^8} = 5.7182 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{g}} \quad (\text{ec. 7.3})$$

Habiendo obtenido la cantidad de $^{40}\text{Ar}^*$ por gramo de muestra ahora se necesita el factor de conversión propio de cada dispositivo. Para el caso del espectrómetro de masas de gases nobles del Instituto de Geología (IGL), su factor de conversión es aproximadamente de 2×10^{-14} [moles/nA]:

$$\frac{5.7182 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{g}}}{2 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}}{\text{nA}}} = 285910 \frac{\text{nA}}{\text{g}} \quad (\text{ec. 7.4})$$

Es decir, en un gramo de sustancia generará 285,910 [nA] de señal. Si el valor ideal de señal son 50 [nA], entonces se necesitan 0.0001748 [g] de sustancia, 174.8 [μg], para tener una señal de dicha magnitud.

7.4.- Tratamiento de datos obtenidos del espectrómetro

Una vez que el espectrómetro de masas para gases nobles ha dado la cantidad de moles de $^{40}\text{Ar}^*$ por gramo (mol/g), es necesario convertir dicha cantidad a pérdida fraccional (f), la cual se expresa en porcentaje o también se representa en valores que van de 0 a 1. La manera en la que se hace dicha conversión, es utilizando como valor de referencia la cantidad de mol/g de la muestra estándar, es decir, la muestra que no fue sometida al aumento de temperatura. El proceso de conversión se puede hacer con la siguiente razón:

$$f(\%) = \left(1 - \frac{\text{Muestra Calentada}}{\text{Muestra Estandar}}\right) * 100 \text{ (ec. 7.5)}$$

Si el espectrómetro contabilizó 5.506×10^{-9} (mol/g) de $^{40}\text{Ar}^*$ en la muestra estándar, siguiendo la ecuación 7.5, la pérdida fraccional (f) de la muestra estándar es de 0%. En la Fig. 7.8 se pueden observar los valores de la abundancia de ^{40}Ar convertidos a pérdida fraccional (f).

Se recomienda que al hacer análisis de cualquier tipo siempre se realicen réplicas de dichos experimentos, pues es importante observar que tan reproducibles son los ensayos. Una vez que se han generado las tablas de pérdida fraccional a diferentes temperaturas y tiempos de exposición, se deben hacer gráficas de correlación entre un experimento y su réplica, en aras de una buena justificación de los valores obtenidos.

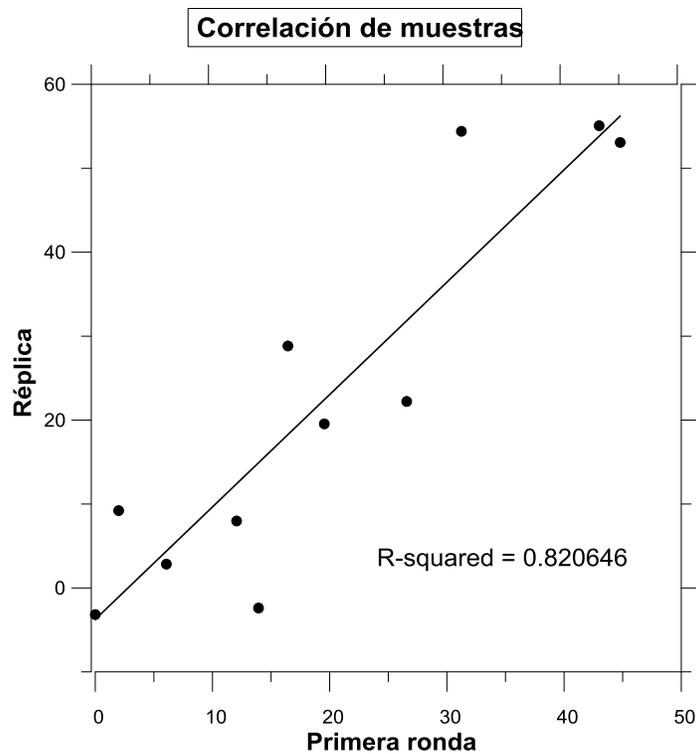


Fig. 7.1 Correlación de muestras

La Fig. 7.1 muestra el nivel de correlación que existe entre una primera tanda de experimentos y su réplica. Debe observarse que el valor de correlación es alto (0.82).

7.5.- Obtención de “ r ” de forma indirecta

Para cumplir con uno de los objetivos principales de este trabajo, obtener la T_c de un feldespato potásico, se debe tener buen conocimiento de los parámetros como D , D_0 , E , f y r . Algunos parámetros antes mencionados se pueden controlar, otros se tienen que obtener mediante pruebas en laboratorio, y algunos otros se pueden inferir de forma indirecta que es como se obtuvo el valor de “ r ” en una etapa inicial. En este apartado se explicará cómo se hacen las estimaciones para inferir “ r ” de forma indirecta.

Así como se realizaron gráficas de correlación entre un experimento y su réplica, se deben generar gráficas de correlación del experimento (los valores que generó el espectrómetro) contra la estimación de las ecuaciones de pérdida fraccional (Fig. 7.2). Una vez formadas dichas gráficas, se debe buscar la ecuación de la recta que mejor describa dichos puntos (mínimos cuadrados) (Fig. 7.3). Posteriormente se busca el punto más cercano a la línea de tendencia que tiene la correlación. Cuando se haya elegido la mejor opción (se les da preferencia a puntos que no se encuentren en los valores extremos), se ubicará en las tablas de estimación de “ f ” para observar a que temperatura (T) y tiempo (t) obedece dicho punto. Utilizando las tablas de estimación de “ f ”, se modificará el valor de radio (r) del punto previamente seleccionado, de tal forma que modificando “ r ”, el valor estimado de “ f ” en dicho punto iguale al valor real de “ f ” para ese mismo punto (Fig. 7.4). Una vez igualados los valores de “ f ”, el valor que se modificó de “ r ” será el que mejor se ajuste al radio que verdaderamente presenta el mineral en estudio (Fig. 7.5). Una manera de comprobar que se acercó a un buen valor de “ r ”, consiste en observar que la correlación ha mejorado gracias a la modificación de “ r ”.

La Fig. 7.2 muestra la pérdida fraccional (f) obtenida mediante los experimentos realizados en el espectrómetro de masas y la pérdida fraccional (f) obtenida por las estimaciones mediante ecuaciones, en donde se supone una geometría de difusión esférica y una $r=170 \mu\text{m}$.

Descripción	f (%) Exp.	f (%) Est.
JS-21 600° C sv 12	6.07	0.71
JS-21 700° C sv 12	13.93	2.38
JS-21 800° C sv 12	12.06	6.36
JS-21 900° C sv 12	26.57	14.17
JS-21 1000° C sv 12	42.99	27.22
JS-21 600° C sv 24	2.00	1.00
JS-21 700° C sv 24	16.44	3.36
JS-21 800° C sv 24	19.54	8.93
JS-21 900° C sv 24	31.24	31.30
JS-21 1000° C sv 24	44.79	37.16

Fig. 7.2 Pérdida fraccional (f) de experimentos y pérdida fraccional (f) de estimaciones

Los valores aquí presentados fueron generados en los primeros ensayos de los experimentos.

La figura 7.2 ha sido graficada y se ha generado una recta que describe a los puntos en dicha figura (mínimos cuadrados). Esta figura fue hecha con una $r=170 \mu\text{m}$ para los valores estimados, la correlación que se obtuvo fue de 0.869 (Fig 7.3).

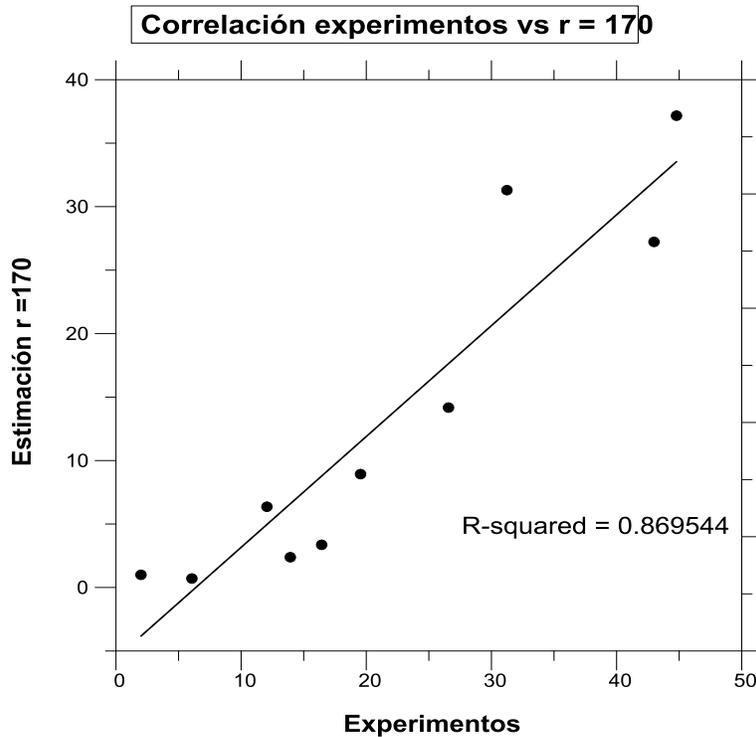


Fig. 7.3. Correlación de experimento vs estimación con $r = 170 \mu\text{m}$

Haciendo uso de la Fig. 7.3, se puede observar que el punto con las coordenadas (12.059, 6.358) se encuentra muy cerca de la recta, la temperatura a la que se encuentra dicho punto es a 800°C y fue calentada durante 12 horas. Con una $r=170 \mu\text{m}$ se obtuvo una “ f ” estimada de 6.36%, y la “ f ” en el experimento arrojó 12.22%, si se modifica el valor de “ r ” hasta 87 μm , la “ f ” estimada tendrá un valor de 12.22%, casi el mismo que el obtenido por el espectrómetro de masas (Fig. 7.4)

T(C°)	t (días)	D (m ² /s)	r (μm)	f (%) Est.	r (μm) mod.	f (%) Est. mod.	f (%) Exp.
600	0.5	2.92E-18	170	0.71	87	1.37	6.07
700	0.5	3.35E-17	170	2.38	87	4.62	13.93
800	0.5	2.44E-16	170	6.36	87	12.22	12.06
900	0.5	1.27E-15	170	14.17	87	26.62	26.57
1000	0.5	5.08E-15	170	27.22	87	48.94	42.99
600	1	2.92E-18	170	1	87	1.95	2
700	1	3.35E-17	170	3.36	87	6.51	16.44
800	1	2.44E-16	170	8.93	87	17.04	19.54
900	1	1.27E-15	170	19.7	87	36.38	31.24
1000	1	5.08E-15	170	37.16	87	64.12	44.79

Fig. 7.4 Tabla de valores de f estimada antes y después de la modificación.

En la Fig. 7.5 se vuelve a presentar una relación entre los valores obtenidos en los experimentos y los valores “ f ” estimados con ecuaciones. En esta ocasión el valor de $r=87 \mu\text{m}$, puesto que se ha ajustado el valor de “ r ” al modificar las tablas de estimación de “ f ”. Se debe observar que la correlación aumentó y ahora presenta un valor de 0.93.

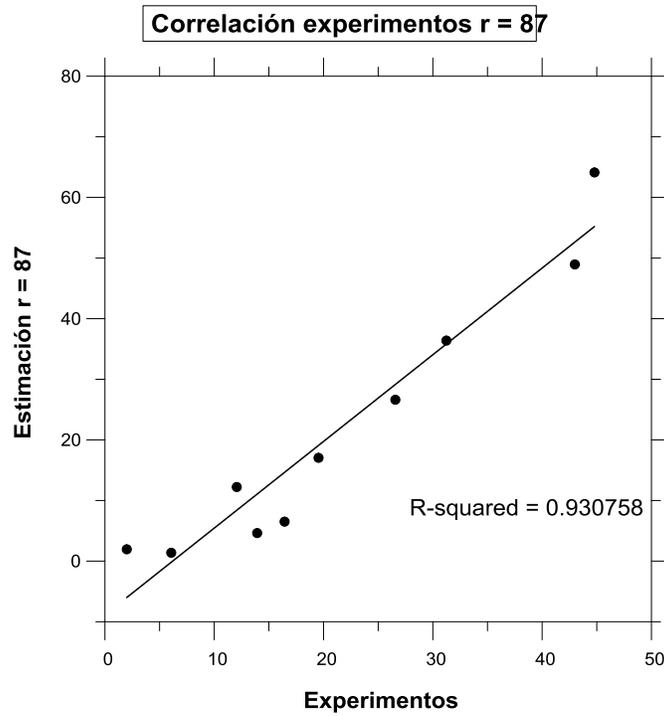


Fig. 7.5. Correlación de experimento vs estimación con $r = 87 \mu\text{m}$

La obtención indirecta de “r” no fue la única manera en la que se obtuvo un valor de esta incógnita, pero si fue un estimador temprano para tener una idea bastante acertada de cuál sería el valor de dicha variable. Posteriormente se ejecutó un método directo con el cual se midió “r” y que se explica en la siguiente sección.

7.6.- Obtención de “r” de forma directa

La medición indirecta fue importante para experimentos tempranos, pero para la obtención de valores finales es necesario utilizar un método que sea más preciso al deducir el valor máximo de “r”. A continuación se describe el método utilizado para llegar a un valor confiable de “r”.

Se decidió hacer una medición directa de los granos de feldespato potásico previamente separados y tamizados. De esta forma se asegura que será el mismo radio que fue sometido a diferentes temperaturas y no el radio que se formó mientras cristalizaba el magma en su formación. Los granos de feldespato fueron colocados en un portaobjetos y fijados con un polímero que fuera transparente. Posteriormente se lijaron hasta adelgazar la resina y los granos de muestra, de tal forma que pudieran ser observables mediante un microscopio petrográfico. Una vez montado en un microscopio es posible medir de forma directa el radio de cada uno de los granos de feldespato, y de esta forma promediar los tamaños de radio de cada grano y así obtener el valor máximo.

En la Fig.7.6 se exponen los fragmentos de la muestra JS-21 inmersos en una resina isotrópica, la cual fue pulida para posteriormente poder medir los radios de cada cristal.

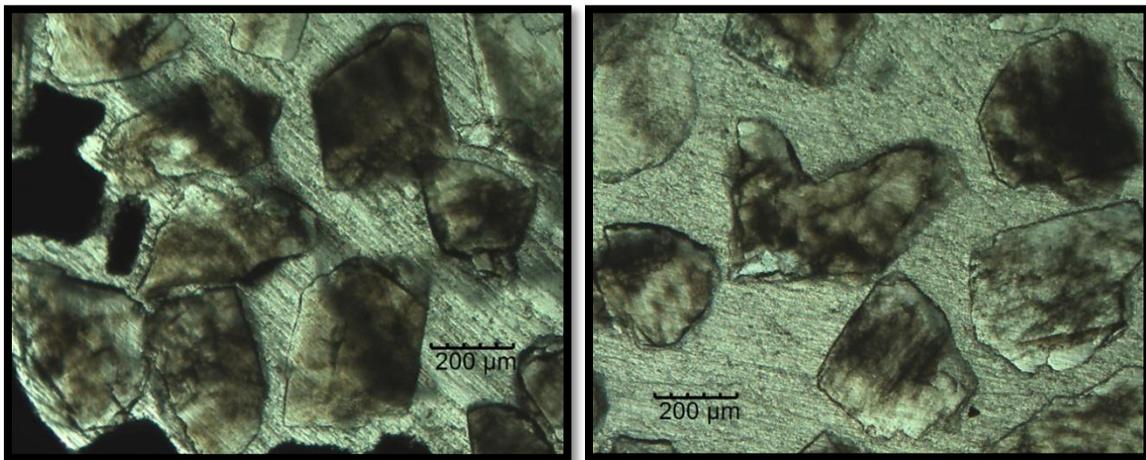


Fig. 7.6 Feldespato potásico en corte longitudinal inmerso en resina.

Se midieron 118 fragmentos de muestra y con ellas se promediaron las distancias. La media obtenida de “r” fue de 163 μm . Este valor es el máximo posible, pues corresponde al tamaño físico de los cristales utilizados.

7.7.- Datos de medición, gráficas de relación de Arrhenius y Temperaturas de cierre

En la tabla 7.7 se presentan parte de los datos que proporcionó el espectrómetro de masas después de haber analizado las muestras:

Descripción	No. Muestra	Exp/No. Posición	% K	Ar (mol/g)	Edad	Error
600°C SV12	1780	Exp 23 No 6	11.1	5.39E-09	260.28	2.8
700°C SV12	1781	Exp 23 No 7	11.1	4.94E-09	239.95	2.7
800°C SV12	1782	Exp 23 No 8	11.1	5.05E-09	244.76	3.09
900°C SV12	1783	Exp 23 No 9	11.1	4.22E-09	206.65	2.25
1000°C SV12	1786	Exp 23 No 10	11.1	3.28E-09	162.69	1.8
600°C SV24	1787	Exp 23 No 11	11.1	5.62E-09	270.8	2.92
700°C SV24	1790	Exp 23 No 12	11.1	4.80E-09	233.54	2.63
800°C SV24	1791	Exp 23 No 13	11.1	4.62E-09	225.35	2.43
900°C SV24	1792	Exp 23 No 14	11.1	3.95E-09	194.31	2.11
1000°C SV24	1793	Exp 23 No 15	11.1	3.17E-09	157.79	1.76
600°C SV12	1800	Exp 23 No 16	11.1	5.35E-09	258.63	2.73
700°C SV12	1801	Exp 23 No 17	11.1	5.64E-09	271.57	2.88
800°C SV12	1802	Exp 23 No 18	11.1	5.07E-09	245.93	2.68
900°C SV12	1803	Exp 23 No 19	11.1	4.29E-09	210	2.31
1000°C SV12	1804	Exp 23 No 20	11.1	2.48E-09	124.49	1.4
600°C SV24	1805	Exp 23 No 21	11.1	5.00E-09	242.73	2.6
700°C SV24	1806	Exp 23 No 22	11.1	3.92E-09	193.01	2.08
900°C SV24	1807	Exp 23 No 24	11.1	2.52E-09	126.2	1.41
1000°C SV24	1808	Exp 23 No 25	11.1	2.59E-09	129.8	1.46
Estándar	1788	Exp 23 No 26	11.1	5.74E-09	275.99	2.92
Estándar	1809	Exp 23 No 27	11.1	5.68E-09	273.13	2.87
600°C SV12	1843	Exp 24 No 1	11.1	5.93E-09	284.52	3.02
700°C SV12	1844	Exp 24 No 2	11.1	5.70E-09	274.07	2.92
800°C SV12	1845	Exp 24 No 3	11.1	4.64E-09	226.08	2.43
900°C SV12	1846	Exp 24 No 4	11.1	4.65E-09	226.66	2.47
1000°C SV12	1847	Exp 24 No 5	11.1	3.88E-09	191.13	2.09
600°C SV24	1880	Exp 24 No 6	11.1	5.75E-09	276.3	3
700°C SV24	1881	Exp 24 No 7	11.1	4.79E-09	233.16	2.54
800°C SV24	1882	Exp 24 No 8	11.1	4.92E-09	239.12	2.58
900°C SV24	1883	Exp 24 No 9	11.1	3.60E-09	178.08	2

1000°C SV24	1884	Exp 24 No 10	11.1	3.21E-09	159.33	1.77
Estándar	1842	Exp 24 No 11	11.1	5.78E-09	277.88	2.98
500°C SV12	1885	Exp 24 No 12	11.1	5.08E-09	246.1	2.72
1100°C SV12	1886	Exp 24 No 13	11.1	1.78E-09	90.32	1.15
500°C SV24	1887	Exp 24 No 14	11.1	5.71E-09	274.64	2.92
600°C SV24	1888	Exp 24 No 15	11.1	4.21E-09	206.21	2.25
800°C SV24	1889	Exp 24 No 16	11.1	4.92E-09	239.2	2.58

Fig. 7.7. Resultados de la muestra JS-21 (feldespato alcalino)

Cabe mencionar que las columnas de edad y error, no tienen significado geológico en un sentido estricto. Son datos que el equipo genera de forma automática, pero en realidad ese decremento en la edad es por la pérdida de Ar propiciada en el experimento. Aquí, la cantidad de argón es lo que verdaderamente atañe.

A continuación se presenta una tabla donde se muestran los datos después de haber sido tratados con ecuaciones para poder generar las gráficas de Arrhenius. Se presentan los valores *D*:

Exp./No. Posición	Descripción	Ar (mol/g)	t (s)	T (°C)	f	r (µm)	Esfera D	Ln(D)	log(D)
Exp 24 No 14	500°C SV24	5.71E-09	86400	500	0	163	4.33E-15	-33.07	-14.36
Exp 23 No 6	600°C SV12	5.39E-09	43200	600	0.06	163	1.98E-12	-26.95	-11.7
Exp 23 No 16	600°C SV12	5.35E-09	43200	600	0.07	163	2.44E-12	-26.74	-11.61
Exp 24 No 1	600°C SV12	5.93E-09	43200	600	-0.03	163	6.35E-13	-28.08	-12.19
Exp 23 No 11	600°C SV24	5.62E-09	86400	600	0.02	163	9.80E-14	-29.95	-13.01
Exp 23 No 21	600°C SV24	5.00E-09	86400	600	0.13	163	4.69E-12	-26.08	-11.33
Exp 24 No 6	600°C SV24	5.75E-09	86400	600	0	163	1.60E-15	-34.07	-14.79
Exp 24 No 15	600°C SV24	4.21E-09	86400	600	0.27	163	2.23E-11	-24.53	-10.65
Exp 23 No 7	700°C SV12	4.94E-09	43200	700	0.14	163	1.11E-11	-25.23	-10.95
Exp 23 No 17	700°C SV12	5.64E-09	43200	700	0.02	163	1.39E-13	-29.6	-12.85
Exp 24 No 2	700°C SV12	5.70E-09	43200	700	0.01	163	2.12E-14	-31.48	-13.67
Exp 23 No 12	700°C SV24	4.80E-09	86400	700	0.16	163	7.80E-12	-25.58	-11.11
Exp 23 No 22	700°C SV24	3.92E-09	86400	700	0.32	163	3.24E-11	-24.15	-10.49
Exp 24 No 7	700°C SV24	4.79E-09	86400	700	0.16	163	7.94E-12	-25.56	-11.1
Exp 23 No 8	800°C SV12	5.05E-09	43200	800	0.12	163	8.23E-12	-25.52	-11.08
Exp 23 No 18	800°C SV12	5.07E-09	43200	800	0.12	163	7.60E-12	-25.6	-11.12
Exp 24 No 3	800°C SV12	4.64E-09	43200	800	0.19	163	2.19E-11	-24.54	-10.66
Exp 23 No 13	800°C SV24	4.62E-09	86400	800	0.19	163	1.13E-11	-25.21	-10.95
Exp 24 No 8	800°C SV24	4.92E-09	86400	800	0.14	163	5.81E-12	-25.87	-11.23
Exp 24 No 16	800°C SV24	4.92E-09	86400	800	0.14	163	5.78E-12	-25.88	-11.24
Exp 23 No 9	900°C SV12	4.22E-09	43200	900	0.26	163	4.40E-11	-23.85	-10.35
Exp 23 No 19	900°C SV12	4.29E-09	43200	900	0.25	163	3.96E-11	-23.95	-10.4
Exp 24 No 4	900°C SV12	4.65E-09	43200	900	0.19	163	2.14E-11	-24.57	-10.67
Exp 23 No 14	900°C SV24	3.95E-09	86400	900	0.31	163	3.13E-11	-24.19	-10.5
Exp 23 No 24	900°C SV24	2.52E-09	86400	900	0.56	163	1.25E-10	-22.8	-9.9
Exp 24 No 9	900°C SV24	3.60E-09	86400	900	0.37	163	4.67E-11	-23.79	-10.33
Exp 23 No 10	1000°C SV12	3.28E-09	43200	1000	0.43	163	1.30E-10	-22.77	-9.89
Exp 23 No 20	1000°C SV12	2.48E-09	43200	1000	0.57	163	2.58E-10	-22.08	-9.59
Exp 24 No 5	1000°C SV12	3.88E-09	43200	1000	0.32	163	6.81E-11	-23.41	-10.16
Exp 23 No 15	1000°C SV24	3.17E-09	86400	1000	0.45	163	7.15E-11	-23.36	-10.14
Exp 23 No 25	1000°C SV24	2.59E-09	86400	1000	0.55	163	1.18E-10	-22.86	-9.93
Exp 24 No 10	1000°C SV24	3.21E-09	86400	1000	0.44	163	6.93E-11	-23.39	-10.16
Exp 24 No 13	1100°C SV12	1.78E-09	43200	1100	0.69	163	4.37E-10	-21.55	-9.36
Exp 24 No 17	1100°C SV24	2.68E-10	86400	1100	0.95	163	7.99E-10	-20.95	-9.1

Fig. 7.8

Con la tabla anterior se genera una gráfica de la relación de Arrhenius en la cual se muestra todos los valores arrojados por el espectrómetro sin ser tratados. Al no haber recibido previo tratamiento de datos, la correlación en esta gráfica es baja (0.634) y se puede observar dispersión de los datos en dicha tabla.

Esta gráfica se redibujó con el logaritmo neperiano de D en el eje de las ordenadas, y $1/T$ para el eje de las abscisas:

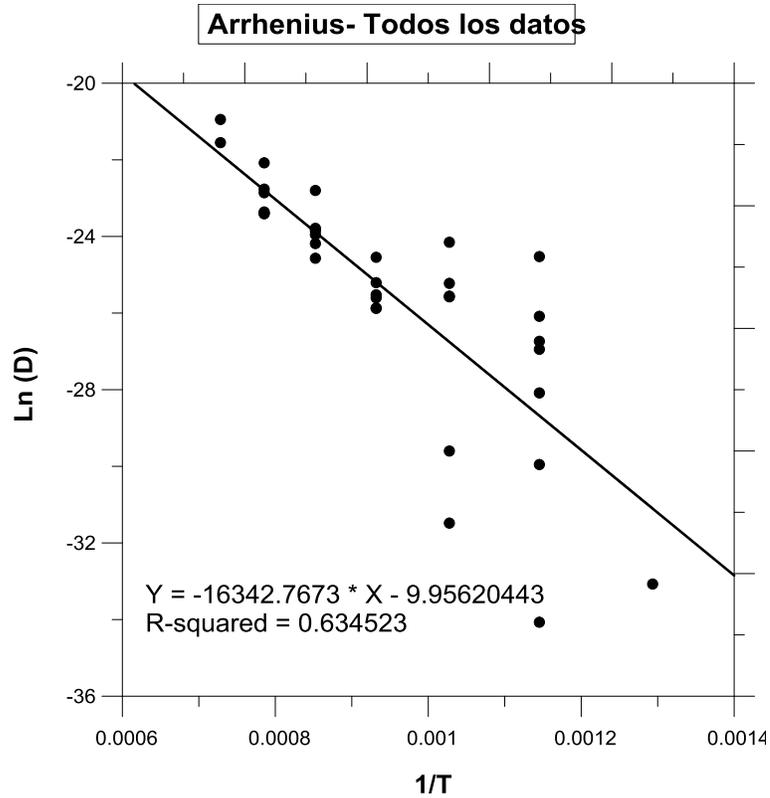


Fig. 7.9 Relación de Arrhenius con todos los datos obtenidos

En la siguiente tabla se exponen los mismos datos que en la Fig. 7.8, pero con los valores D/r^2 :

Exp./No. Posición	Descripción	Ar (mol/g)	t (s)	T (°C)	f	r (µm)	Esfera D/r ²	Ln(D/r ²)	log(D/r ²)
Exp 24 No 14	500°C SV24	5.71E-09	86400	500	0	163	1.63E-11	-24.84	-10.79
Exp 23 No 6	600°C SV12	5.39E-09	43200	600	0.06	163	7.47E-09	-18.71	-8.13
Exp 23 No 16	600°C SV12	5.35E-09	43200	600	0.07	163	9.20E-09	-18.5	-8.03
Exp 24 No 1	600°C SV12	5.93E-09	43200	600	-0.03	163	2.39E-09	-19.85	-8.62
Exp 23 No 11	600°C SV24	5.62E-09	86400	600	0.02	163	3.69E-10	-21.72	-9.43
Exp 23 No 21	600°C SV24	5.00E-09	86400	600	0.13	163	1.77E-08	-17.85	-7.75
Exp 24 No 6	600°C SV24	5.75E-09	86400	600	0	163	6.02E-12	-25.84	-11.22
Exp 24 No 15	600°C SV24	4.21E-09	86400	600	0.27	163	8.39E-08	-16.29	-7.07
Exp 23 No 7	700°C SV12	4.94E-09	43200	700	0.14	163	4.17E-08	-16.99	-7.38
Exp 23 No 17	700°C SV12	5.64E-09	43200	700	0.02	163	5.25E-10	-21.37	-9.28
Exp 24 No 2	700°C SV12	5.70E-09	43200	700	0.01	163	7.99E-11	-23.25	-10.1
Exp 23 No 12	700°C SV24	4.80E-09	86400	700	0.16	163	2.94E-08	-17.34	-7.53
Exp 23 No 22	700°C SV24	3.92E-09	86400	700	0.32	163	1.22E-07	-15.92	-6.91
Exp 24 No 7	700°C SV24	4.79E-09	86400	700	0.16	163	2.99E-08	-17.33	-7.52
Exp 23 No 8	800°C SV12	5.05E-09	43200	800	0.12	163	3.10E-08	-17.29	-7.51
Exp 23 No 18	800°C SV12	5.07E-09	43200	800	0.12	163	2.86E-08	-17.37	-7.54
Exp 24 No 3	800°C SV12	4.64E-09	43200	800	0.19	163	8.25E-08	-16.31	-7.08
Exp 23 No 13	800°C SV24	4.62E-09	86400	800	0.19	163	4.25E-08	-16.97	-7.37
Exp 24 No 8	800°C SV24	4.92E-09	86400	800	0.14	163	2.19E-08	-17.64	-7.66
Exp 24 No 16	800°C SV24	4.92E-09	86400	800	0.14	163	2.18E-08	-17.64	-7.66
Exp 23 No 9	900°C SV12	4.22E-09	43200	900	0.26	163	1.66E-07	-15.61	-6.78
Exp 23 No 19	900°C SV12	4.29E-09	43200	900	0.25	163	1.49E-07	-15.72	-6.83
Exp 24 No 4	900°C SV12	4.65E-09	43200	900	0.19	163	8.04E-08	-16.34	-7.09
Exp 23 No 14	900°C SV24	3.95E-09	86400	900	0.31	163	1.18E-07	-15.95	-6.93
Exp 23 No 24	900°C SV24	2.52E-09	86400	900	0.56	163	4.72E-07	-14.57	-6.33
Exp 24 No 9	900°C SV24	3.60E-09	86400	900	0.37	163	1.76E-07	-15.55	-6.75
Exp 23 No 10	1000°C SV12	3.28E-09	43200	1000	0.43	163	4.88E-07	-14.53	-6.31
Exp 23 No 20	1000°C SV12	2.48E-09	43200	1000	0.57	163	9.70E-07	-13.85	-6.01
Exp 24 No 5	1000°C SV12	3.88E-09	43200	1000	0.32	163	2.56E-07	-15.18	-6.59
Exp 23 No 15	1000°C SV24	3.17E-09	86400	1000	0.45	163	2.69E-07	-15.13	-6.57
Exp 23 No 25	1000°C SV24	2.59E-09	86400	1000	0.55	163	4.44E-07	-14.63	-6.35
Exp 24 No 10	1000°C SV24	3.21E-09	86400	1000	0.44	163	2.61E-07	-15.16	-6.58
Exp 24 No 13	1100°C SV12	1.78E-09	43200	1100	0.69	163	1.64E-06	-13.32	-5.78
Exp 24 No 17	1100°C SV24	2.68E-10	86400	1100	0.95	163	3.01E-06	-12.71	-5.52

Fig. 7.10

Después de haber sido depuradas las tablas que se muestran en las figuras 7.8 y 7.10, se les han eliminado ciertos valores los cuales aumentaban la dispersión de datos en la gráfica de Arrhenius (Fig. 7.9). Con dicho arreglo la correlación de las gráficas se verá aumentada de forma significativa (0.94).

Exp./No. Posición	Descripción	Ar (mol/g)	t (s)	T (°C)	f	r (µm)	Esfera D	Ln(D)	log(D)
Exp 24 No 14	500°C SV24	5.71E-09	86400	500	0	163	4.33E-15	-33.07	-14.36
Exp 23 No 11	600°C SV24	5.62E-09	86400	600	0.02	163	9.80E-14	-29.95	-13.01
Exp 24 No 7	700°C SV24	4.79E-09	86400	700	0.16	163	7.94E-12	-25.56	-11.1
Exp 23 No 8	800°C SV12	5.05E-09	43200	800	0.12	163	8.23E-12	-25.52	-11.08
Exp 23 No 18	800°C SV12	5.07E-09	43200	800	0.12	163	7.60E-12	-25.6	-11.12
Exp 24 No 3	800°C SV12	4.64E-09	43200	800	0.19	163	2.19E-11	-24.54	-10.66
Exp 23 No 13	800°C SV24	4.62E-09	86400	800	0.19	163	1.13E-11	-25.21	-10.95
Exp 24 No 8	800°C SV24	4.92E-09	86400	800	0.14	163	5.81E-12	-25.87	-11.23
Exp 24 No 16	800°C SV24	4.92E-09	86400	800	0.14	163	5.78E-12	-25.88	-11.24
Exp 23 No 9	900°C SV12	4.22E-09	43200	900	0.26	163	4.40E-11	-23.85	-10.35
Exp. 23 No 19	900°C SV12	4.29E-09	43200	900	0.25	163	3.96E-11	-23.95	-10.4
Exp 24 No 4	900°C SV12	4.65E-09	43200	900	0.19	163	2.14E-11	-24.57	-10.67
Exp 23 No 14	900°C SV24	3.95E-09	86400	900	0.31	163	3.13E-11	-24.19	-10.5
Exp 23 No 24	900°C SV24	2.52E-09	86400	900	0.56	163	1.25E-10	-22.8	-9.9
Exp 24 No 9	900°C SV24	3.60E-09	86400	900	0.37	163	4.67E-11	-23.79	-10.33
Exp 23 No 10	1000°C SV12	3.28E-09	43200	1000	0.43	163	1.30E-10	-22.77	-9.89
Exp 23 No 20	1000°C SV12	2.48E-09	43200	1000	0.57	163	2.58E-10	-22.08	-9.59
Exp 24 No 5	1000°C SV12	3.88E-09	43200	1000	0.32	163	6.81E-11	-23.41	-10.16
Exp 23 No 15	1000°C SV24	3.17E-09	86400	1000	0.45	163	7.15E-11	-23.36	-10.14
Exp 23 No 25	1000°C SV24	2.59E-09	86400	1000	0.55	163	1.18E-10	-22.86	-9.93
Exp 24 No 10	1000°C SV24	3.21E-09	86400	1000	0.44	163	6.93E-11	-23.39	-10.16
Exp 24 No 13	1100°C SV12	1.78E-09	43200	1100	0.69	163	4.37E-10	-21.55	-9.36
Exp 24 No 17	1100°C SV24	2.68E-10	86400	1100	0.95	163	7.99E-10	-20.95	-9.1

Fig. 7.11

Exp./No. Posición	Descripción	Ar (mol/g)	t (s)	T (°C)	f	r (µm)	Esfera D/r^2	$\ln(D/r^2)$	$\log(D/r^2)$
Exp 24 No 14	500°C SV24	5.71E-09	86400	500	0	163	1.63E-11	-24.84	-10.79
Exp 23 No 11	600°C SV24	5.62E-09	86400	600	0.02	163	3.69E-10	-21.72	-9.43
Exp 24 No 7	700°C SV24	4.79E-09	86400	700	0.16	163	2.99E-08	-17.33	-7.52
Exp 23 No 8	800°C SV12	5.05E-09	43200	800	0.12	163	3.10E-08	-17.29	-7.51
Exp 23 No 18	800°C SV12	5.07E-09	43200	800	0.12	163	2.86E-08	-17.37	-7.54
Exp 24 No 3	800°C SV12	4.64E-09	43200	800	0.19	163	8.25E-08	-16.31	-7.08
Exp 23 No 13	800°C SV24	4.62E-09	86400	800	0.19	163	4.25E-08	-16.97	-7.37
Exp 24 No 8	800°C SV24	4.92E-09	86400	800	0.14	163	2.19E-08	-17.64	-7.66
Exp 24 No 16	800°C SV24	4.92E-09	86400	800	0.14	163	2.18E-08	-17.64	-7.66
Exp 23 No 9	900°C SV12	4.22E-09	43200	900	0.26	163	1.66E-07	-15.61	-6.78
Exp. 23 No 19	900°C SV12	4.29E-09	43200	900	0.25	163	1.49E-07	-15.72	-6.83
Exp 24 No 4	900°C SV12	4.65E-09	43200	900	0.19	163	8.04E-08	-16.34	-7.09
Exp 23 No 14	900°C SV24	3.95E-09	86400	900	0.31	163	1.18E-07	-15.95	-6.93
Exp 23 No 24	900°C SV24	2.52E-09	86400	900	0.56	163	4.72E-07	-14.57	-6.33
Exp 24 No 9	900°C SV24	3.60E-09	86400	900	0.37	163	1.76E-07	-15.55	-6.75
Exp 23 No 10	1000°C SV12	3.28E-09	43200	1000	0.43	163	4.88E-07	-14.53	-6.31
Exp 23 No 20	1000°C SV12	2.48E-09	43200	1000	0.57	163	9.70E-07	-13.85	-6.01
Exp 24 No 5	1000°C SV12	3.88E-09	43200	1000	0.32	163	2.56E-07	-15.18	-6.59
Exp 23 No 15	1000°C SV24	3.17E-09	86400	1000	0.45	163	2.69E-07	-15.13	-6.57
Exp 23 No 25	1000°C SV24	2.59E-09	86400	1000	0.55	163	4.44E-07	-14.63	-6.35
Exp 24 No 10	1000°C SV24	3.21E-09	86400	1000	0.44	163	2.61E-07	-15.16	-6.58
Exp 24 No 13	1100°C SV12	1.78E-09	43200	1100	0.69	163	1.64E-06	-13.32	-5.78
Exp 24 No 17	1100°C SV24	2.68E-10	86400	1100	0.95	163	3.01E-06	-12.71	-5.52

Fig. 7.12

Con la información que se deduce de las Figuras 7.11 y 7.12, se generaron las siguientes gráficas de la relación de Arrhenius (Fig.7.13-7.16), con las cuales se pueden inferir los parámetros de E y D_0 . De esta forma se presentan cuatro figuras de la relación de Arrhenius, las cuales expresan la misma información, simplemente reacomodada para poder presentar en distintas versiones los datos obtenidos de los experimentos (\log , \ln , D , D/r^2):

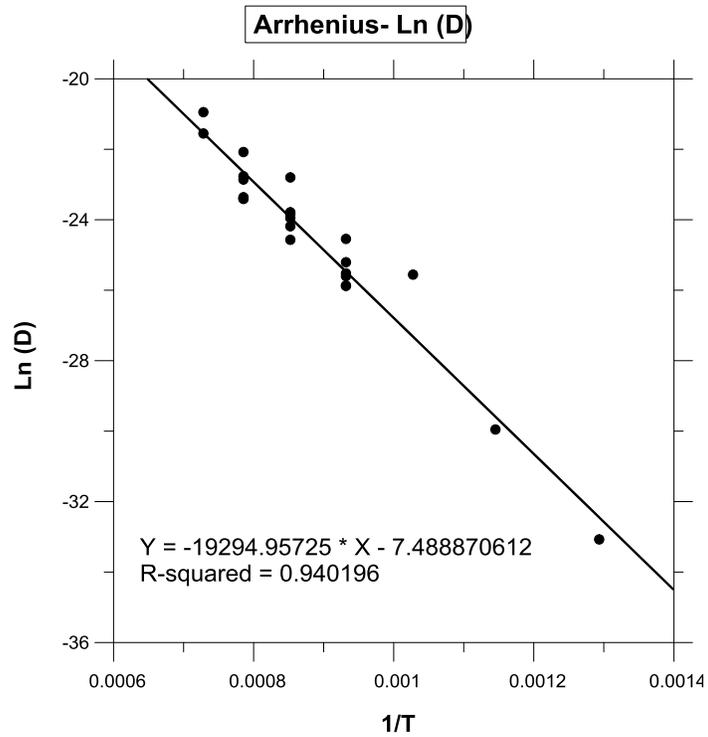


Fig. 7.13 Relación de Arrhenius realizada con el logaritmo natural de D en el eje de las ordenadas.

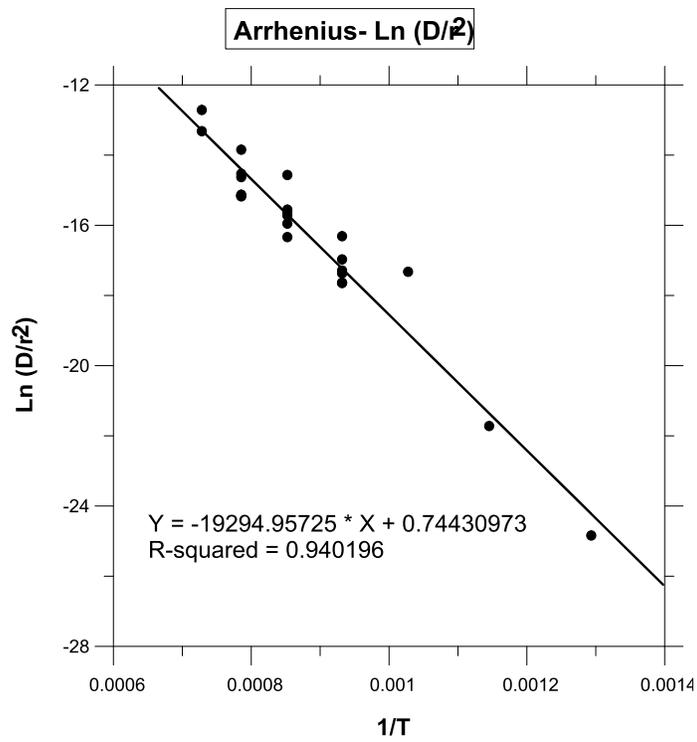


Fig.7.14 Relación de Arrhenius que utilizó el logaritmo natural de la razón D/r^2 para el eje de las ordenadas.

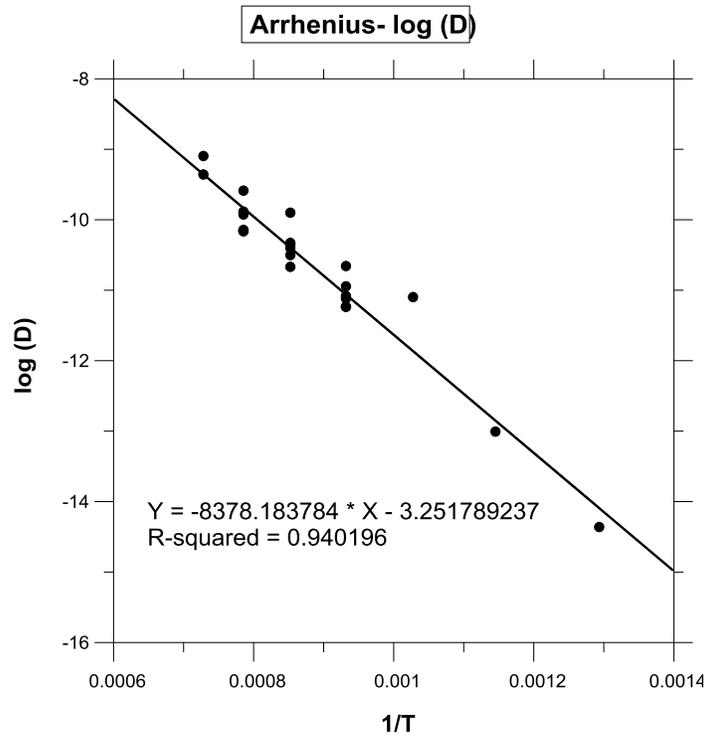


Fig. 7.15 Relación de Arrhenius realizada con el logaritmo de base diez de la constante D para el eje vertical.

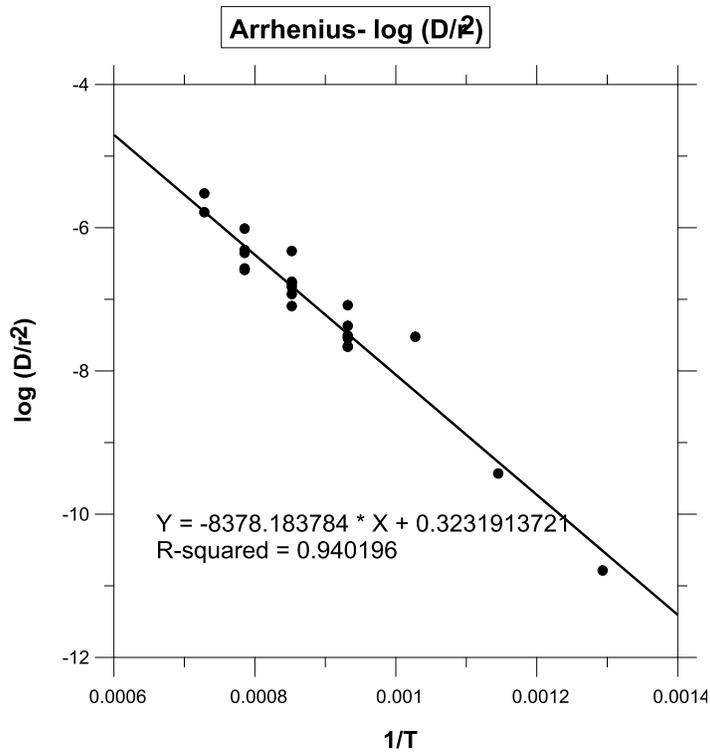


Fig. 7.16 Relación de Arrhenius erigida con el logaritmo de base diez para la razón D/r^2 en el eje de las ordenadas.

Una vez generadas las gráficas (Fig. 7.13-7.16) es posible obtener E y D_0 del objeto en estudio. A continuación se muestra una tabla con los valores finales obtenidos para este experimento y junto con las constantes que fueron utilizadas para poder calcular dichos valores.

Variable	Magnitud	Unidades
R	0.008314	kJ/(K.mol)
R	1.9872	cal/(K.mol)
A	55	1
r	0.0163	cm
r	163	μm
E	160.4277	kJ/mol
E	38.25172	kcal/mol
D_0	0.00056	cm^2/s
D_0	5.60E-08	m^2/s
T_c	312	$^{\circ}\text{C}$

Fig.17

8.- Discusión

8.1.- Dispersión de los datos

En la gráfica de Arrhenius (Fig. 7.9) se observó un rasgo atípico, al cual se le dedicará este espacio para comentarlo. En la gama de las temperaturas bajas (500°C-700°C) la dispersión apreciada es muy grande, mientras que para la zona de altas temperaturas (800°C-1100°C) la dispersión se minimiza de manera significativa. Dado que los experimentos en laboratorio se realizaron de forma corrida, es decir, en un primer ensayo se analizaron muestras de 500°C hasta 1100°C, y así sucesivamente para los siguientes ensayos, se descarta la idea de un error analítico. Si se tiene que explicar esta anomalía mediante razones geológicas, surgen las siguientes interrogantes: ¿por qué habría en el sistema dos comportamientos difusivos diferentes, si las condiciones restantes no han cambiado (salvo el incremento de la energía cinética)? y ¿qué umbral físico se presenta pasando los 700°C que reduce la dispersión en la difusión de la gráfica?

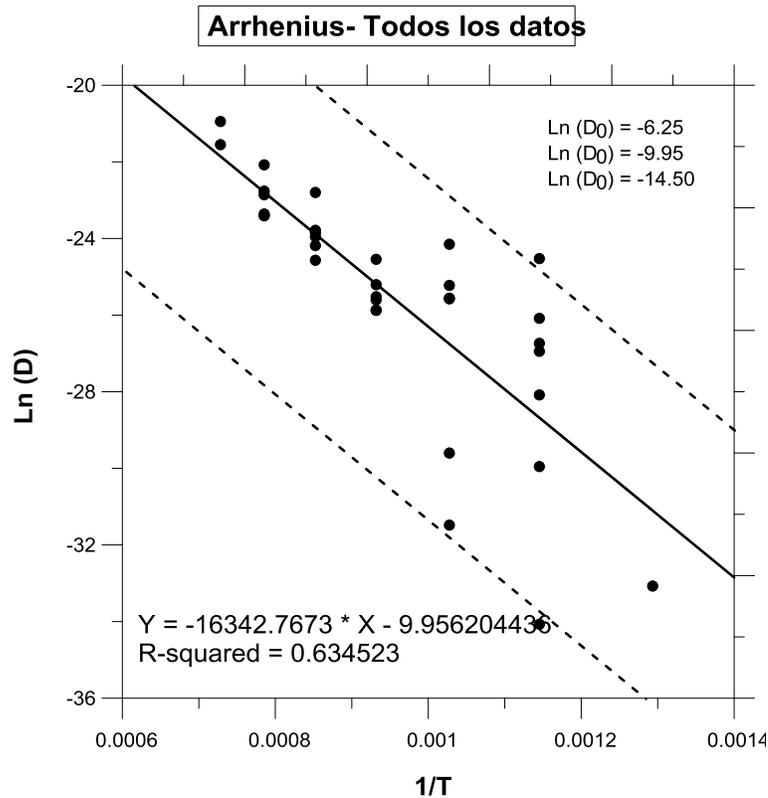


Fig.7.18 Relación de Arrhenius de todos los datos volcados con curvas de regresión lineal extras

La Fig. 7.18 corresponde a la relación de Arrhenius con todos los datos volcados. La curva de regresión lineal central es la generada por los datos obtenidos mediante las mediciones del espectrómetro de masas, la cual presenta una pendiente negativa de 16343 unidades y se hizo una medición directa de su radio con 163 μm . Se generan dos curvas más de regresión lineal las cuales presentan la misma pendiente que la original (misma E) pero están situadas en los límites de los mayores puntos de dispersión, lo que ocasionará que tengan una D_0 diferente a la central. La idea de añadir dos pendientes más en la gráfica es para deducir dos posibles tamaños de r que están acrecentando la dispersión de D . La recta superior presenta aproximadamente un valor de -6.25 para $\ln(D_0)$, y la recta inferior -14.50 para $\ln(D_0)$. Teniendo nuevos valores de D_0 y el resto de datos sin modificar, se pretende obtener nuevos valores de r al sustituir en las ecuaciones pertinentes, dando como resultado una r de 302 μm para la curva superior y 5 μm para la inferior.

El tener un radio de difusión de 302 μm no tiene mucho sentido dado que 163 μm es el límite físico que presentan los cristales. Por tal razón se ha hecho un reajuste en los valores, pues se pensó que el valor de r que se obtuvo mediante el método directo es propiamente la r_{max} que puede tener la muestra. En otras palabras, es el tamaño físico del cristal (163 μm), pero aparentemente los radios de difusión son menores al radio físico. El reajuste consiste en establecer 163 μm como valor máximo y modificar los otros dos valores pero a la misma razón que cómo estaban dispuestos. Después del ajuste el valor de 302 μm pasó a ser de 163 μm , el de 163 μm a 88 μm y el de 5 μm a 3 μm . Al replantear los radios, 163 μm se convirtió en r_{max} , lo cual tiene sentido dado que es el límite físico que tiene el cristal. El radio central obtuvo un valor de 88 μm , que coincide con el valor de “ r ” obtenido mediante los métodos indirectos (capítulo 7.5). Por último, el radio de 3 μm se convirtió en el límite inferior y coincide con la separación entre pertitas que presenta el feldespato que se observó a través del microscopio petrográfico (capítulo 5.5).

Con la información recabada mediante la gráfica (Fig. 7.18) se intentó resolver los cuestionamientos que en un principio se hicieron. Se puede pensar que el cristal de feldespato en estudio presenta micropertitas las cuales modifican las características de difusión que en teoría un cristal “perfecto” pudiera tener. A temperaturas bajas quizá la difusión no es homogénea a causa de las estructuras pertíticas que actúan como límites de difusión adicionales, aunado a los otros dos regímenes de difusión que se están observando (163 y 88 μm). La difusión en dicho momento está en función de la cantidad

de micropertitas que presente el feldespato y del arreglo cristalino de las mismas, y como hay mayor abundancia de argón en las primeras etapas de desgasificación esta difusión es masiva. Al aumentar la temperatura ya se ha perdido la mayor porción de argón, y a pesar que la energía cinética ha aumentado, la difusión se realiza de forma más ordenada.

Otra posible explicación (y que puede complementar a la primera) tiene que ver con algún cambio de fase en el sistema de feldespato alcalino. El sistema albíta-ortoclasa es un arreglo que describe el comportamiento de los feldespatos alcalinos al variar la temperatura y la composición de los feldespatos (de sódica a potásica). Existen varios factores que pueden modificar el arreglo de este sistema, por ejemplo, la cantidad de agua en el medio (hipersolvus o subsolvus), o la presión a la que se encuentra sometido este régimen. En un caso donde estén presentes dichas condiciones, el sistema se verá modificado, cambiando todo en su interior, las líneas de sólidos, líquidos y solvus podrían ser alcanzadas a menores temperaturas (Fig. 7.19). Si la presión es grande o si existe agua en el sistema, ahora 700°C podría haberse convertido en el umbral del sólidos, y al pasar este límite nos encontraríamos con una mezcla sólida-líquida, y la estructura cristalina del mineral se perdería en mayor o menor medida (dependiendo de la temperatura que tenga el sistema), entonces ya no habría arreglos atómicos definidos en las partes líquidas. Las zonas que aun mantengan su estructura cristalina seguirán teniendo los tres dominios de difusión antes descritos, pero las secciones que ahora tengan una fase líquida tendrán una difusión alta y homogénea.

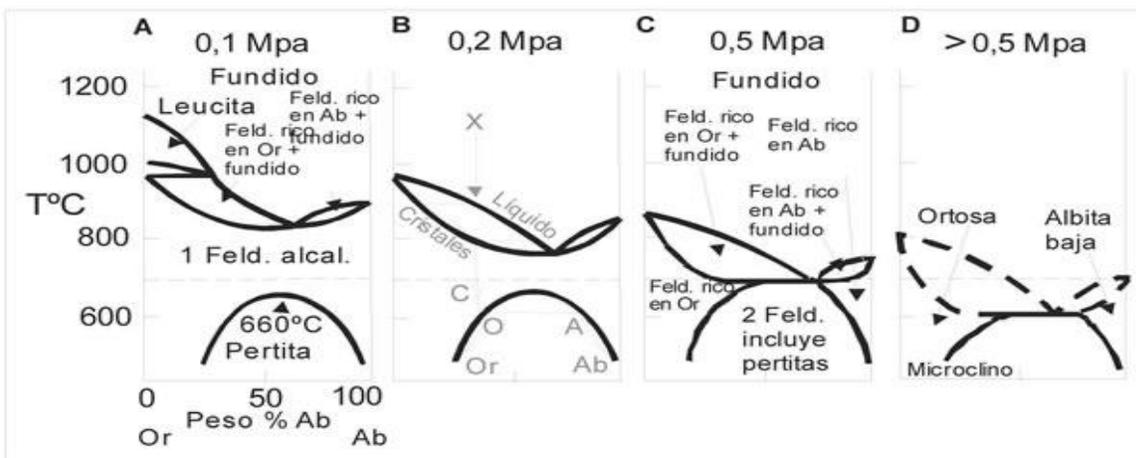


Fig. 7.19 Diagrama de cambio de fases variando la presión. (Sood, M. K. 1981)

Se puede suponer otro caso en el cual no existe alteración en el sistema (no hay presencia de agua ni presiones altas). Para este caso el umbral existente pasando los 700°C sería la línea de solvus, un sistema de dos feldespatos por un sistema de uno. En este escenario habría una combinación de dos feldespatos a uno solo por medio de solución sólida, un único feldespato con una composición que va de sódica a potásica. Dependiendo del sistema cristalino presente, la pertita y el feldespato alcalino pueden variar de tener dos dominios de difusión a tener uno solo, y por tal motivo tener una difusión más homogénea. Gautier et al., (1994), y Zhang et al., (1996), entre otros más describieron situaciones de cambios de fase en feldespato alcalino tal como se ha propuesto.

8.2.- Comparación de datos experimentales con la bibliografía

Uno de los objetivos principales del presente trabajo es obtener con el geocronómetro K–Ar los valores de E , D_0 y T_c del feldespato potásico de la muestra estudiada. Una vez alcanzado dicho objetivo, se comparan los resultados obtenidos con los trabajos bibliográficos. De esta forma se podrá verificar qué tan reproducible es el experimento, cómo se comportan las ecuaciones durante el ensayo, y saber si el experimento se llevó a cabo de forma correcta. Cabe mencionar que en la bibliografía utilizada en el presente, la mayoría de los experimentos previos fueron realizados por el método de Rb–Sr, en otras palabras, también se busca saber si los experimentos se reproducen de forma similar en métodos diferentes.

En la mayoría de las ocasiones cuando en un artículo científico se aborda el tema de la difusión en feldespatos alcalinos, estos artículos se refieren a ellos de forma general, sin hacer mayor distinción entre los diferentes feldespatos potásicos. Es por eso que la bibliografía que se utiliza para comparar los parámetros analizados, en algunas ocasiones se refiere a feldespatos alcalinos en general y en otras a feldespatos alcalinos en concreto. Misra et al.(1977) mediante el método de Rb–Sr obtuvieron los parámetros cinéticos para la ortoclasa y la microlina. Para la ortoclasa su valor de D_0 es $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, la energía de activación (E) es 41.2 kcal/mol, y la T_c fue calculada con un valor de 352°C. La microclina presentó un valor D_0 de $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, E de 38.6 kcal/mol, y una T_c de 317°C.

La temperatura de cierre posee diversos factores que hacen que varíe drásticamente su valor. El radio de difusión (r) es uno de estos, y para observar el impacto que posee esta variable en la ecuación de la temperatura de cierre (T_c) se presenta una

figura la cual exhibe los cambios de la T_c al variar dicho factor (Fig. 7.20). Debe hacerse notar la forma exponencial cuadrática que presenta dicha gráfica, pues a esa razón está variando la T_c . La tasa de enfriamiento (dT/dt) es otro parámetro que está presente en la ecuación de Dodson, pero que tiene un impacto más bajo que otros factores, pues este afecta de forma lineal a la ecuación. En el artículo de Misra et al., 1977, los valores de T_c propuestos están calculados con una tasa de enfriamiento (dT/dt) de $30^\circ\text{C}/\text{Ma}$, el cual es un valor promedio para una zona donde el enfriamiento podría corresponder a algún plutón. Dicho parámetro fue respetado para calcular el T_c en el presente trabajo, dando como resultado un valor de 312°C .

A continuación se presentan las gráficas con el comportamiento que muestra T_c al variar la tasa de enfriamiento en los presentes ensayos.

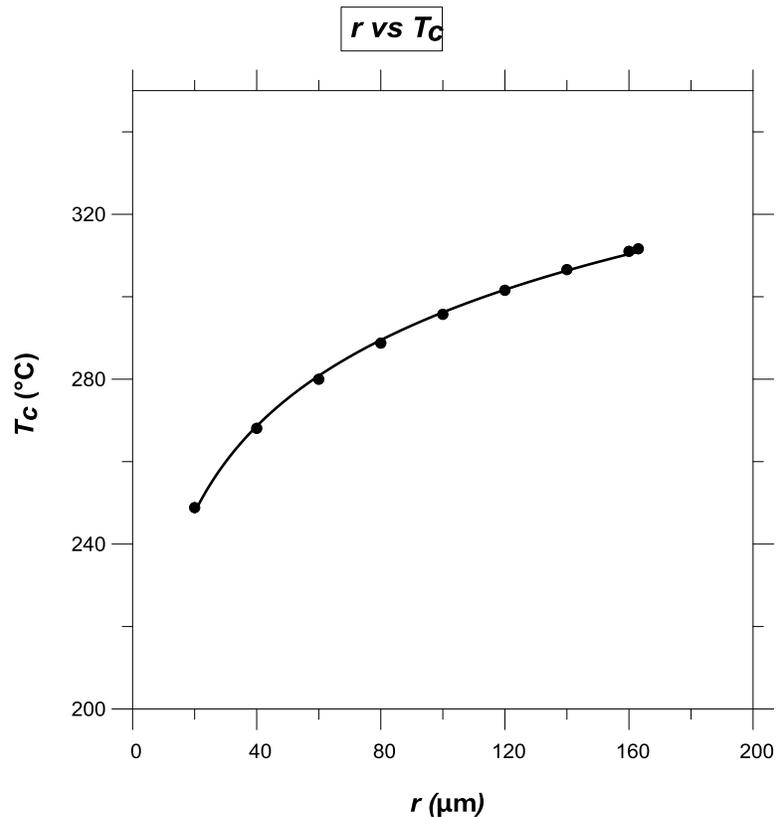


Fig. 7.20 r vs T_c

Al aumentar “ r ” en la ec. de Dodson, la temperatura de cierre incrementa con una razón cuadrática.

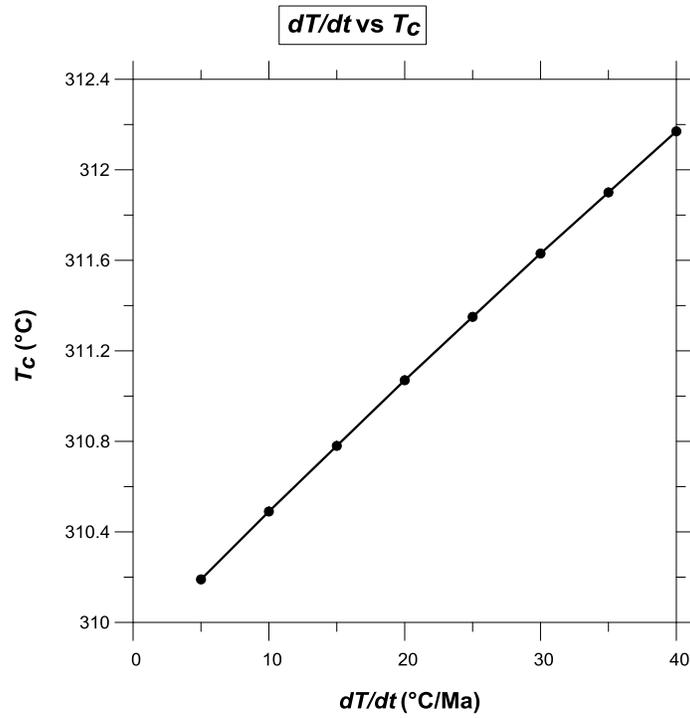


Fig. 7.21 dT/dt vs T_c (Microescala)

Se puede apreciar el carácter lineal que tiene dT/dt dentro de T_c .

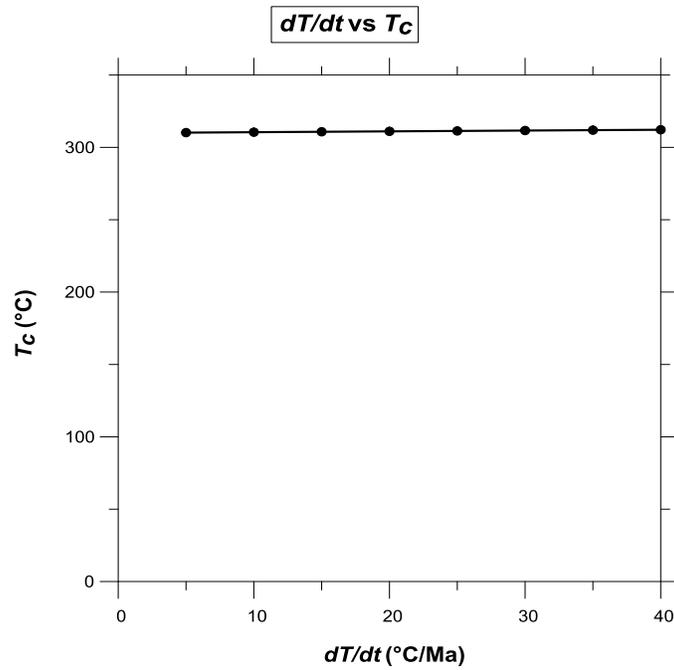


Fig. 7.22 dT/dt vs T_c (Macroescala)

La Fig. 7.22 muestra la casi nula variación de T_c al modificar la tasa de enfriamiento.

Lovera et al. (1997) realizó experimentos con feldespatos potásicos con el fin de obtener la energía de activación (E) por el método de Ar–Ar. Los resultados obtenidos fueron 46 ± 6 kcal/mol para E (Fig. 7.23) y para el $\log(D_0/r_0^2)$ su valor es 5 ± 3 s⁻¹. En contraste, el valor de E obtenido en los experimentos realizados en el Laboratorio de Gases Nobles de la UNAM, dio un valor de 38.25 kcal/mol, el cual se encuentra dentro de la curva normal generada por los experimentos de Lovera et al., 1997. Los valores obtenidos por Misra et al. (1977) son aún más cercanos (38.6 kcal/mol en microclina y 41.2 kcal/mol para ortoclasa) que los obtenidos por Lovera et al. (1997). Respecto a D_0 , el valor reportado de igual forma por Misra et al.(1977) es muy cercano (0.0005 cm²/s para microclina y 0.0006 cm²/s en ortoclasa) al logrado en los experimentos del presente (0.00056 cm²/s). Con respecto a la D_0 en el artículo de Lovera, este viene representado en la forma $\log(D_0/r_0^2)$ con un valor de 5 ± 3 s⁻¹. Apoyándonos en la Fig. 7.16, se obtiene $\log(D/r^2)$ con un valor de 0.323 s⁻¹. Aparentemente se observa una gran variación en los dos resultados pero al reacomodar la ecuación el orden de magnitud no se ve modificado.

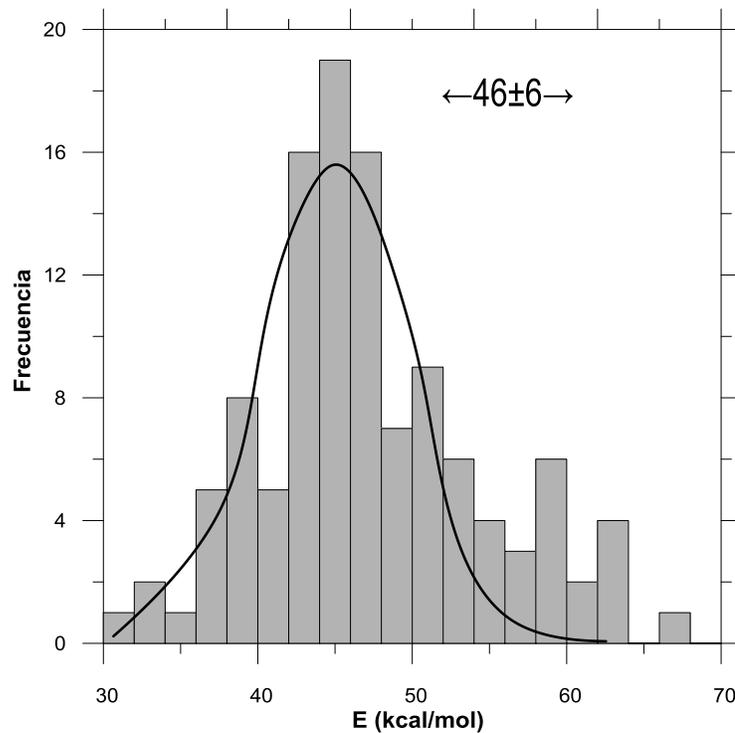


Fig. 7.23 Histograma generado con los experimentos de Lovera, 1997, para determinar la E promedio en los feldespatos potásicos.

Cuando se hacen experimentos para encontrar los valores cinéticos de los minerales, y dichos ensayos se realizan con diferentes geocronómetros, quizá se pudiera formular la siguiente pregunta: “¿Con distintos geocronómetros debo obtener los mismos valores de T_c , D_0 y E para un mismo mineral? Si se analiza un mismo mineral con varios geocronómetros los valores que arrojarán deberán ser diferentes, pues debido a las diferentes características que presenta el isótopo que se usa como geocronómetro (tamaño, carga, enlaces, etc.) hará que la energía cinética que se requiere para movilizar este en la red cristalina del mineral sea diferente, y con esto la D_0 y T_c . Como ya se mencionó anteriormente, en este estudio se han comparado los resultados de Lovera et al. (1997) con el método de Ar–Ar, Misra et al. (1977) con el geocronómetro Rb–Sr, y los experimentos de este trabajo realizados en el Laboratorio de Gases Nobles de la UNAM con el método de K–Ar. Los tres ensayos arrojaron cifras muy similares (algo que se esperaba para los métodos de Ar–Ar y K–Ar), pero el excelente ajuste de resultados que existe entre los geocronómetros de K–Ar y Rb–Sr va más allá de lo esperado (por ser un isótopo metálico y más reactivo que el argón).

8.3.- Criterio para discriminar valores

Como se ha mencionado en la sección 7.7, las figuras 7.8 y 7.10 fueron modificadas dado que la correlación que presentaba en un inicio no ajustaba muy bien (0.63), por lo que fueron eliminados ciertos datos. Para el experimento se realizaron 34 mediciones, las cuales se utilizaron para generar tablas y gráficas. Al estudiar la Fig. 7.9 se observó una anomalía en la dispersión de datos para una zona específica de dicha figura. En el apartado 8.1 se ha tratado de brindar una explicación a este hecho, que analíticamente concluyó en la eliminación de 11 mediciones. Los datos que fueron eliminados pertenecen al rango de “bajas temperaturas” (500°C a 700°C) que se realizaron en los ensayos. Con las 23 mediciones restantes se generaron las tablas (figs.) 7.11 y 7.12, las cuales presentaban una correlación bastante alta (0.94) (Figs. 7.13, 7.14, 7.15 y 7.16).

La idea principal al tomar la decisión de discriminar las mediciones antes mencionadas se basaron en la buena reproducibilidad que tenían todas las ecuaciones (Dodson, Arrhenius, pérdida fraccional, etc.) al compararlas con lo obtenido en el laboratorio. Suponiendo que las ecuaciones describen de manera veraz el experimento.

Entonces se puede asumir que las regresiones lineales de la ecuación de Arrhenius describen los valores más precisos de la difusión. Se observó que a pesar de tener una dispersión amplia en la región de “baja temperatura”, esta resultó ser bastante simétrica, lo que implica que si se obtiene la media de dichos valores, el resultado que se conseguirá será un valor muy cercano al de la regresión lineal. De esta forma se pensó en discriminar los valores más disparados, dejando los más cercanos al arreglo por mínimos cuadrados con el fin de tener un ajuste bastante bueno.

9.- Futuros experimentos

La illita es una arcilla que en los últimos años ha cobrado interés para la sociedad científica y para la industria de explotación de recursos naturales, y también su estudio desde la perspectiva del método de K–Ar. La illita es un fuerte indicador de zonas de la corteza en donde se da el proceso de diagénesis, pero también es umbral del metamorfismo. Los aluminosilicatos que integran la roca sedimentaria (o el sedimento) y que se encuentran bajo condiciones diagenéticas a suficiente profundidad tienen las condiciones de presión y temperatura suficientes para poderse metamorfizar levemente y así generar dicha arcilla. Dependiendo del nivel de metamorfismo que presente la illita (todas son bajas temperaturas) será el arreglo cristalino que tendrá la arcilla. A mayor metamorfismo, mayor será su parecido a la moscovita. Si las condiciones de presión y temperatura son bajas, el arreglo que tendrá la illita estará más separado y con menos enlaces (formados con el potasio) que el de la mica.

El interés que suscita el estudio de esta arcilla recae en su papel como geotermómetro para bajas temperaturas (150 a 350°C), pues esta es una herramienta importante para la determinación y búsqueda de sistemas de bajas temperaturas como el petrolero, depósitos epitermales, entre otros. La illita al ser rica en potasio es un buen candidato para utilizar el método K–Ar. Tratar de obtener los valores E , D_0 y T_c de esta arcilla sería de gran ayuda para la comunidad que está interesada en métodos para encontrar condiciones aptas para zonas ricas en hidrocarburos, yacimientos minerales de baja temperatura, etc.

10.- Conclusiones

El fundamento base de la geocronología es el principio de decaimiento radiactivo que poseen las partículas a analizar. La relación de abundancia que existe entre el isótopo padre y el hijo será la forma como se determinará la edad de un sistema. Después de este postulado, la aportación más grande para la geocronología es la propuesta por la Dra. Jäger (1967), que argumentó que el aumento de la temperatura altera de cierta forma la edad que en un principio tenían las rocas. No sólo el decaimiento radiactivo determinará la edad que estamos registrando en una roca, hay otro factor a considerar, la temperatura de cierre.

Deducir la temperatura de cierre (T_c) de un mineral en particular nos permite conocer la temperatura en la que el “reloj” empieza a hacer el conteo del tiempo (las partículas no tienen difusión), o es “reseteado” (hay pérdida de partículas por difusión). Esta información ayuda a acotar las edades y los métodos que se pueden utilizar dependiendo de la composición mineralógica y los eventos geológicos que envuelven a un sistema. El modelo de temperatura de cierre para un volumen de difusión sólo aplica en casos donde todos los supuestos se cumplen o los resultados no están sujetos a cambios. También se asume que el enfriamiento tiene aproximadamente la forma $1/T$.

En la naturaleza no siempre se encontrarán sistemas tan perfectos, ciertos factores como la presencia de fluidos, recristalización, defectos cristalinos y deformaciones pueden afectar de forma significativa la interpretación si se intenta calcular la temperatura de cierre. Los parámetros propuestos por Dodson (1973) describen el proceso de difusión por volumen de manera ideal. Poder medir la tasa de enfriamiento de un sistema le brinda al científico mucha información sobre la historia termocronológica del sitio en estudio, pues si existe alta velocidad de enfriamiento, la edad del mineral en observación será igualmente alta, y por ende las edades que arrojen varios métodos geocronológicos serán muy parecidos.

El análisis de la muestra de feldespato potásico JS-21 se realizó con el método de $^{40}\text{K}-^{40}\text{Ar}$, el cual fue sometido a altas temperaturas por ciertos periodos de tiempo, registrando un arreglo lineal en la difusión de ^{40}Ar . Dicho arreglo presentó la forma que describe la ecuación de Arrhenius. Sin embargo, en los experimentos se pudo apreciar un comportamiento atípico en una zona de la recta generada por la relación de Arrhenius, la sección de temperaturas bajas presentaba mayor dispersión en sus valores de difusión.

Observando la simetría en la dispersión y analizando los puntos más distales de esta, los valores observados proporcionaron información valiosa, la cual ayudó a concluir que dichos puntos distales en la difusión, pueden corresponder a otros dominios de difusión presentes en la muestra. Se concluyó que 163 μm , 88 μm y 3 μm corresponden a los tres dominios presentes en el feldespato potásico; la primera es el tamaño físico de los cristales, el segundo es el dominio que tiene más dispersión (obtenido por métodos indirectos), y el tercero es el que corresponde a la separación existente entre las perfitas del mineral en estudio. Se piensa que dicha anomalía también puede estar relacionada a algún cambio de fase durante el proceso de calentamiento, el cual modifique su capacidad difusiva en mayor o menor medida. Como en las etapas iniciales de la desgasificación hay mayor cantidad de argón, la difusión es mucho más abundante que al final, y a pesar que la energía cinética aumenta al incrementar la temperatura, la difusión se realiza de forma más ordenada en las etapas finales.

La forma en la que se realizó el experimento y los datos recabados a lo largo de los ensayos, hacen creer que a pesar de las variantes que tengan los experimentos de referencia con los realizados en este trabajo, estos se reproducen de una manera muy similar, y la prueba se encuentra en el parecido de los valores cinéticos de las muestras y la temperatura de cierre pronosticada: E con un valor de 38.25 kcal/mol, D_0 con 0.00056 cm^2/s , y T_c con 312 °C. Las observaciones descritas para este trabajo tienen implicaciones importantes para la termocronología con el método de $^{40}\text{K}-^{40}\text{Ar}$, el cual demuestra que posee una gran precisión, ya que sus valores son tan buenos como los obtenidos por los métodos de $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ y Rb-Sr. A pesar de poseer valores confiables por parte de los instrumentos, gran parte del resultado obtenido tiene que ver con el manejo de datos (la estadística), saber discriminar los datos, tratando de ser imparcial y de tal forma que no se esté sesgando la información. El uso inapropiado del factor estadístico puede modificar en gran medida los resultados.

11.- Bibliografía

- Abramowitz, M., and Stegun, I. A. (1965). *Handbook of mathematical functions*, 1st ed. United States Department of Commerce, National Bureau of Standards.
- Armstrong, R. L. (1966). K-Ar dating of plutonic and volcanic rocks in orogenic belts. *In Potassium-argon dating* (ed. O. A. Schaeffer and J. Zahringer), pp. 117-133. Springer-Verlag, New York.
- Brandt, S. B. (1974). A new approach to the determination of temperatures of intrusive from radiogenic argon loss in contact aureoles. *In Geochemical transport and kinetics* (ed. A.W. Hofmann, B.J. Giletti, H.S. Yoder, Jr., and R.A. Yund) pp. 295-298. Carnegie Inst. Of Wash. Publ. 634.
- Carlslaw, H. S., and Jaeger, J. C. (1959). *Conduction of heat in solids*, 2nd ed. Clarendon Press, Oxford.
- Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion*, 2nd ed. Clarendon Press, Oxford.
- Crine J.-P. (1984). A Thermodynamic model for the compensation law and its physical significance for polymers. *J. Macromol. Sci.-Phys.* B23, 201-219.
- Curso Geoquímica Isotópica*, UNAM, PCT. (2015).
- Dodson, M. H. (1973). Closure Temperature in Cooling Geochronological and Petrological Systems. *Contrib. Mineral. Petrol.* 40, 259-274.
- Dodson, M. H. (1975). Kinetic processes and thermal history of rocks, *Ann Rept. Director Dept. Terrestrial Magnetism, Carnegie Inst. Yearbook*, 74, 210-217.
- Evernden, J. F., Curtis, G. H., Kistler, R. W., and Obradovich, J. (1960). Argon diffusion in glauconite, microcline, sanidine, leucite and phlogopite. *Am. J. Sci.* 258, 583-604.
- Fick, A. (1855). Ueber Diffusion. *Ann. Phys. Chem.* 94, 59-86.
- Foland, K. A. (1974). ⁴⁰Ar diffusion in homogeneous orthoclase and an interpretation of Ar diffusion in K-feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 151-166.
- Gautier, J., Oelkers, E. H. y Schott, J. (1994). Experimental study of K-feldspar dissolution rates as a function of chemical affinity at 150°C and pH 9. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 58, No. 21, pp. 4549-4560.

- Giletti, B. J. (1974). Diffusion related to geochronology. *In Geochemical transport and kinetics* (ed. A. W. Hofmann, B. J. Giletti, H. S. Yoder, JR., and R. A. Yund), pp. 61-76. Carnegie Inst. Of Wash. Publ. 634.
- Harrison, T. M., and Wang, S. (1981). Further $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ evidence for the multi-collisional heating of the Kirin meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 2513-2517.
- Jäger, E., Niggli, E. and Wenk, E. (1967). Rb-Sr Altersbestimmungen an Glimmern der Zentralalpen. *Beitrage zur geol. Karte der Schweiz*, NF 134. Lieferungen, Kummerly and Frey, Bern.
- Jain, S. C. (1958). Simple solutions of the partial differential equation for diffusion (or heat conduction). *R. Soc. Lond., Proc.* A243, 359-374.
- Jost, W. (1960). *Diffusion in solid, liquids, gases*. Academic Press, New York.
- Lasaga, A. C. (1981). The atomistic basis of kinetics: defects in minerals. *In kinetics of geochemical processes* (ed. Lasaga, A. C. and R. J. Kirkpatrick). Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy* 8, 261-319.
- Lovera, O. M., Richter, F. M., and Harrison, T. M. (1989). The $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geothermometry for slowly cooled samples having a distribution of diffusion domain sizes. *J. Geophys. Res.* 94, 17, 917-17,935.
- Lovera, O. M., Grove, M., Harrison, T. M., and Mahon, K. I. (1997). Systematic Analysis of K-feldspar $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Step Heating Results I: Significance of Activation Energy Determinations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 3171-3191.
- McDougall, I. y Harrison, T. M. (1999). *Geochronology and Thermochronology by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Method*, 2nd ed. Oxford University Press, New York.
- Meyer, W. V., and Neldel, H. (1937). Über die Beziehungen zwischen der Energiekonstanten e und der Mengenkosten a der Leitwert-Temperaturformel bei oxydischen Halbleitern. *Zeitschr. F. techn. Physik* 18, 588-593.
- Misra, N.K., Venkatasubramanian, V.S. (1977). Strontium diffusion in feldspars. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 837-838.

- Norwicz, J., Smieszek, Z., and Kolenda Z. (1989) Apparent linear relationship, compensation law and others. Part I and II. *Thermochimica Acta* (I) 156, 313-320, *Acta* (II) 156, 321-345.
- Reichenberg, D. (1953). Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange. *Am. Chem. Soc. J.* 75, 589-597.
- Sardarov, S.S. (1961). Bond energy and retention of radiogenic argon in micas. *Geochemistry for 1961*, 33-44.
- Shewmon, P. G. (1963). *Diffusion in solids*. McGraw Hill, New York.
- Solé, J. (2009). Determination of K-Ar ages in milligram samples using an infrared laser for argon extraction. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 23: 3579-3590.
- Solé, J., Cosca, M., Sharp, Z., and Enrique, P. (2002). $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Geochronology and stable isotope geochemistry of Late-Hercynian intrusions from north-eastern Iberia with implications for argon loss in K-feldspar. *Int J Earth Sci (Geol Rundsch)* 91:865-881
- Spear, F.S. (1993). *Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths*. Mineralogical Society of America Monograph, 799 pp. Washington, D.C.
- Weertman, J. (1970). The creep strength of the mantle. *Rev. Geophys. Space Phys.* 8, 145-168.
- Winchell, P. (1969). The compensation law for diffusion in silicates. *High Temp. Sci.* 1, 200-215.
- Zhang, M., Wruck, B., Graeme, A., Salje, E.K.H. y Carpenter, M.A. (1996). Phonon spectra of alkali feldspars: Phase transitions and solid solutions. *American Mineralogist*, Volume 81, pages 92-104.