



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA

ORIGEN DEL YODO Y CROMO EN LOS NITRATOS DEL DESIERTO
DE ATACAMA, CHILE

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS,
MENCIÓN GEOLOGÍA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE GEÓLOGO

ALIDA EUGENIA PÉREZ FODICH

PROFESOR GUÍA:

MARTIN REICH MORALES

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

FERNANDO BARRA PANTOJA

EDUARDO CAMPOS SEPÚLVEDA

GABRIEL VARGAS EASTON

SANTIAGO, CHILE

ABRIL 2013

Abstract

The nitrate deposits of the hyperarid Atacama Desert are a complex mineral association of nitrates, chlorides, sulphates, perchlorates, iodates and chromates. These deposits are one of a kind, because although the main component is nitrogen, iodine and chromium are characteristic because they are exceptionally anomalous. Iodine in the nitrate deposits is found in high concentrations, exceeding 3 to 4 orders of magnitude the iodine content of the average continental crust, being the most important iodine reservoir of the continental crust. Meanwhile, chromium is an element that is usually found in minerals forming igneous rocks, in its reduced oxidation state as Cr (III), however, chromium in the nitrate deposits is found in its oxidized state as Cr (VI) forming chromates, which are rarely stable compounds under natural and superficial conditions. Despite the anomalous and unique character of iodine and chromium in the nitrate deposits, these components have been largely ignored by previous studies concerning the origin of the Atacama nitrate deposits. It has been proposed that the nitrate deposits are mainly from an atmospheric origin, however, this source is not consistent with the nature of iodine or chromium. Based on the former, I propose that both iodine and chromium have a different origin from the nitrate component. Thus the main objective of this thesis is to determine the origin and sources of iodine and chromium in the nitrate deposits, and to establish mechanisms of formation of these deposits.

The proposed objectives were achieved by studying a set of geologically constrained nitrate samples (caliche) obtained from districts Baquedano and Aguas Blancas, located in the Antofagasta region. Iodine and chromium concentrations were measured on caliche samples. Also isotopic compositions were measured, using ^{129}I isotopic ratios in order to establish sources of iodine, and chromium stable isotopes ($\delta^{53/52}\text{Cr}$) to identify the presence of redox processes involved in chromium transport.

Iodine concentrations are high, ranging between 10 to 4000 ppm, with an average concentration of 600 ppm of iodine. Chromium is low and ranges between 1 to 67 ppm, with an average of 13 ppm chromium. Iodine isotopic ratios ($^{129}\text{I}/\text{I}$) vary between 148 to 1500×10^{-15} , indicating that iodine primarily comes from a deep source, like pore waters from Jurassic marine shales from Precordillera. The higher iodine ratios show other sources of iodine, including: deep crustal fluids and superficial fluids from meteoric origin. Thus it is possible to discard an atmospheric source for iodine. The $\delta^{53/52}\text{Cr}$ values are positive and range between $+0.050$ y $+3.088$ ‰, showing that nitrate deposits are highly fractionated compared to chromium terrestrial reservoirs. The high fractionation indicates that there are one or more re extensive reduction processes involved in chromium transport from its source to the nitrate deposits. I suggest that groundwater transport of chromium is the main reduction mechanism, allowing it to become reduced, and accordingly, fractionated. According to the results, the most coherent source of iodine and chromium are the Jurassic marine sedimentary rocks.

Based on the results I propose a «multiple source» genetic model for the nitrate deposits of the Atacama Desert. Iodine and chromium are derived from the marine rocks in the Precordillera and are transported by groundwater to the Central Depression, where they precipitate as iodates and chromates by rise of groundwaters and subsequent evaporation. The nitrate, sulfate and perchlorate components are of atmospheric origin and are accumulated by dry precipitation. However, it is possible that part of the nitrate and sulfate components come from other sources, such as marine sedimentary rocks and volcanic fluids. Climatic and geological conditions play a fundamental role on the occurrence of the nitrate deposits. Atacama Desert hyperarid conditions control evaporation rates, rain shortage and the absence of an exorreic drainage network. In the other hand, the high Andes is the main recharge area of the hydrologic system, controlling the formation of endorreic basins.

The present work offers a new perspective to understand the genesis of the nitrate deposits of the Atacama Desert, providing new insights about the origin of iodine and chromium in the the nitrate deposits.

Resumen

Los depósitos de nitratos del Desierto hiperárido de Atacama corresponden a una serie de asociaciones minerales complejas (nitratos, cloruros, sulfatos, percloratos, yodatos y cromatos). Estos depósitos son únicos en su tipo, ya que a pesar de que el componente principal de éstos es el nitrógeno, son otros los componentes que permiten caracterizarlos, como lo son el yodo y el cromo, los cuales son excepcionalmente anómalos. El yodo en los depósitos de nitratos se encuentra en altas concentraciones, superando en 3 a 4 órdenes de magnitud el promedio de la corteza continental, constituyéndose así como el reservorio de yodo más importante de ésta. Por su parte, el cromo es un elemento que suele estar en las rocas ígneas en su estado de oxidación reducido como Cr(III), sin embargo, en los depósitos de nitratos éste se encuentra como Cr(VI), formando cromatos, compuestos que son raramente estables bajo condiciones naturales y superficiales. A pesar de las características anómalas y únicas de estos componentes, éstos han sido ignorados y poco estudiados por la mayoría de los trabajos sobre el origen de los nitratos de Atacama. Se ha propuesto que el origen de los depósitos nitratos es principalmente atmosférico, sin embargo, este origen no se condice con las naturalezas del yodo ni del cromo. En base a lo anterior, se propone que tanto el yodo como el cromo de los depósitos de nitratos del Desierto de Atacama poseen un origen diferente al propuesto para los nitratos, siendo el objetivo principal de esta tesis la determinación del origen, fuentes y mecanismos de formación de los yodatos y cromatos.

Los objetivos propuestos se alcanzaron mediante el estudio de un set de muestras de nitratos (caliche) geológicamente constreñidas provenientes de los distritos de Aguas Blancas y Baquedano, ubicados en la segunda región de Antofagasta. Se analizaron concentraciones yodo y cromo en las muestras de caliche, y también su composición isotópica, utilizando razones isotópicas de ^{129}I con el fin de establecer las fuentes de yodo, e isótopos estables de cromo ($\delta^{53/52}\text{Cr}$), los que permiten reconocer la presencia de procesos redox durante el transporte de este elemento.

Las concentraciones de yodo sol atlas y varían entre 10 a 4000 ppm, teniéndose un promedio de 600 ppm de yodo. El cromo se encuentra en un rango de 1 a 67 ppm de cromo, con un promedio de 13 ppm de cromo. Las razones isotópicas de $^{129}\text{I}/\text{I}$ varían entre los 148 a 1500×10^{-15} , indicando que la componente principal de yodo en los nitratos es de carácter profundo, y que éste proviene de las aguas de poro de formaciones marinas, como las lutitas jurásicas de la Precordillera. Las razones más elevadas indican que existen otras fuentes de yodo, las que incluyen: fluidos corticales profundos y fluidos superficiales de origen meteórico. Debido a lo anterior, se descarta que el yodo provenga exclusivamente de una fuente atmosférica. Los valores de $\delta^{53/52}\text{Cr}$ son positivos y su rango está entre +0.050 y +3.088 ‰, lo que indica que los nitratos están altamente fraccionados con respecto a los reservorios terrestres de cromo. Este alto fraccionamiento indica que existen uno o varios procesos de reducción extensiva del cromo desde su fuente hasta la formación de los depósitos de nitratos, por lo que se sugiere que el mecanismo reductor es el transporte vía aguas subterráneas, las que permiten que el cromo sea reducido, y en consecuencia, fraccionado. De acuerdo a lo anterior la fuente de yodo y cromo más coherente la constituyen las rocas marinas jurásicas.

En base a los resultados obtenidos se propone un modelo genético de «múltiples fuentes» para los depósitos de nitratos del Desierto de Atacama. En éste el yodo y el cromo de las rocas marinas de la Precordillera, los que son transportados vía aguas subterráneas hacia la Depresión Central y luego son precipitados desde el drenaje subterráneo por ascenso de las aguas y posterior evaporación. Los componentes de nitrato, sulfato y perclorato poseen un origen principalmente atmosférico y son acumuladas vía depositación seca en este sector. No se descarta que parte del nitrato y sulfato provengan de otras fuentes, entre ellas rocas sedimentarias marinas y de fluidos volcánicos. Los factores climáticos y geológicos juegan un rol fundamental en la ocurrencia de los depósitos de nitratos. Las condiciones hiperáridas controlan las tasas de evaporación, escasez de precipitaciones y el drenaje principalmente endorreico. Por otra parte, la elevación de los Andes también controla el carácter endorreico de las cuencas, producto de que constituye la principal zona de recarga para estos sistemas.

Este trabajo permite entender bajo una nueva perspectiva la génesis de los depósitos de nitratos del Desierto de Atacama, al aportar con antecedentes originales sobre el origen sus componentes más ignorados por los estudios anteriores: el yodo y el cromo.

A los trabajadores del salitre, obreros pampinos....

*«... pasó en el Norte Grande, fue Iquique la ciudad, 1907 marcó fatalidad, allá al pampino
probre mataron por matar...» «...por más que el tiempo pase no hay nunca que olvidar.»*

Luis Advis. «Pregón», Cantata de Santa María de Iquique. Quilapayún, 1970.

«¿Qué pedían los obreros en huelga? ¿Pedían acaso una monstruosidad?»

Luis Emilio Recabarren. La huelga de Iquique. La teoría de la igualdad, 1910.

*«Ustedes que ya escucharon la historia que se contó, no sigan allí sentados pensando que ya
pasó, no basta sólo el recuerdo, el canto no bastará, no basta sólo el lamento, miremos la
realidad...»*

Luis Advis. «Canción Final», Cantata de Santa María de Iquique. Quilapayún, 1970.

Agradecimientos

Los más de 8 años vividos como estudiante en la Universidad de Chile han estado llenos de desafíos, experiencias y personas que me han enriquecido completamente. Definitivamente recordaré estos momentos como parte de los mejores momentos de mi vida. Es por esto que quisiera agradecer a todas las personas e instituciones que han hecho que mi paso por la universidad haya sido maravilloso.

En primer lugar quisiera agradecer a mis padres por todo el apoyo y motivación que me han dado desde mi infancia hasta el día de hoy, los quiero infinito. Mamá, te agradezco que día a día, incondicionalmente, llenes mi vida (y la de mis hermanos) con tu cariño y preocupación, porque en tus brazos he logrado encontrar alegría bajo todas las circunstancias, y también consuelo en los momentos difíciles. Papá quiero que sepas que debo gran parte de mi amor a la ciencia a ti, que tuviste desde siempre entusiasmo y paciencia para enseñarme, guiándome por vía del conocimiento hacia mi propio destino. Quisiera también agradecer a mis hermanos: Boris desde que volvimos a vivir juntos hasta el día de hoy, tu sonrisa y tus bromas me alegran día a día. Alex, siempre has sido un gran ejemplo, y a pesar de que no hemos vivido juntos lo suficiente, te agradezco tu preocupación por mi.

A la Universidad de Chile le agradezco por ser el foco de luz en cual me pude desarrollar como estudiante, ya que en ésta, y sin saberlo previamente encontré la pasión en el estudio de la Geología. Además me permitió conocer a grandes profesores, entre ellos mi profesor guía Martin Reich, a quien agradezco su visión científica y la fe que tuvo en mí para colaborar con él en este estudio a través de su proyecto FONDECYT, «Origin and age of iodine in supergen zones of copper deposits and in the nitrate ore fields of the Atacama Desert». Además quisiera agradecer a todas las personas que han contribuido al desarrollo de esta tesis y del proyecto: Glen Snyder (Rice University), por la disposición a trabajar con nosotros en el sistema yodo-129, y por abrirme las puertas tanto de su laboratorio y como de su casa; Ronny Schoenberg (Eberhard Karls Universität Tübingen) quien con el aporte de los análisis de cromo nos dio una nueva perspectiva para enfrentar nuestro problema científico; Fernanda Álvarez (Universidad de Chile), por su continua colaboración conmigo, desde el terreno al día a día; Yasuyuki Muramatsu (Gakushuin University), por su apoyo en terreno y los análisis de concentraciones; a los miembros de la comisión, Fernando Barra, Eduardo Campos y Gabriel Vargas, por sus comentarios y discusiones. Finalmente quisiera reconocer al Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes (FONDAP - CEGA) por el apoyo económico brindado tanto para la beca de aranceles, como para las pasantías realizadas.

En el paso de estos años, no me puedo olvidar de todas las personas que he conocido. A mis amigos de primer año y plan común: Ale, Andresito, Cami y Tami, fue maravilloso conocerlos los primeros años y les agradezco que a pesar de que hemos seguido carreras distintas, mantenemos nuestra amistad. A mis amigos mineros y bronx: Angeles, Cata, Gonzalo, Lucho, Lupi, Montse y Migue, gracias por sus infinitas carcajadas, y por reírnos y bailar después de todos estos años de la misma manera. A mis amigas y compañeras geólogas: Chasquilla, Feña Soto, Irene, Javi Morandé, Javi Mulet, Paula, Pame, Susy y Vivi, les agradezco las dosis de locura femenina y compañerismo, y por convertirse en verdaderas amigas. A todos los monos, amigos y compañeros geólogos: Ataxia, Buho, Carcas, Carter, Chapa, Fofito, Galle, Joaco, Niquito, Rafa, Tincola, Waren y muchos más que se han caracterizado por su continuo «*fristaleo*». Me falta agradecer al grupo de geoquímica: Coni, Feña, Oscar, Pablo, Vladimir y a todos los compañeros de postgrado. Les agradezco a todos haber compartido ideas durante las clases y las movilizaciones, asambleas y terrenos, en los carretes y en el almuerzo.

Finalmente, fue durante estos 8 felices años en esta universidad donde conocí a mi compañero de vida, Francisco, con quien compartimos la pasión por los diversos aspectos en que se involucran nuestras vidas: amor, ciencia, naturaleza, idealismo. Fran, sabes que te adoro y te agradezco porque desde que nos conocemos, ambos hemos crecido mucho, y gracias a tu compañía, día a día cumplimos todos los sueños que hemos imaginado.

Tabla de contenido

1. Introducción	11
2. Antecedentes Geológicos y Climáticos	14
2.1. Marco Geológico	14
2.1.1. Cordillera de la Costa	16
2.1.2. Depresión Central	18
2.1.3. Precordillera	18
2.1.4. Cordillera Occidental	19
2.2. Antecedentes Climáticos	20
2.2.1. Aspectos generales	20
2.2.2. Aspectos paleoclimáticos e inicio de la hiperaridez	22
2.3. Depósitos de nitratos del Desierto de Atacama	23
2.3.1. Geología de los depósitos de nitratos	24
2.3.2. Teorías sobre el origen de los depósitos de nitratos	26
3. Metodologías y obtención de datos	31
3.1. Sistema isotópico ^{129}I	32
3.1.1. Características del sistema ^{129}I	34
3.1.2. Metodología para la obtención de razones $^{129}\text{I}/\text{I}$	36
3.2. Isótopos estables de cromo $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$	38
3.2.1. Características de los isótopos de cromo	39
3.2.2. Metodología para la obtención de $\delta^{53/52}\text{Cr}$	41
4. Presentación e interpretación de resultados	44
4.1. Concentraciones de I, Br y Cl	44

4.2. Razones $^{129}\text{I}/\text{I}$	49
4.3. Isótopos estables de cromo	52
4.3.1. Resultados de $\delta^{53/52}\text{Cr}$	52
4.3.2. Concentraciones de cromo	55
4.3.3. Problemas Analíticos	55
5. Discusiones	58
5.1. Fuentes de Yodo en el Desierto de Atacama	58
5.1.1. Líneas de mezcla	61
5.1.2. Contribuciones de yodo atmosférico	63
5.2. Origen del Cromo	65
5.2.1. Fuentes de Cromo	69
5.3. Rol de los procesos tectónicos y climáticos	73
5.4. Origen de yodo y cromo en Atacama: Implicancias para la formación de los depósitos de nitratos	75
6. Conclusiones	78
Bibliografía	81
Apéndices	91
A. Tablas de resultados	92
B. Extracción de yodo	100
B.1. Preparación de materiales y soluciones	100
B.1.1. Preparación de reactivos	100
B.2. Disolución de muestras de nitratos	101
B.3. Extracción de yodo desde muestras de nitratos previamente disueltas	102
B.4. Preparación de <i>targets</i> de AgI	103
C. Extracción y purificación de cromo	105
C.1. Digestión de las muestras	105
C.1.1. Disolución de nitratos	105

C.1.2. Digestión de rocas silicatadas	106
C.2. Extracción líquido-líquido	107
C.3. Preparación para la extracción cromatográfica	108
C.3.1. Oxidación de las muestras	108
C.3.2. Preparación de las columnas cromatográficas	108
C.4. Extracción cromatográfica de cromo	109

Índice de figuras

2.1. Zonas climáticas, dominios morfoestructurales y depósitos de nitratos	15
2.2. Mapa geológico del área de estudio.	16
2.3. Cronología del enriquecimiento supérgeno en el Desierto de Atacama	22
2.4. Depósito de tipo aluvial	25
2.5. Yacimientos de roca	26
2.6. Afloramientos de yacimientos de roca	26
2.7. Fuentes para los depósitos de nitratos	29
3.1. Zona de muestreo, Región de Antofagasta.	32
3.2. Rangos de concentraciones de yodo	33
3.3. Sistemática de las dataciones ^{129}I	35
3.4. Razones $^{129}\text{I}/\text{I}$ en márgenes de subucción	37
3.5. Fraccionamiento de los isótopos de cromo	40
3.6. Valores $\delta^{53/52}\text{Cr}_{SRM979}$ en reservorios terrestres	41
4.1. Rango de concentraciones de yodo en nitratos	45
4.2. Razones entre concentraciones de halógenos	46
4.3. Concentraciones de yodo en yacimiento Aguas Blancas	47
4.4. Concentraciones de yodo en ex-Oficina Cerrillos	49
4.5. Razones $^{129}\text{I}/\text{I}$ para nitratos del Desierto de Atacama	50
4.6. Distribución de $^{129}\text{I}/\text{I}$ en los sectores Aguas Blancas y Cerrillos	51
4.7. $\delta^{53/52}\text{Cr}_{SRM979}$ en nitratos y reservorios terrestres	54
4.8. $\delta^{53/52}\text{Cr}_{SRM979}$ en nitratos y aguas subterráneas del Desierto de Mojave	55
4.9. $\delta^{53/52}\text{Cr}_{SRM979}$ versus concentración de cromo en nitratos	56
4.10. Resultados de concentraciones de cromo, MC-IP-MS versus TXRF	57

5.1. Razones $^{129}\text{I}/\text{I}$ para nitratos del Desierto de Atacama y reservorios terrestres	59
5.2. Reservorios de yodo en el Desierto de Atacama	60
5.3. Razón $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ versus $1/\text{I}$ para nitratos	62
5.4. $\delta^{53/52}\text{Cr}_{\text{SRM979}}$ en nitratos, rocas y aguas subterráneas del Desierto de Mojave	66
5.5. Tendencias de reducción y fraccionamiento en nitratos	68
5.6. Diagrama de estabilidad Eh-pH para las especies de I, Cr, N y S	72
5.7. Modelo conceptual de fuentes, transporte y precipitación de yodo y cromo .	76

Capítulo 1

Introducción

Una de las ocurrencias minerales más extraordinarias de la Tierra son los depósitos de nitratos del Desierto de Atacama, ubicados en el norte de Chile. Su excepcionalidad es tal que: «...En realidad, éstos (los depósitos de nitratos) son tan extraordinarios que, si no fuera por su existencia, los geólogos podrían fácilmente concluir que tales depósitos no pueden formarse en la naturaleza...» (Ericksen, 1983). Estos yacimientos son únicos composicional y mineralógicamente, ya que consisten en un ensamble de diversos tipos de minerales: nitratos, sulfatos, percloratos, cromatos y yodatos, los cuales ocurren principalmente como cemento en relleno aluvial y como vetillas e impregnaciones en rocas, y se distribuyen en el borde oriental de la Cordillera de la Costa y en la Depresión Central alcanzando 30 km de ancho y se extienden entre los 19°30' S y 26° S en una franja de 700 km de largo.

Debido a la complejidad de los depósitos de nitratos del Desierto de Atacama, éstos han sido de interés geológico por más de 100 años, desde la visita a Chile en 1835 de Charles Darwin en el *Beagle*, existiendo al menos una docena de hipótesis para su formación. Los estudios isotópicos más recientes han determinado que estos depósitos tienen un origen principalmente atmosférico, producto de la acumulación de aerosoles por precipitación seca, con contribuciones de spray marino y fuentes terrestres (Böhlke et al., 1997; Michalski et al., 2004). A pesar de lo anterior, la mayoría de los estudios concuerdan en que tanto los nitratos y los demás componentes provienen a partir de múltiples fuentes, pero que la magnitud de los aportes de cada una de ellas sigue siendo una incógnita (Ericksen, 1983; Rech et al., 2003).

A pesar de que el componente principal de los depósitos de nitratos es el nitrógeno, el cual da el nombre a estos yacimientos y los ha caracterizado, la ocurrencia de éstos no es exclusiva del Desierto de Atacama, y se han reportado ocurrencias de nitratos en E.E.U.U y en China (Ericksen et al., 1988; Zhang et al., 2000). Sin embargo, son otros los componentes que permiten caracterizar estos depósitos como únicos en su tipo, como lo son el yodo y el cromo. Estos elementos se presentan como yodatos y cromatos, en minerales como la lautarita ($\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$), y la tarapacaita (K_2CrO_4).

Actualmente, Chile es el primer productor mundial de yodo, ya que los nitratos de Atacama constituyen el reservorio de yodo más importante de la corteza continental, debido a que este elemento se encuentra en altas concentraciones, las que incluso sobrepasan los 1000 ppm, superando así en 3 y hasta 4 órdenes de magnitud la concentración de yodo promedio en la corteza continental, la que sólo alcanza 119 ppb (Muramatsu y Wedepohl, 1998). Por otra parte, el cromo presente en los nitratos no se encuentra en cantidades significativas, con concentraciones cercanas a los 20 ppm, sin embargo, el carácter anómalo de este componente es que el cromo suele estar presente en los minerales y rocas como Cr(III), y mientras que en los depósitos de nitratos se encuentra en su estado oxidado, como Cr(VI), siendo estos compuestos raramente estables bajo condiciones naturales y superficiales (Sokol, 2011).

Tanto el yodo como el cromo han sido poco estudiados e ignorados por la mayoría de los trabajos sobre los nitratos de Atacama, aún así cuando la ocurrencia de ambos es anómala y única en estos depósitos. Debido a esta razón, el origen y fuentes de ambos componentes son desconocidos. En cuanto al origen del yodo, se ha propuesto que su principal fuente corresponde al yodato liberado en compuestos orgánicos en el spray marino y/o a aerosoles secos de yodo que precipitan directamente desde la atmósfera (Ericksen, 1983; Michalski et al., 2004). Sin embargo, no existen datos que permitan comprobar esta hipótesis. Los datos isotópicos preliminares de ^{129}I de Fehn et al. (2007a) indican que la presencia de yodo en los nitratos no es consistente con un origen marino y/o atmosférico, sugiriendo que el yodo podría provenir de fuentes distintas a las propuestas para los componentes de nitratos y sulfatos. Por otra parte, las fuentes de cromo son menos evidentes, ya que su origen no es atmosférico, y tampoco existen rocas ultramáficas ricas en cromo en el Desierto de Atacama. Se ha prop-

uesto que el cromo es lixiviado en grandes cantidades desde las rocas volcánicas neógenas (Ericksen, 1983) o que ha sido liberado a partir de la desintegración de plantas presentes en los nitratos y/o materia orgánica en el spray marino (Ericksen, 1981). Sin embargo no existen evidencias para dichas proposiciones, además ambas fuentes poseen muy bajas concentraciones de cromo. En el Desierto de Mojave existen datos de isótopos estables de cromo que permiten establecer que éste ha sido lixiviado desde las rocas, y posteriormente liberado al drenaje subterráneo en su estado oxidado (Izbicki et al., 2008), lo que indica que de existir dicho proceso en el transporte de cromo hacia los nitratos, los valores de $\delta^{53/52}\text{Cr}$ serían similares a los reportados en Mojave. Finalmente, la diferencia en las hipótesis de formación propuestas para el yodo y el cromo no permiten explicar la precipitación de minerales compuestos por cromatos y yodatos, como la dietzeita ($\text{Ca}_2(\text{IO}_3)_2\text{CrO}_4$) y la george-ericksenita ($\text{Na}_6\text{CaMg}(\text{IO}_3)_6(\text{CrO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$), por lo cual es necesario un modelo que involucre a ambos componentes.

En base a lo anterior, la hipótesis de este trabajo es que tanto el yodo como el cromo en los depósitos de nitratos del Desierto de Atacama, poseen un origen diferente al propuesto para los nitratos. De esta manera, el objetivo principal es determinar el origen del yodo y el cromo, y los mecanismos involucrados en la precipitación de estos componentes. Para ello se analizarán las concentraciones de estos elementos en muestras de rocas, sales y suelos obtenidas en los depósitos de nitratos y también su composición isotópica utilizando los siguientes sistemas: (a) razones isotópicas $^{129}\text{I}/\text{I}$ con el fin de establecer fuentes del yodo, y (b) isótopos estables de cromo, que permiten reconocer la presencia de procesos redox extensivos relacionados al transporte de éste vía aguas subterráneas. Los resultados obtenidos, serán discutidos en el contexto geológico y climático del Desierto de Atacama, con el objetivo de explorar la relación de las condiciones hiperáridas y de los procesos geológicos (e.g. alzamiento de los Andes) en la génesis de los yacimientos de nitratos. En definitiva, las conclusiones de este trabajo, permitirán al lector, conocer la geoquímica de yodo y cromo en los depósitos de nitratos, como también sus fuentes, y entender los mecanismos involucrados el origen, transporte y precipitación de dichos elementos y la relación que guardan estos mecanismos con los procesos geológicos y climáticos del Desierto de Atacama.

Capítulo 2

Antecedentes Geológicos y Climáticos

El Desierto de Atacama forma gran parte de la porción hiperárida del desierto más importante de Sudamérica occidental, el Desierto de Perú-Chile (Hartley y Chong, 2002). El núcleo del Desierto de Atacama se extiende entre los 15°S y 25°S, y desde el borde costero hasta el borde occidental de la Cordillera de los Andes, predominando en la Cordillera de la Costa y la Depresión Central. La hiperaridez está dada por la escasez de precipitaciones en la zona, las que no superan los 10 mm/año (Vargas et al., 2006; Garreaud et al., 2010). Debido a lo anterior, en el Desierto de Atacama existen muy bajas tasas de erosión (Nishizumi et al., 1998), lo que ha favorecido la acumulación y preservación de diversos minerales altamente solubles en el suelo y en la costra de nitratos bajo éste, dando origen a los yacimientos de nitratos del Desierto de Atacama (Figura 2.1).

Para el entendimiento de los procesos relacionados a la formación de los depósitos de nitratos chilenos, es necesario conocer los principales antecedentes geológicos y climáticos del Desierto de Atacama, entendidos en un contexto global que considera el rol que cumplen tanto las rocas desde la Cordillera de la Costa hasta la Cordillera de Los Andes, como los procesos atmosféricos de la región.

2.1. Marco Geológico

El marco geológico de este trabajo considera la descripción de las principales unidades geológicas y estructuras de la II Región de Antofagasta, agrupadas en 5 unidades morfoestruc-

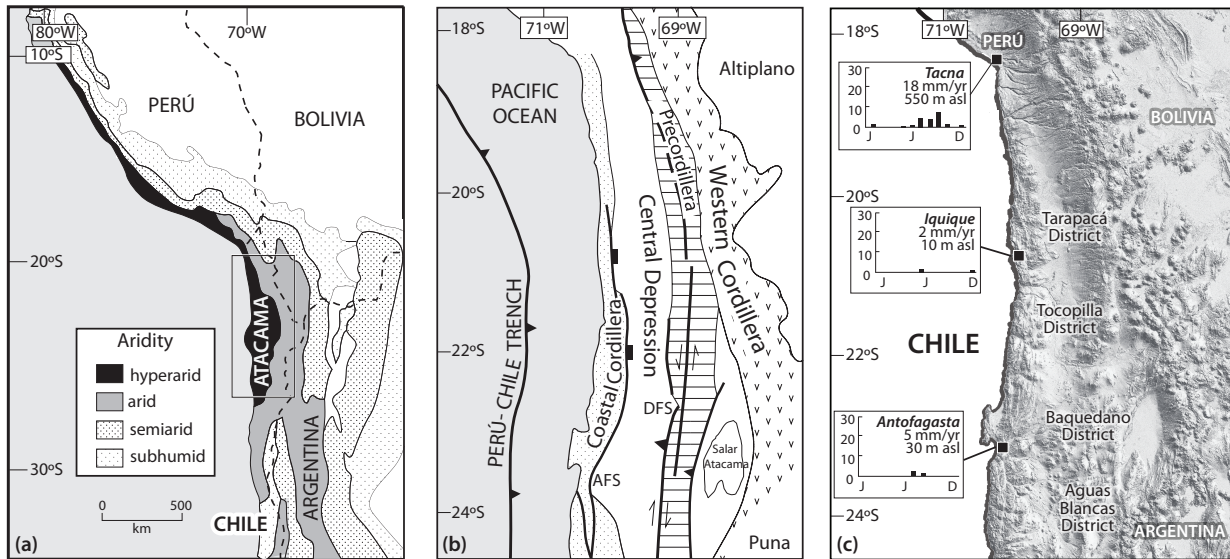


Figura 2.1: (a) Zonas climáticas actuales en el margen occidental de Sudamérica (Hartley y Chong, 2002). (b) Dominios morfoestructurales según Hartley et al. (2005). AFS: Sistema de Falla de Atacama. DFS: Sistema de Falla de Domeyko. (c) Modelo de elevación digital SRTM 90 y depósitos de nitratos del Desierto de Atacama según Ericksen (1981). Cuadros muestran la ocurrencia de precipitaciones actual (Vargas et al. 2006).

turales de rumbo N-S. En particular, se detallará la geología de la Cordillera de la Costa, Depresión Central, Precordillera en el antearco, y Cordillera Occidental (Figura 2.1(b)).

En el extremo occidental se encuentra la Cordillera de la Costa, con elevaciones entre los 1500 y 2000 m.s.n.m., donde afloran rocas intrusivas y volcanosedimentarias del Jurásico Medio a Cretácico Temprano cortadas por el Zona de Falla de Atacama. Al este, la Depresión Central con una altura de 1000 a 1200 m.s.n.m., donde se encuentran los depósitos de nitratos, está rellena principalmente con depósitos aluviales neógenos y rocas volcanosedimentarias del meso-cenozoicas. Bordeando a la Depresión Central por el este está el relieve de la Precordillera, el cual se alza hasta los 3000-4000 m.s.n.m., y donde afloran rocas metamórficas e intrusivas paleozoicas, rocas sedimentarias marinas mesozoicas, gracias al Sistema de Fallas de Domeyko. La Cordillera Occidental, contiene a la zona volcánica actual, y alcanza alturas sobre los 6000 m.s.n.m. en los edificios volcánicos, marcando el límite occidental de la Cordillera de Los Andes. Finalmente, al oriente, se halla la zona del plateau Altiplano-Puna, donde basamento Precámbrico a Paleozoico está cubierto extensamente por depósitos volcánicos neógenos a cuaternarios (Kay y Coira, 2009). La geología correspondiente a los dominios morfoestructurales se detalla en el mapa geológico a continuación (Figura 2.2).

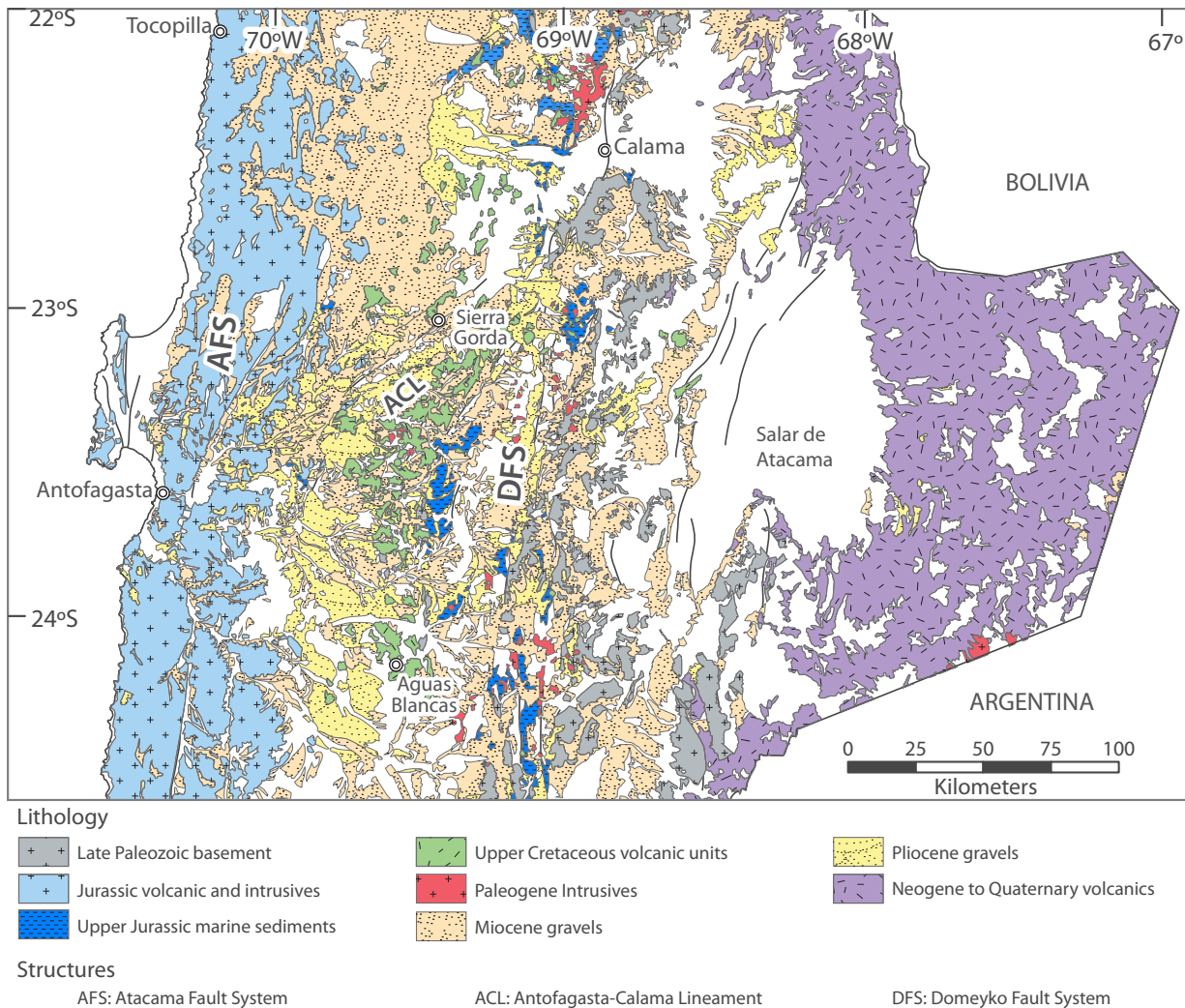


Figura 2.2: Mapa geológico simplificado. Modificado de Marinovic et al. (1995), Marinovic y García (1999), Mapa Geológico de Chile, 2003.

2.1.1. Cordillera de la Costa

En el sector de la Cordillera de la Costa de la Región de Antofagasta, las unidades geológicas más antiguas corresponden a rocas metamórficas y sedimentarias paleozoicas. Entre éstas, destacan gneises y anfibolitas en contacto por falla y/o intrusivo con rocas mesozoicas. También existen enclaves de esquistos micáceos, grauvacas, areniscas calcáreas y sedimentos carbonosos plegados en rocas intrusivas más jóvenes (Harrington, 1961; Ulriksen, 1979; Marinovic et al. 1995). El Triásico-Jurásico Inferior en la Cordillera de la Costa está representado por franjas de rocas que sobreyacen en discordancia angular al basamento Paleozoico, y que corresponden a conglomerados, tobas y brechas riolíticas en la base con gradación a areniscas y lutitas y lentes de calizas hacia el techo (Marinovic et al., 1995).

El Mesozoico en la Cordillera de la Costa está representado mayoritariamente por afloramientos de rocas volcánicas e intrusivas del Jurásico y Cretácico Inferior, y escasamente por rocas sedimentarias del Cretácico Inferior. La Formación La Negra está expuesta en toda la Cordillera de la Costa, incluso extendiéndose hasta la Depresión Central, y está compuesta por lavas andesíticas a basálticas y brechas volcánicas de edad Jurásica (Gracia, 1967). Más hacia el este, el volcanismo del Cretácico Inferior está representado por la Formación Aeropuerto, una secuencia volcanoclásticas con intercalaciones marinas (Ulriksen, 1979; Naranjo y Puig, 1984; Marinovic et al., 1995). Asociado a las formaciones La Negra y Aeropuerto, se encuentra el Batolito Vicuña Mackenna, compuesto por diversos plutones que varían desde gabros a granitos, y con edades comprendidas entre el Jurásico Inferior-Medio y el Cretácico Inferior. Las formaciones La Negra y Aeropuerto y los intrusivos asociados han sido interpretados como el arco magmático del Jurásico-Cretácico Inferior (Hervé y Marinovic, 1989; Marinovic et al., 1995). Sobreyacen a las rocas jurásicas las formaciones, del Cretácico Inferior, Caleta Coloso, compuesta de conglomerados y arenicas rojas, y El Way, con secuencias de calizas, calcarenitas y calcilutitas, depositadas en pequeñas cuencas de intraarco (Marinovic et al., 1995).

Las rocas más jóvenes de la Cordillera de la Costa, se encuentran en la Península de Mejillones, y corresponden a las coquinas neógenas de la Formación La Portada y a las areniscas y coquinas cuaternarias de la Formación Mejillones, ambos interpretados como depósitos de plataforma costera (Ferraris y Di Biase, 1978).

El rasgo estructural principal de la Cordillera de la Costa es la Zona de Falla de Atacama (ZFA; Arabaz, 1971), que corresponde a un conjunto de fallas de rumbo de orientación N-S. La ZFA se extiende al menos 1000 km entre Iquique y La Serena, y se divide en la Región de Antofagasta en dos segmentos cóncavos hacia el oeste, Salar del Carmen y Paposo (Naranjo et al., 1987). La actividad de la ZFA se concentró en el Mesozoico, y existen evidencias de su reactivación durante el Neógeno y Cuaternario (Marinovic et al., 1995; Allmendinger y González, 2010).

2.1.2. Depresión Central

Las principales rocas que afloran en el dominio de la Depresión Central corresponden a las formaciones del Cretácico Superior-Eoceno, Augusta Victoria, Cinchado y Chile-Alemania (García, 1967; Chong, 1973; Boric et al., 1990), compuestas de lavas dacíticas y andesíticas, tobas y bechas piroclásticas, que sobreyacen en discordancia angular a la Formación Aeropuerto en los sectores más occidentales de la Depresión Central, y cuyo basamento es desconocido al interior de ésta. Las rocas volcánicas del Cretácico Superior-Eoceno, están intruidas por una serie de complejos plutónicos de gabros, dioritas y pórfidos graníticos de la misma edad. Finalmente, las formaciones Augusta Victoria, Cinchado y Chile Alemania y las rocas intrusivas asociadas han sido interpretadas como un nuevo arco magmático, de posición más oriental, desarrollado entre Cretácico Superior-Eoceno en la región (Marinovic et al., 1995).

La Depresión Central se encuentra rellena por extensos depósitos de gravas que constituyen extensas planicies aluviales (pampas). En la Región de Antofagasta estos depósitos de gravas se disponen en discordancia angular sobre la Formación Augusta Victoria, y corresponden a la Formación Pampa Mulas (Chong, 1973) de edad Neógena. La Formación Pampa Mulas ha sido correlacionada con las Gravas de Atacama en Chañaral, y son interpretadas como consecuencia del alzamiento de los Andes (Mortimer, 1973; Naranjo y Puig, 1984; Marinovic et al., 1995). La importancia de la Formación Pampa Mulas para este estudio, radica en el hecho de que sobre ella se disponen los depósitos de nitratos del Desierto de Atacama, muchas veces en mantos que cementan las gravas (Sección 2.3).

2.1.3. Precordillera

El dominio de la Precordillera está compuesto por diferentes cordones elevados, donde el más representativo es la Cordillera de Domeyko, que incluye también a las sierras del Medio y de Limón Verde; además, se puede considerar dentro de este dominio, a las depresiones que conforman las cuencas de Calama-El Loa y del Salar de Atacama. En este contexto, las rocas más antiguas de la Precordillera corresponden a rocas metamórficas y sedimentarias paleozoicas. El Complejo Metamórfico Limón Verde (Hervé et al., 1985), compuesto de metasedimentitas, esquistos, anfibolitas y gneises ha sido asignado al Paleozoico Inferior, a pesar de que no existe consenso en la edad de éste (e.g. Tomlinson y Blanco,

2008). El Devónico está representado por las areniscas de la Formación Lila, al sur del Salar de Atacama (Moraga et al., 1974). Estas secuencias se encuentran intruidas por una serie de granitoides del Paleozoico Superior-Triásico, expuestos ampliamente en la Cordillera de Domeyko, además de las rocas volcánicas asociadas a dichos intrusivos como los Estratos El Bordo y formaciones Peine y La Tabla (Ramírez y Gardeweg, 1982; Mpodozis et al., 1993).

En la Precordillera de la Región de Antofagasta existen afloramientos mesozoicos de rocas sedimentarias marinas. Dichas rocas corresponden al Grupo Caracoles en la Sierra Limón Verde, y hacia el sur, a la Formaciones Sierra El Cobre y el miembro superior de la Formación Profeta. El Grupo Caracoles se dispone en discordancia sobre los granitoides paleozoicos y está compuesto por calizas fosilíferas, areniscas calcáreas, lutitas negras y una capa de yeso. Su edad está asignada al Bajociano-Kimmeridgiano, y ha sido interpretado como la cuenca de trasarco asociada al arco de La Negra (Ramírez y Gardeweg, 1982; Marinovic et al., 1995). La Formación Purilactis, de carácter sedimentaria continental, representa al Cretácico (Inferior?) en la Precordillera. Se dispone en discordancia angular sobre las rocas volcánicas del Paleozoico Superior-Triásico y está formada por areniscas rojas con intercalaciones de yeso y sales (Ramírez y Gardeweg, 1982).

En la Cordillera de Domeyko existe una serie de intrusivos del Paleógeno, los que corresponden en su mayoría a stocks y pórfidos granodioríticos que se encuentran asociados a los grandes yacimientos cupríferos de la región (e.g. Chuquicamata, Escondida). Estos intrusivos se encuentran asociados al Sistema de Falla de Domeyko (Maksaev, 1990), que se extiende por casi 1000 km, desde Collahuasi a Copiapó. De acuerdo a Marinovic et al. (1995) el Sistema de Falla de Domeyko es de carácter transcurrente y compresional, y es el que da origen al relieve asociado a la cordillera homónima presente en el dominio precordillerano.

2.1.4. Cordillera Occidental

El registro geológico de la Cordillera Occidental es bastante acotado, ya que en este dominio se concentra la actividad volcánica que ha permanecido desde el Mioceno hasta el Presente, y por lo tanto secuencias de rocas más antiguas se encuentran cubiertas y/o obliteradas. En la Cordillera Occidental se encuentran extensos depósitos de ignimbritas

de composición andesítica a dacítica, lo que forman mesetas inclinadas hacia el oeste y engranan con los depósitos sedimentarios más recientes de las cuencas del Salar de Atacama y Calama. En la zona se identifican tres grupos de ignimbritas, de acuerdo a su edad (Mioceno, Plioceno y Pleistoceno). Junto con las ignimbritas, existen numerosos centros volcánicos que se presentan en una cadena elongada de rumbo N-S, y corresponden a estratovolcanes andesíticos a dacíticos, y domos dacíticos a riolíticos, que engranan o se disponen por sobre las ignimbritas. Éstos se dividen en cuatro grupos de acuerdo a su edad, comprendidos entre el Mioceno y el Holoceno (Ramírez y Gardeweg, 1982).

2.2. Antecedentes Climáticos

El Desierto de Atacama se localiza en el margen occidental de Sudamérica entre las latitudes 15°S y 25°S, y desde el nivel del mar hasta el borde occidental de los Andes Centrales, abarcando hasta los 3500 m.s.n.m., pero concentrándose en la Cordillera de la Costa y la Depresión Central (Figura 2.1). Se encuentra en el centro de la *diagonal seca sudamericana*, la cual se extiende desde los 5°S hasta los 50°S, desde la costa occidental hacia la costa este, correspondiendo a una extensión de 4000 km de precipitaciones menores a 200 mm/año. El Desierto de Atacama constituye el desierto más árido del planeta (Lettau, 1978), y sus condiciones de hiperaridez no sólo están dadas por la escasez de precipitaciones (P) (menores a 10 mm/año; Vargas et al., 2006), sino que también el alto potencial de evapotranspiración (PET), entre los cuales definen una razón P/PET menor a 0.05 (UNEP, 2001; Houston y Hartley, 2003).

2.2.1. Aspectos generales

Las condiciones hiperáridas del Desierto de Atacama, son producto de cuatro factores principales, de acuerdo a Houston y Hartley (2003). En primer lugar, el factor 'zonal', relacionado con el hecho de que el Desierto de Atacama se ubica en el borde este del Pacífico subtropical, zona de alta subsidencia atmosférica correspondiente a la porción descendiente de la Celda de Hadley, lo cual reduce la convección y por ende las precipitaciones, dando origen a condiciones secas y estables. El segundo, corresponde al llamado factor 'continental', pues el desierto está a más de 2000 km de la fuente de humedad del Atlántico-Amazonas.

En tercer lugar, y debido a la proximidad de la Cordillera de los Andes y a su gran elevación, se reconoce el efecto o factor de 'sombra de lluvias', el cual bloquea la humedad y las precipitaciones provenientes desde el Atlántico. Finalmente, uno de los factores más importantes, corresponde a la presencia de la Corriente de Humboldt (Corriente Perú-Chile), la cual transporta aguas frías provenientes desde latitudes mayores, y provoca la surgencia de aguas profundas a lo largo de la costa de Atacama, creando una capa de inversión permanente, la cual atrapa la humedad bajo los 1000 m.s.n.m. e inhibe la humedad en los vientos que circulan de oeste a este.

Los Andes generan un control de primer orden en el clima de la región del Desierto de Atacama, ya que afectan directamente la circulación de humedad en la zona, generando precipitaciones orográficas en lo alto de la cordillera, y una sombra de lluvias al oeste de ésta (Manabe y Broccoli, 1990). Además altera el balance radiativo, incrementando las tasas de evaporación, gracias al aumento de la insolación en zonas elevadas (Hay y Wold, 1998). Finalmente, y debido a las altas tasas de insolación, se crea una celda de circulación sobre la inversión, la que genera el regreso de la subsidencia a través de la Depresión Central, incrementando la hiperaridez en dicho dominio (Rutllant et al., 2003).

A pesar de la hiperaridez del Desierto de Atacama, la escasa humedad que llega a esta región proviene de tres fuentes principales (Houston y Hartley, 2003). La fuente de mayor importancia corresponde a las precipitaciones que se generan durante el verano austral en la región del Altiplano (sobre los 3500 m.s.n.m.) debido a corrientes provenientes desde la Amazonia (Garreaud et al., 2003), alcanzando precipitaciones de 300 mm/año, y descendiendo a 20 mm/año a los 2300 metros sobre el nivel del mar, efecto que se ha reconocido como el Monzón Sudamericano de verano, o '*invierno altiplánico*'. En segundo lugar, también se distinguen fuentes de humedad relacionadas a precipitaciones invernales, producto de corrientes australes que traen humedad desde ciclones extratropicales, y que se manifiestan principalmente en forma de nieve en la cordillera (Vuille, 1999). La tercera fuente de humedad corresponde a la neblina y el rocío que se forman bajo la capa de inversión, los cuales son frecuentes durante el invierno debido a la intensificación del efecto de inversión y de la celda de Rutllant.

2.2.2. Aspectos paleoclimáticos e inicio de la hiperaridez

El establecimiento de las condiciones hiperáridas en el Desierto de Atacama es un tema controversial que ha sido discutido por diversos autores en los últimos 25 años (Figura 2.3). Esta pregunta es crítica para entender una serie de procesos geológicos que han ocurrido y/o continúan ocurriendo en esta región, desde la formación de antiguas superficies de sedimentación a lo largo del desierto, la mineralización supérgena en los grandes yacimientos tipo pórfido cuprífero, y también, la existencia de los depósitos de nitratos chilenos. Junto con la necesidad de constreñir la edad del inicio de la hiperaridez, también se ha buscado si existe algún proceso gatillante para ésta, o si las condiciones hiperáridas se han establecido gradualmente por una acumulación de factores.

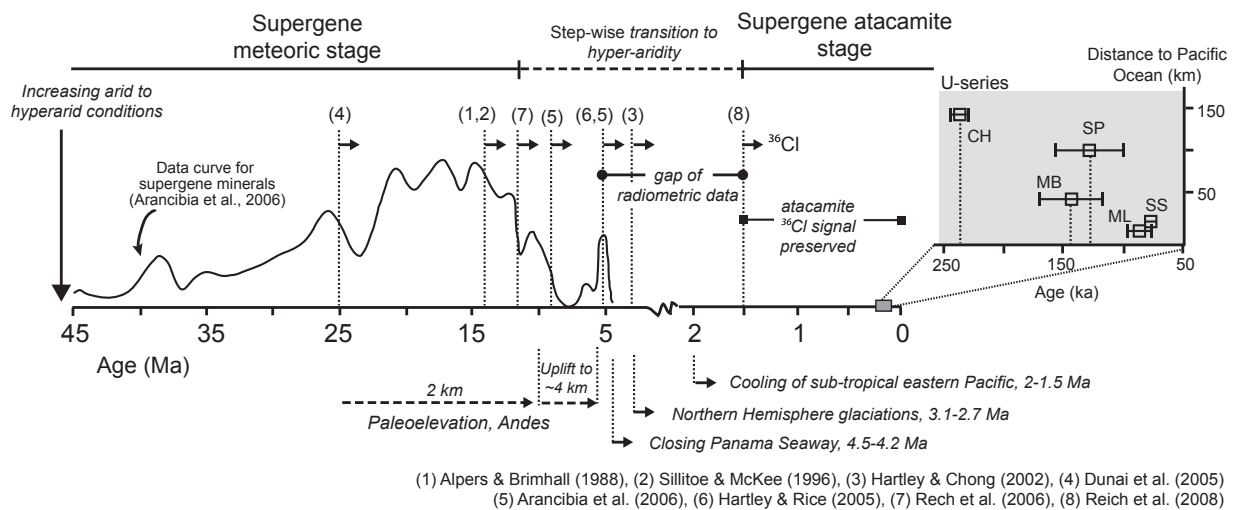


Figura 2.3: Cronología del enriquecimiento supérgeno en yacimientos de cobre del Desierto de Atacama y su relación con transición climática árida a hiperárida. (Modificado de Reich et al., 2009a).

Existe consenso en que las condiciones áridas a semiáridas (precipitaciones menores a 200 mm/año) en la región están presentes al menos desde el Oligoceno Temprano (Hartley y Chong, 2002; Hartley, 2003; Reich et al., 2009a), e incluso algunos autores proponen desde el Cretácico Tardío (Hartley et al., 2005). Existe una serie de factores paleogeográficos que se correlacionan bien con un inicio temprano de la aridez en Atacama. En primer lugar, los datos paleomagnéticos indican que el continente sudamericano se ha mantenido dentro de un rango de 9° respecto de su latitud actual en el planeta desde el Jurásico Tardío, manteniendo a la región en la posición subtropical y bajo las altas presiones de la celda de Hadley. Junto a lo anterior, la corriente marina de Humboldt ha estado presente al menos desde los 65 Ma

(Keller et al., 1997) y se ha intensificado desde que se establece la Corriente Circumpolar Antártica a partir de los 15 Ma, generándose una intensificación y enfriamiento de la Corriente de Humbolt y en consecuencia mayor aridificación (Houston y Hartley, 2003).

Los estudios que han intentado determinar una edad para el inicio de la hiperaridez (precipitaciones menores a 5 mm/año) han arrojado resultados diversos a través de distintos enfoques (Figura 2.3). Estudios enfocados en la datación del enriquecimiento supérgeno de los pórfidos cupríferos (Alpers y Brimhall, 1988; Sillitoe y McKee, 1996) y en la pedogénesis de suelos del Desierto de Atacama (Rech et al., 2006) indican que la hiperaridez se inicia entre los 19 y 13 Ma. Sin embargo, otros estudios coinciden en una transición árida a hiperárida más reciente entre el Mioceno Tardío al Plioceno (Hartley y Chong, 2002). Arancibia et al. (2006), muestran que una fase terminal de enriquecimiento supérgeno entre los 9 a 5 Ma, tiempo en el cual también se registran cambios en la sedimentación de depósitos neógenos de la Depresión Central entre los 6 a 3 Ma (Hartley y Chong, 2002; Hartley, 2003). Finalmente Reich et al. (2009a) documentan, a partir de la datación de minerales supérgenos de cobre (atacamita) el establecimiento de condiciones de hiperaridez moderna alrededor de 1.5 Ma, concordante con resultados recientemente publicados por Admundson et al. (2012).

2.3. Depósitos de nitratos del Desierto de Atacama

Los depósitos de nitratos del Desierto de Atacama consisten en asociaciones minerales complejas de diversas composiciones (nitratos, cloruros, sulfatos, yodatos y cromatos, entre otros). Estos yacimientos constituyen una franja continua de rumbo norte-sur que se extiende por 700 km desde las latitudes 19°30'S a 26°S, y su ancho alcanza los 30 km, desde los 69°30'W hasta 70°W. Esta franja se encuentra contenida en el margen occidental de la Depresión Central, al este de la Cordillera de la Costa y en algunos sectores se extiende hacia el oriente, alcanzando los sectores más bajos y occidentales de la Precordillera. Los distritos o cantones de explotación económica de nitratos se muestran en la Figura 2.1 y corresponden a los distritos de: Tarapacá, Tocopilla, Baquedano, Aguas Blancas y Taltal. Es de relevancia agregar que los depósitos de nitratos de carácter no explotable y suelos ricos en nitratos constituyen una franja prácticamente continua, solamente interrumpida por los

salares Grande y Llamara, ubicados entre los distritos de Tarapacá y Tocopilla. Es importante notar que el único curso de agua superficial que corta la franja de nitratos es el Río Loa, y que, tanto hacia el norte como al sur, ésta se ve limitada por la aparición de quebradas secas y ríos, respectivamente.

2.3.1. Geología de los depósitos de nitratos

Los depósitos de nitratos se emplazan a los pies de colinas bajas, menores a 100 m de altura, en el borde oriental de la Cordillera de la Costa y en el relleno aluvial de la Depresión Central, y alcanzan su máxima extensión horizontal en pendientes bajas a moderadas, menores a 20°. Se hallan en diferentes litologías y rellenos sedimentarios no consolidados.

Los depósitos de nitratos son complejos, y desde el trabajo de Whitehead (1920) éstos han sido clasificados de acuerdo a diferentes parámetros, entre ellos, la ubicación, roca de caja, edad relativa y grado de mineralización. Los trabajos más extensos y detallados en los nitratos chilenos han sido los publicados por Ericksen (e.g. 1963, 1981), y a partir de ellos se han reconocido dos tipos principales de yacimientos: (1) Nitratos Aluviales y (2) Nitratos o Caliche en Roca, donde la principal diferencia radica en la ocurrencia de la mineralización, como cemento de gravas y sedimentos aluviales en los yacimientos de tipo aluvial, y como impregnaciones, vetillas en los caliches de roca. Existe un tercer tipo de yacimiento, reconocido por Ericksen (1963, 1981) que corresponde a costras salinas enriquecidas en nitratos.

1. **Yacimientos Aluviales:** Consisten en cuatro niveles, de acuerdo a su contenido mineral y su grado de cementación (Figura 2.4). En el techo se encuentra el nivel de *Chusca* o *Chuca*, que corresponde a material fino, arcillas, limos y arenas y sales, principalmente anhidrita o yeso, y otros sulfatos solubles como tenardita, bloedita y humberstonita. Bajo la chusca se dispone el nivel de *Costra*, compuesto por el relleno aluvial (gravas, arenas) cementado por sales, pero con bajos contenidos de nitratos o yodatos. El siguiente nivel, es el de *Caliche*, muy similar a la costra, pero con leyes de nitrato y yodo explotables, ya que las sales no sólo se encuentran en el cemento, sino que también forman cuerpos vetiformes y lenticulares (verticales, subhorizontales) de *caliche blanco* con mineralización de alta pureza y escaso contenido detrítico. La base de la columna, está compuesta por material detrítico (gravas, arenas, limos) no cementados.

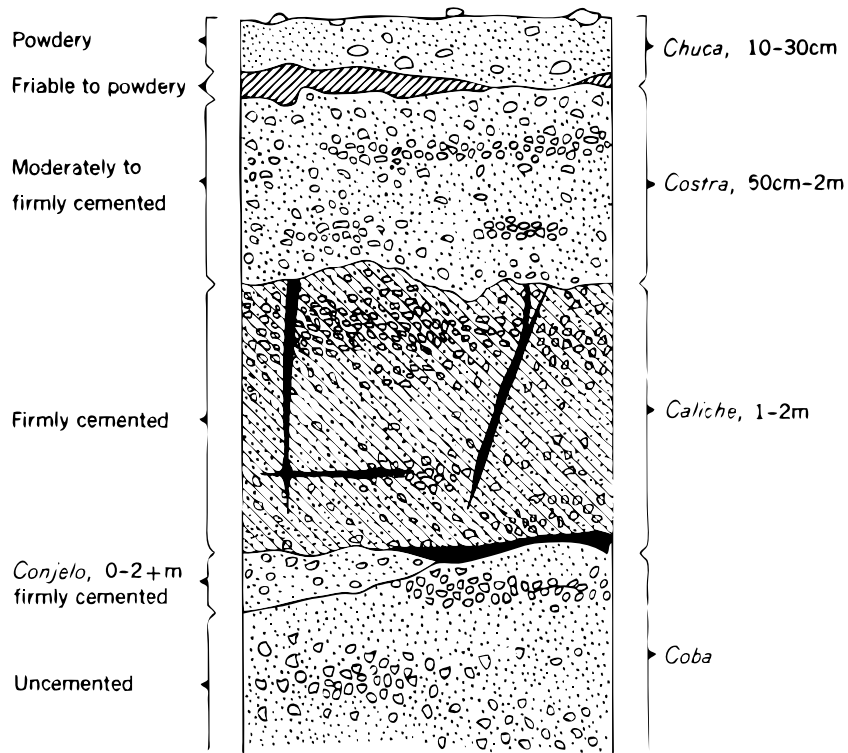


Figura 2.4: Sección característica de un depósitos aluvial, (Ericksen, 1981).

2. **Yacimientos en Roca:** El caliche en roca consiste en impregnaciones de sales en rocas porosas, vetillas de *caliche blanco* en rocas más masivas (generalmente volcánicas) y en capas de sales con mayor contenido detrítico que se disponen paralelas entre planos de estratificación. Las vetillas son de escala centimétrica a decimétrica, y en algunos casos extremos, se encuentra una matriz salina con fragmentos de roca en su interior (Figuras 2.5a, 2.6a). Las capas mineralizadas en rocas estratificadas generalmente alcanzan algunos centímetros y son frecuentes en rocas jurásicas del distrito de Tarapacá que presentan estratificación o laminación fina, como calizas y lutitas (Figuras 2.5b, 2.6b).

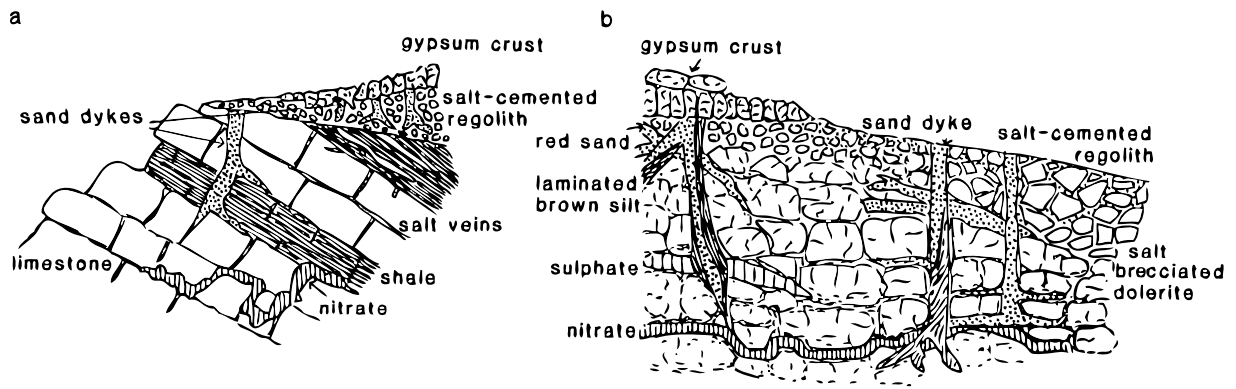


Figura 2.5: Yacimientos en roca según Searl y Rankin (1993). (a) Capas de nitratos en secuencias sedimentarias. (b) Esquema de nitratos en rocas volcánicas e intrusivas.

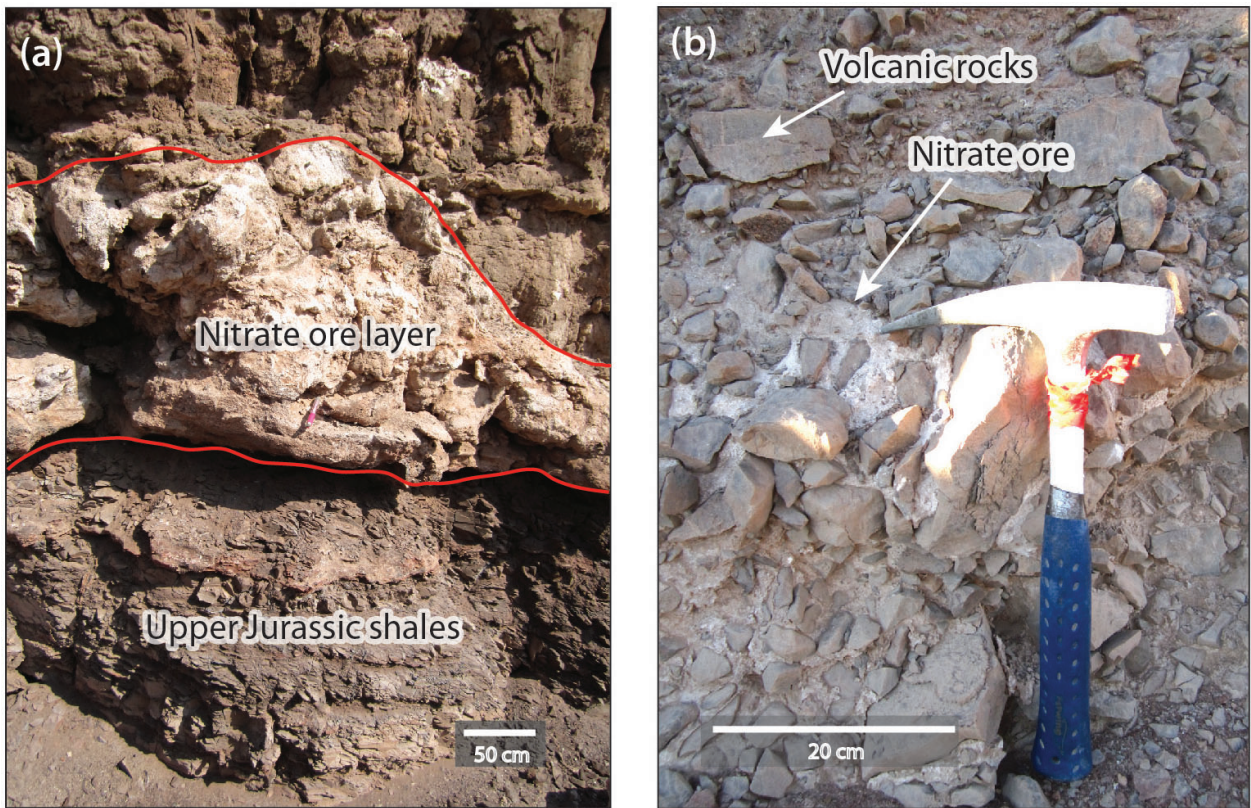


Figura 2.6: Afloramientos de yacimientos en roca. (a) Nivel de nitratos se encuentra entre los planos de estratificación, ex-Oficina Cónдор, Tarapacá. (b) Bloques de rocas volcánicas en una matriz de caliche, ex-Oficina Negreiros, Tarapacá.

2.3.2. Teorías sobre el origen de los depósitos de nitratos

El origen de los depósitos de nitratos del Desierto de Atacama ha sido motivo de discusión desde mediados del siglo XIX, junto con el auge de industria salitrera asociada a estos yacimientos. Las teorías sobre su formación son muy variadas, por lo que no existe en la

actualidad un único modelo genético aceptado. La falta de conclusiones determinantes sobre el origen de estos depósitos se debe a que la mayoría de las hipótesis planteadas para su formación son contradictorias entre sí y las evidencias geológicas son en general escasas. Sin embargo, es necesario recalcar, como ya lo han hecho diversos autores, que la existencia de los depósitos de nitratos, independiente de su origen, está íntimamente relacionada al conjunto de factores geológicos, climáticos y tectónicos relacionados a la evolución del Desierto de Atacama. Por ende, cualquier hipótesis que intente explicar la formación de estos depósitos como el origen de sus componentes, debe considerar las características únicas de la región.

Las primeras teorías sobre la formación de los nitratos fueron propuestas por Charles Darwin, quien visita el norte de Chile durante su expedición en el Beagle en 1835 postula que los depósitos se formaron en el margen de un brazo de mar (Darwin, 1890). De acuerdo a los trabajos recopilatorios de Ericksen (1981, 1983) es posible detallar las diversas formulaciones que se han hecho sobre el origen de los depósitos de nitratos desde Darwin hasta el día de hoy:

- Desintegración de algas marinas o plantas de mares interiores y pantanos (e.g. Forbes, 1861; Noellner, 1867).
- Lixiviación de extensos depósitos de guano (e.g. Gautier, 1894; Penrose, 1910).
- Acumulación de gases y partículas amoniacales a partir de depósitos de guano (e.g. Oschenius 1888; Brüggén, 1928).
- Nitrificación y fijación de nitrógeno atmosférico por bacterias (e.g. Gale, 1912; Brüggén, 1938.)
- Reacción de ácido nítrico atmosférico con rocas félsicas (e.g. Pissis, 1878; Wetzell, 1924).
- Acumulación de compuestos nitrogenados de origen volcánico (e.g. Fiesta, 1966; Oyarzun y Oyarzun, 2007).
- Nitratos provenientes de rocas volcánicas neógenas (Ericksen, 1961).
- Acumulación de aerosoles atmosféricos. (Pissis, 1878; Ericksen, 1983; Michalski et al., 2004).
- Migración por capilaridad de los componentes desde aguas subterráneas (e.g Singewald y Miller, 1916; Mueller, 1968).

De lo anterior se desprende que las hipótesis tempranas para la formación de los depósitos de nitratos son variadas y en su mayoría de carácter especulativo. Sin embargo, Ericksen

(1983) propone la existencia de diversas fuentes para los distintos componentes de los depósitos de nitratos y que éstos han sido transportados por agua y viento, lo que da indicios para las investigaciones posteriores, las que se han concentrado en entender el origen de cada uno de estos componentes.

Los trabajos más recientes se han centrado en los principales componentes de nitratos y sulfatos, a través del estudio de isótopos de nitrógeno, oxígeno, azufre y estroncio para poder determinar el origen de éstos. Böhlke et al. (1997) concluye a partir de valores de $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en separados ricos en nitrato tienen una componente atmosférica, donde el mecanismo de formación consiste en precipitación seca de partículas a partir de la atmósfera. Siguiendo esta línea, están los resultados de Michalski et al. (2004), quienes a partir de valores $\Delta^{17}\text{O}$ para nitratos y sulfatos chilenos (Figura 2.7), observan que existe un fraccionamiento independiente de la masa en el oxígeno, desviándose de la línea de fraccionamiento terrestre ($^{17}\text{O}=0.52^{18}\text{O}$), y acercándose al fraccionamiento que ocurre en la atmósfera ($^{17}\text{O}=^{18}\text{O}$), y, por lo tanto, concluyen un origen netamente atmosférico para el nitrato (no así para el sulfato, que es menos evidente) y descartando aportes de spray marino. En contraste, están los resultados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y $\delta^{34}\text{S}$ de Rech et al. (2003), quienes trataron de identificar fuentes para los sulfatos presentes en diferentes tipos de suelo en el Desierto de Atacama, incluyendo algunas muestras de nitratos. Sus resultados indican, que la influencia marina está restringida a la Cordillera de la Costa, y a altitudes menores a los 1000 metros, y la fuente corresponde a la meteorización de rocas (promedio andino). Es importante notar del trabajo de Rech et al. (2003) que los valores tanto de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ como de $\Delta^{34}\text{S}$ para muestras de nitratos son menores al promedio andino (0.70749; 5.4‰; Figura 2.7), lo que indicara una componente distinta a la atmosférica para dichos depósitos. A pesar de lo anterior, Rech et al. (2003), concluyen que en el caso de los depósitos de nitratos estos valores para sulfatos no están mostrando la componente atmosférica y son independientes del nitrato.

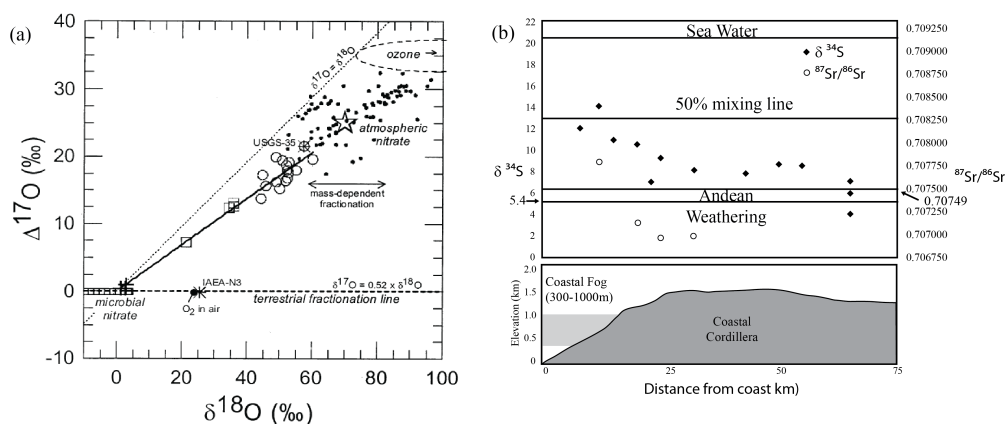


Figura 2.7: Fuentes para los depósitos de nitratos. (a) $\Delta^{17}\text{O}$ vs $\delta^{18}\text{O}$, círculos representan nitratos del Desierto de Atacama (Michalski et al., 2004). (b) Transecta Tocopilla, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y $\delta^{34}\text{S}$ vs elevación y distancia desde la costa (Rech et al., 2003).

La presencia de perclorato en los depósitos de nitratos también ha sido estudiada durante los últimos 10 años, aunque la mayoría de los estudios se han enfocado en identificar fuentes antropogénicas o naturales de contaminación de perclorato, es importante destacar que los depósitos de nitratos del Desierto de Atacama constituyen la mayor (y casi única) fuente de perclorato producido naturalmente. Es así como Bao y Gu (2004) a partir de $\Delta^{17}\text{O}$ identifican el origen atmosférico de éstos, los que alcanzan valores de $\Delta^{17}\text{O}$ mayores a cero, y por lo tanto se alejan del fraccionamiento terrestre, al igual que los resultados de Michalski et al. (2004) para el nitrato.

Múltiples fuentes para los depósitos de nitratos: Yodatos y cromatos

De acuerdo a la hipótesis de múltiples fuentes para los depósitos de nitratos (Ericksen, 1983) y los estudios más recientes sobre el origen de los diversos componentes de éstos (Böhlke et al., 1997; Rech et al., 2003; Bao y Gu, 2004; Michalski et al., 2004), se hace necesario entender las fuentes y procesos relacionados a otros componentes químicos que no ha sido estudiados, cuyos comportamientos geoquímicos son diferentes a los del nitrato, sulfato y perclorato, y por lo tanto, su origen no necesariamente está relacionado a éstos.

La ocurrencia de yodatos y cromatos en estos depósitos es enigmática y no ha sido considerada por la mayoría de los estudios previamente mencionados (Böhlke et al., 1997; Rech et al., 2003; Bao y Gu, 2004; Michalski et al., 2004). Para entender el origen de las altas concen-

tracciones de yodo y cromo en los depósitos de nitratos chilenos, se deben trazar las fuentes para éstos, como también identificar los procesos geológicos involucrados en la formación de los yodatos y cromatos, y además establecer la relación existente entre éstos y los demás componentes de los depósitos de nitratos. Todo lo anterior considerando la evolución tanto geológica como climática del Desierto de Atacama, el cual ha favorecido su permanencia en largos períodos de tiempo.

El aporte fundamental de esta Tesis está centrado en el estudio isotópico de los componentes de yodato y cromato de los nitratos de Atacama. Para el estudio del componente de yodo se utilizó el sistema ^{129}I , el cual utiliza la razón $^{129}\text{I}/\text{I}$, asociada a diferentes reservorios terrestres de yodo, y da una caracterización del tipo huella digital (*fingerprint*) para éstos. En el caso del cromo, se utilizaron isótopos estables de cromo ($\delta^{53/52}\text{Cr}$), los que a pesar de que no indican características de fuentes del tipo *fingerprint*, sí permiten reconocer la existencia de procesos de oxidación y reducción en los fluidos transportadores desde la fuente el depósito. Estas metodologías son explicadas en detalle a continuación en el Capítulo 3.

Capítulo 3

Metodologías y obtención de datos

El presente estudio se basa en el análisis de un set de muestras de nitratos (caliche) geológicamente constreñidas provenientes de los distritos de Aguas Blancas y Baquedano, en la segunda región de Antofagasta. De las 27 muestras totales obtenidas, 14 corresponden a muestras de 6 sectores del distrito Aguas Blancas, 11 muestras de 4 sectores de la ex-Oficina Cerrillos, y 2 muestras de la ex-Oficina Francisco Puelma, en el distrito Baquedano (Figura 3.1). También se incluyen muestras de rocas ígneas (2) de la Cordillera de Costa y rocas sedimentarias (3) de la Precordillera.

Se realizaron dos campañas de terreno en la zona de estudio. En la primera campaña, durante Octubre del 2010, se visitó el yacimiento Aguas Blancas, ubicado al sur de Antofagasta y los alrededores de las ex-oficinas Cerrillos y Francisco Puelma, en el camino que une Antofagasta y Calama, y el sector de Caleta Constitución en la península de Mejillones para el muestreo de agua marina. Esta campaña consistió de 7 días de trabajo en los cuales se hizo un reconocimiento de las principales unidades geológicas de la II Región, estudio de las estructuras y texturas presentes en los depósitos de nitratos y la recolección de muestras de nitratos y suelo y/o cobertura de éstos desde afloramientos y en detalle en secciones bien expuestas para determinar relaciones estratigráficas. Durante la segunda campaña, en Mayo del 2012, se realizó una visita a sectores previamente muestreados del distrito Baquedano (Cerrillos y Francisco Puelma), con el objetivo de obtener replicados de muestras previas, y obtener muestras que presentaran minerales amarillos que indicaran la presencia de cromo. Adicionalmente, se recolectaron muestras de rocas ígneas y sedimentarias durante esta

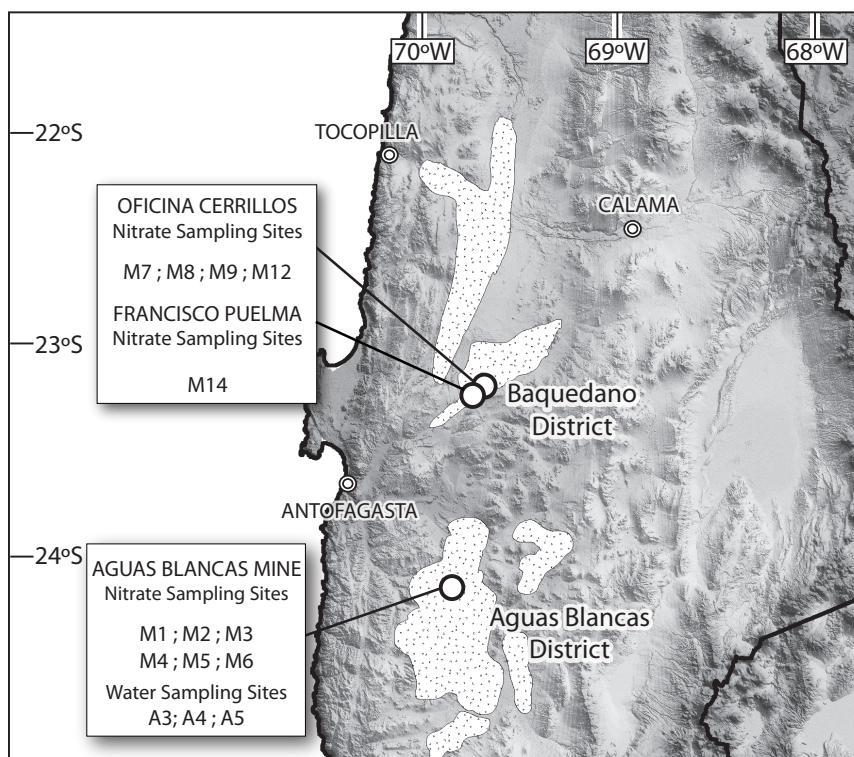


Figura 3.1: Zonas de muestreo en la Región de Antofagasta. Modelo de elevación digital SRTM 90.

campana, con el objetivo de caracterizar la composición isotópica de potenciales fuentes de cromo en la región.

Junto con las muestras obtenidas, se realizaron secciones de muestreo detalladas en ambos distritos. En el yacimiento de Aguas Blancas se realizó el muestreo en detalle de un banco activo de explotación, considerando criterios de profundidad, estratigrafía y cementación del material como guía de muestreo. En la ex-Oficina Cerrillos se trabajó de la misma manera en una excavación ubicada en un sector de explotación antiguo.

3.1. Sistema isotópico ^{129}I

El yodo (I) es un elemento altamente biofílico y su distribución está concentrada en el sistema marino donde se asocia mayoritariamente a la materia orgánica (Elderfield *y* Truesdale, 1980), es así como el mayor reservorio de yodo de la corteza lo constituyen los sedimentos marinos, y sólo 1% se encuentra en los océanos (55 ppb; Figura 3.2; Muramatsu *y* Wedepohl, 1998). Las altas concentraciones de yodo en sedimentos marinos están relacionadas a

la liberación de éste desde la materia orgánica durante la diagénesis y su conservación en los fluidos de poro de las formaciones sedimentarias, alcanzando concentraciones entre 10-144 ppm (Martin et al., 1993; Moran et al., 1995). En contraste con el sistema marino, la presencia de altas concentraciones de yodo en ambientes corticales continentales es poco frecuente, alcanzando una concentración promedio de 119 ppb. La baja concentración de yodo en la corteza continental se debe a diferencias en el comportamiento geoquímico respecto de otros halógenos: debido a su gran radio iónico (2.16 \AA), el yodo es raramente incorporado a fases minerales, y se mantiene en fase acuosa por mayor tiempo que otros halógenos como el cloro o el bromo (Snyder y Fehn, 2002; Fehn et al., 2007a; Fehn, 2012). El yodo ocurre en la naturaleza, principalmente en dos estados de oxidación, como yoduro (I^- , valencia -1) el cual predomina en ambientes reducidos como acuíferos profundos, y como yodato (IO_3^- , valencia +5) el cual está presente en condiciones oxidantes y por lo tanto es la forma más común en el océano.

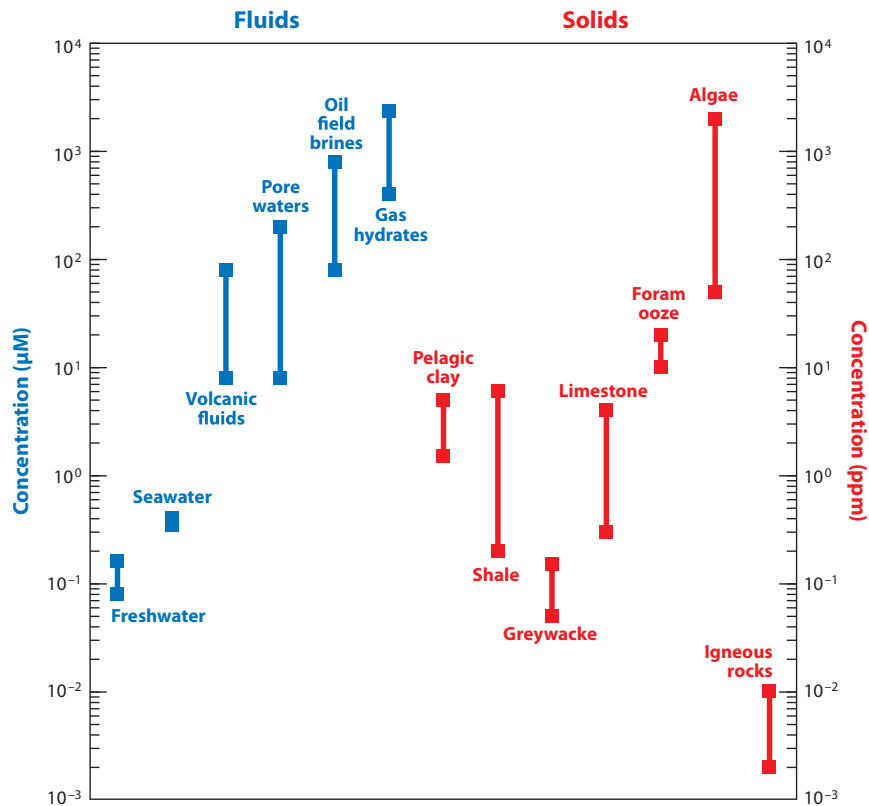


Figura 3.2: Rangos de concentraciones de yodo en medios fluidos y sólidos. (Fehn, 2012).

3.1.1. Características del sistema ^{129}I

El yodo posee dos isótopos de importancia para la geología, el primero es el ^{127}I de carácter estable, y el segundo es el isótopo radiogénico ^{129}I el cual posee una vida media de 15.7 Ma. Existen dos componentes naturales para el ^{129}I : la primera corresponde al ^{129}I cosmogénico, producido en la atmósfera a partir de la interacción de los rayos cósmicos con el xenón (espalación de Xe) y la segunda componente corresponde al ^{129}I fisiogénico, producido en la corteza y derivado de la fisión espontánea del ^{238}U . Ambas componentes contribuyen en una medida similar al inventario de ^{129}I en los océanos (Fabryka-Martin et al., 1985). Debido al largo tiempo de residencia del yodo en el océano, 300 ka según Broecker *y* Peng (1982) y el rápido intercambio que existe entre los océanos, la atmósfera y la biósfera, se puede establecer que la señal isotópica de ^{129}I natural se encuentra en equilibrio en todos los reservorios superficiales, incluyendo sedimentos marinos someros (Moran et al., 1998; Fehn et al., 2007a). La razón $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ entre estos dos isótopos, también se expresa como $^{129}\text{I}/\text{I}$, debido a que la concentración del ^{129}I es muy pequeña, del orden de 10^{-12} a 10^{-15} átomos de yodo 129, sobre el yodo total.

Desde el inicio de la era nuclear, existe una tercera componente de origen antropogénico para el ^{129}I . Éste es liberado principalmente a partir de pruebas superficiales de armas nucleares, plantas de reprocesamiento de ^{235}U , accidentes nucleares como Chernobyl (1986) y Fukushima (2011), y desde reactores nucleares en menores cantidades (Rao *y* Fehn, 1999). Además, debido a la larga vida media del ^{129}I , su patrón de emisión no presenta el peak asociado a los ensayos nucleares, y por lo tanto, la concentración de ^{129}I antropogénico se ha mantenido en el tiempo (Brauer et al., 1982). Las grandes cantidades de ^{129}I liberadas en los últimos años han perturbado la concentración de este isótopo en la atmósfera. De esta manera, la razón $^{129}\text{I}/\text{I}$ pre-antropogénica tiene un valor $R_i = (1500 \pm 150) \times 10^{-15}$ (Fehn et al., 2007a), la cual corresponde al valor de equilibrio para todos los reservorios superficiales y define la edad cero del sistema isotópico. Esta razón variará en la naturaleza, en la medida en que las componentes cosmogénicas y fisiogénicas sean perturbadas. Para los sedimentos marinos enterrados disminuirá en el tiempo; en cambio, si existen formaciones rocosas ricas en U, la razón aumentará (Fig. 3.3, Fehn et al., 2007b). Además, desde el inicio de la era nuclear, estas razones se han elevado notoriamente en los reservorios superficiales, sin embargo,

para fluidos profundos y formaciones antiguas, el valor 1500×10^{-15} es válido como el inicial.

La razón $^{129}\text{I}/\text{I}$ permite calcular la edad de separación del yodo desde el sistema marino, según la siguiente ecuación de desintegración radiactiva:

$$T = \frac{\ln(R_{obs}/R_i)}{(-\lambda_{129})} \quad (3.1)$$

Donde R_{obs} es la razón medida y R_i es la razón inicial ($1500 \times 10^{-15} \text{at} \cdot \text{at}^{-1}$) y λ_{129} es la constante de desintegración radiactiva del ^{129}I ($4,41 \times 10^{-8} \text{yr}^{-1}$). Este cálculo será válido según el contexto geológico, ya que si existen aportes de ^{129}I fisiogénico o antropogénico, la edad obtenida corresponderá a una edad mínima (Fabryka-Martin et al., 1989; Fehn et al., 2007b), lo cual se muestra en la Figura 3.3.

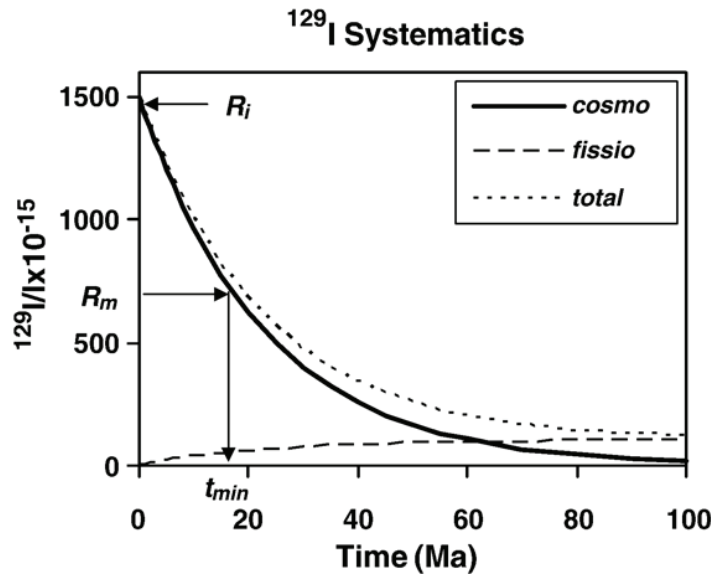


Figura 3.3: Sistemática de las dataciones con ^{129}I . La componente cosmogénica (marina) decrece a partir de la razón inicial $R_i=1500 \times 10^{-15}$. La componente fisiogénica aumentará en el tiempo (Fehn et al., 2007b).

Las contribuciones de ^{129}I fisiogénico dependerán de la concentración de uranio existente en la roca caja, la tasa a la cual se libera el isótopo a los fluidos y el tiempo en que los fluidos han estado en dicho reservorio. Para ello se utiliza la fórmula de contribución fisiogénica según Fabryka-Martin et al. (1989):

$$N_{129} = N_{238}\lambda_{sf}Y_{129}\rho(E/P)\frac{[1 - \exp(-\lambda_{129}t_R)]}{\lambda_{129}} \quad (3.2)$$

El valor N_{129} es el número de átomos de ^{129}I en el fluido, N_{238} es el número de átomos de ^{238}U en la roca caja, λ_{sf} es la constante de desintegración para la fisión espontánea del ^{238}U ($8,5 \times 10^{-17}\text{yr}^{-1}$), Y_{129} es la tasa de producción para la masa 129 (0.0003), ρ es la densidad de la roca, la razón E/P es la probabilidad de escape (E) en la porosidad (P) y toma valores entre 1 y 30, y, finalmente, t_R es el tiempo de residencia del fluido en dicha formación. De esta manera, en la ecuación 3.1 el valor R_{obs} es de la siguiente manera:

$$R_{obs} = (R_i e^{-\lambda_{129}t} N_{127} + N_{129})/N_{127} \quad (3.3)$$

Con N_{127} el número de átomos de ^{127}I .

Junto con obtener edades radiométricas, la razón $^{129}\text{I}/\text{I}$ permitirá caracterizar la fuente de los fluidos en márgenes de subducción, ya sea través de muestras de gases y/o fluidos volcánicos, o fluidos de antearco. Según Fehn et al. (2007a), en un margen activo se tiene que las razones para fluidos volcánicos varían entre $700\text{-}1000 \times 10^{-15}$, y esta razón estará relacionada directamente con la edad del slab, y por lo tanto de la edad del fluido en los sedimentos marinos antes de ser subductados. En el caso de fluidos de antearco, las razones varían entre $100\text{-}300 \times 10^{-15}$, y son independientes de la edad del slab, y dependerán de la edad de formación de material orgánico (Figura 3.4).

En complemento al gráfico anterior (Figura 3.4) se debe agregar que el límite teórico de detección (mediante espectrometría de aceleración de masas AMS) para las razones $^{129}\text{I}/\text{I}$ es de 2×10^{-15} (Lu et al., 2007), sin embargo, el valor más bajo medido alcanza a 20×10^{-15} (Fehn et al., 2007a).

3.1.2. Metodología para la obtención de razones $^{129}\text{I}/\text{I}$

La medición de las razones de $^{129}\text{I}/\text{I}$ se realiza mediante espectrometría de aceleración de masas (AMS), ya que la concentración del isótopo ^{129}I es mucho más baja que los límites de detección de los métodos convencionales de espectrometría de masas (Fehn et al., 1992). En orden de poder llevar a cabo este tipo de análisis tanto en muestras sólidas como acuosas, el

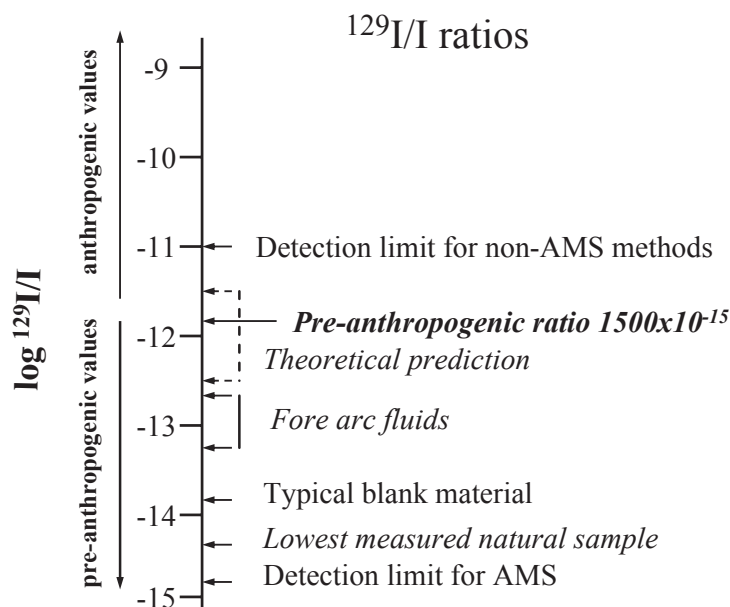


Figura 3.4: Razones $^{129}\text{I}/\text{I}$ en márgenes de subucción (Fehn et al., 2007).

yodo debe ser extraído, purificado y precipitado como yoduro de plata (AgI). A continuación se explicará, brevemente, el proceso de extracción de yodo a partir de muestras sólidas y acuosas, y en el Apéndice B se incluyen los detalles de éste. Las extracciones de yodo de muestras acuosas y sólidas se llevaron a cabo durante una pasantía en el Laboratorio de Geoquímica Marina de Rice University, posteriormente los *targets* de AgI fueron enviados al Laboratorio PRIME en Purdue University para obtener las razones isotópicas $^{129}\text{I}/\text{I}$.

Extracción de yodo desde muestras acuosas

La extracción de yodo a partir de muestras acuosas sigue los procedimientos establecidos por Fehn et al. (1992). Previo a la extracción, se debe medir la concentración de yodo, según ICP-OES o ICP-MS, de la muestras, para así estimar el volumen necesario de muestra para obtener, al menos, 1 mg de yodo. En general, para muestras con concentraciones de yodo menores a 5 ppm o en el caso de que no exista suficiente volumen, se deben agregar entre 1-2 mL de solución de 'Israel Carrier' para aumentar el rendimiento de la extracción (detalles en Apéndice B).

El yodo generalmente se presenta como yoduro (I^-) en el agua en la mayoría de los

ambientes, aunque también se puede encontrar como yodato (IO_3^-), como en el agua de mar. El procedimiento de extracción requiere la oxidación gradual de I^- utilizando peróxido de hidrógeno purificado (H_2O_2), o en caso contrario, la reducción de IO_3^- agregando una solución de hidrocloreto de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), para finalmente formar yodo molecular (I_2), el cual es disuelto inmediatamente en un compuesto orgánico como el tetracloreto de carbono (CCl_4). Luego el yodo se extrae nuevamente desde el CCl_4 utilizando una solución de bisulfito de sodio y ácido sulfúrico. Posteriormente se agrega la solución de NaCl y de AgNO_3 para precipitar tanto yoduro de plata como cloruro de plata. Finalmente se limpia el AgCl con hidróxido de amonio y agua purificada de $18.2\text{M}\Omega$, para posteriormente secar, exclusivamente, el precipitado de AgI .

Extracción de I desde muestras sólidas

Para el tratamiento de muestras sólidas, como rocas, suelos y yodatos es necesario obtener el yodo en solución, ya sea como I^- o como IO_3^- . En el caso de las muestras de nitratos y suelos se deben añadir 100 mL de agua desionizada ($18\text{M}\Omega$) junto con 30-50 mg de muestra pulverizada. Para las muestras de rocas sedimentarias pelágicas, además se deben agregar 10 mL de hipoclorito de sodio (NaClO). Posterior a esto, se determina la concentración de yodo en solución mediante ICP-OES o ICP-MS, y se sigue el tratamiento de muestras acuosas según Fehn et al. (1992) descrito anteriormente.

3.2. Isótopos estables de cromo $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$

El cromo es un elemento extraordinariamente compatible en el manto terrestre y se encuentra en concentraciones mucho mayores en rocas máficas que en rocas félsicas (Faure, 1991). En rocas ultramáficas el cromo alcanza concentraciones por sobre los 1000 ppm, un valor muy alto comparado con otras rocas ígneas. En basaltos andinos el cromo alcanza los 344 ppm (Kelemen et al., 2004), en rocas félsicas menos de 30 ppm y en rocas sedimentarias marinas como lutitas, 120 ppm (GERM, 2005). El cromo por ser uno de los metales de transición, posee diversos estados de oxidación (Cr^{3+} , Cr^{4+} , Cr^{5+} y Cr^{6+}), pero sólo son estables en la naturaleza el Cr(VI) y Cr(III) . El Cr(VI) predomina en condiciones oxidantes y es altamente soluble y móvil, y forma los aniones CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. El Cr(VI) es

reducido a Cr(III), y en este estado se incorpora a los minerales y rocas, además es insoluble y adsorbido fácilmente por superficies sólidas (Ellis et al., 2002).

Gracias al avance en los métodos de espectrometría de masas en los últimos 10 años y al conocimiento sobre las abundancias isotópicas, ha sido posible determinar el fraccionamiento dependiente de la masa en una gran variedad de elementos relacionado a procesos cinéticos y de equilibrio (Zhu et al., 2002, y referencias en éste). En los metales de transición las reacciones de oxidación-reducción son uno de los factores más importantes que controlarán el fraccionamiento de éstos. En el caso del cromo, éste es fraccionado durante la reducción de Cr(VI) a Cr(III) (Ellis et al., 2002).

3.2.1. Características de los isótopos de cromo

El cromo posee cuatro isótopos, ^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr y ^{54}Cr , todos de carácter estable. Sus abundancias se muestran en la Tabla 3.1:

<i>Isótopo</i>	<i>Abundancia</i>
^{50}Cr	4.35 %
^{52}Cr	83.8 %
^{53}Cr	9.50 %
^{54}Cr	2.37 %

Tabla 3.1: Abundancias isotópicas del Cr (Rotaru et al., 1992.)

A partir de los experimentos realizados por Ellis et al. (2002), se determinó que el cromo es fraccionado isotópicamente durante la reducción de Cr(VI) a Cr(III), enriqueciendo a los productos en isótopos livianos y a los reactantes en isótopos pesados. Este fraccionamiento es consecuencia de la ruptura preferencial de los enlaces Cr-O en los oxianiones (CrO_4^{2-} , HCrO_4^{1-}) compuestos por isótopos livianos (Ellis et al., 2002; Schauble et al., 2004). De esta manera, utilizando los dos isótopos número 52 y 53 de cromo, los más abundantes y que no presentan isóbaros, y el estándar certificado NIST SRM 979 (Ball y Basset, 2000; Ellis et al., 2002) se define la razón:

$$\delta^{53/52}\text{Cr}_{\text{SRM979}} = \left[\frac{^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}_{\text{sample}}}{^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}_{\text{SRM979}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (3.4)$$

Tanto Ellis et al. (2002) y Schoenberg et al. (2008) determinaron un fraccionamiento de +3.4‰ en el valor $\delta^{53/52}\text{Cr}$, el cual se ajusta a un fraccionamiento Rayleigh con un $\alpha=0.9966\%$, lo cual se observa en la Figura 3.5.

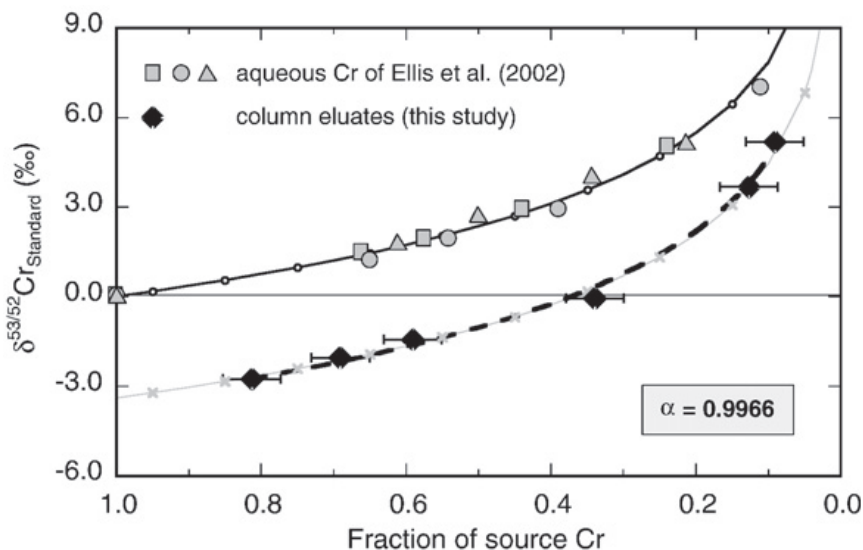


Figura 3.5: Fraccionamiento de los isótopos de cromo. Valores $\delta^{53/52}\text{Cr}$ del Cr(VI) disuelto (residual) versus la fracción de Cr(VI) restante, Símbolos grises Ellis et al. (2002) y símbolos negros Schoenberg et al. (2008).

Según los experimentos de Zink et al. (2010), el fraccionamiento del cromo durante su oxidación de Cr(III) a Cr(VI) es muy reducido, y por lo tanto, no sigue un modelo de fraccionamiento unidireccional y tampoco existe un intercambio isotópico significativo entre Cr(VI) y Cr(III) disueltos, a diferencia de lo que ocurre con isótopos de Fe. De esta manera, los isótopos estables de cromo constituyen un buen trazador para procesos que involucren la reducción de Cr(VI) en aguas subterráneas.

Para estudiar procesos naturales (no antropogénicos) del cromo, es necesario tener en cuenta la composición isotópica de los reservorios terrestres, para poder interpretar las diferencias composicionales en diversos reservorios a partir de rocas fuente de naturaleza ígnea y de composición preferentemente básica. La composición isotópica de $\delta^{53/52}\text{Cr}$ de los reservorios terrestres se muestra en la Figura 3.6 (Schoenberg et al., 2008):

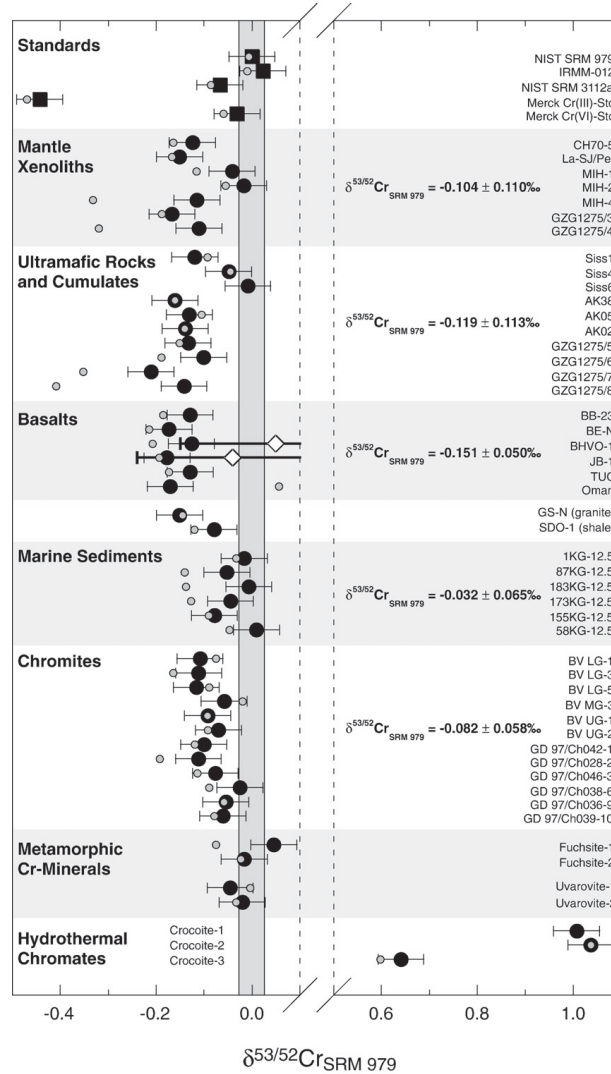


Figura 3.6: Valores $\delta^{53/52}\text{Cr}_{\text{SRM 979}}$ de distintas soluciones estándar, reservorios de la Tierra silicatada, sedimentos marinos y minerales ricos en Cr (Schoenberg et al., 2008).

3.2.2. Metodología para la obtención de $\delta^{53/52}\text{Cr}$

En planetas terrestres, es de esperar que los diferentes materiales que los forman posean pequeñas diferencias entre sus composiciones isotópicas, las que permitirán identificar procesos químicos relacionados a sus minerales o componentes de cromo. Debido a que las variaciones son mínimas para la mayoría de los reservorios terrestres (Figura 3.6), es fundamental la extracción de cromo desde la matriz de la muestra para obtener mediciones exitosas ya sea a través de espectrometría de masas por ionización termal (TIMS) o espectrometría de masas por plasma inductivamente acoplado con multicolector (MC-ICP-MS) (Ball y Bassett, 2000). A continuación se explicará brevemente el proceso de extracción de cromo y la obtención de $\delta^{53/52}\text{Cr}$, mientras que en el Apéndice C se incluyen los detalles de dichos procedimientos,

los cuales se llevaron a cabo en el Laboratorio de Geoquímica del Instituto de Ciencias de la Tierra, Eberhard Karls Universität Tübingen durante dos pasantías en Julio y Noviembre de 2012.

Extracción de Cromo

El procedimiento de extracción de cromo, consiste en cuatro pasos principales: (1) la digestión de las muestras, (2) adición de la solución doble-spike 50-54, (3) extracción líquido-líquido de Fe, Ti y V, y (4) extracción de Cr mediante cromatografía de intercambio de aniones. Al finalizar los cuatro pasos nombrados, se obtienen cerca de 5 μg de concentrado de Cr(III). Este procedimiento está adaptado de aquellos establecidos por diversos autores (e.g. Ball y Basset, 2000; Ellis et al., 2001; Frei y Rosing, 2005; Schoenberg et al., 2008).

1. **Digestión:** La digestión de las muestras depende de la matriz de éstas. En el caso de nitratos se utiliza sólo agua desionizada de 18M Ω para su disolución, pues el cromo en éstos se encuentra como Cr(VI) en los diferentes minerales de cromato, posteriormente las muestras son centrifugadas para remover sedimentos. Para muestras de rocas silicatadas, la digestión se lleva a cabo mediante una mezcla 1:1 de HF y HNO₃, y luego son disueltas en HCl, en el caso de existir material orgánico, éstas también deben ser centrifugadas.
2. **Solución doble spike:** Para las mediciones de isótopos de cromo se utiliza una solución de doble spike con cantidades conocidas de ⁵⁰Cr y ⁵⁴Cr con el fin de corregir tanto el fraccionamiento artificial de cromo que pueda ocurrir durante todo el proceso de extracción química y el sesgo instrumental, ya sea producido por TIMS o ICP-MS, durante los análisis. De esta manera, se añaden cerca de 100 mg de la solución doble spike (23 ppm Cr) a cada muestra, posterior a su proceso de digestión.
3. **Extracción líquido-líquido:** La extracción líquido-líquido permite la remoción de isóbaros que puedan interferir con las mediciones. A pesar de que no existen isóbaros para ⁵²Cr y ⁵³Cr, es necesario remover los componentes de ⁵⁰V, ⁵⁰Ti y ⁵⁴Fe. Para ello se utiliza una solución de kerosene y Cyanex®923 (Cytec Industries Inc.) que permite la separación exitosa de Ti, Fe y V (Remya y Reddy, 2004).

4. **Cromatografía de intercambio de aniones:** Para la separación de cromo, se utiliza la propiedad de que éste en su estado Cr(VI) se encuentra como oxianión para aislarlo de otros cationes. De esta manera, se realiza su separación mediante columnas cromatográficas con la resina de intercambio de aniones Dowex®AG1X8. Previamente se debe proceder a la oxidación completa de la muestra utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, y luego se disponen las muestras en las columnas, y tras repetidos procesos de elución, son retirados los cationes. Finalmente se procede a reducir el cromo que se encuentra en la resina con una mezcla de HNO_3 y H_2O_2 , y luego es eluido con agua desionizada $18\text{M}\Omega$ y capturado para ser precipitado y guardado hasta su análisis.

Capítulo 4

Presentación e interpretación de resultados

4.1. Concentraciones de I, Br y Cl

En la Tabla A.1 del Apéndice A se presentan las concentraciones de halógenos cloro (Cl), bromo (Br) y yodo (I) obtenidas para muestras de distintos niveles de nitratos en los distritos de Aguas Blancas y Baquedano (Yacimiento Aguas Blancas y ex-Oficina Cerrillos, respectivamente). Las concentraciones de bromo y yodo se obtuvieron vía espectrometría de masas, utilizando un ICP-MS cuadrupolo (Agilent 7500) del Departamento de Química de Gakushuin University, Japón. Para las concentraciones de cloro se realizaron análisis de cromatografía iónica (cromatógrafo iónico Metrohm 861) en el Laboratorio de Geoquímica de la Universidad de Chile.

	I	Cl	Br	I/Cl	I/Br	Br/Cl
	[ppm]	[ppm]	[ppm]			
Promedio	637.2	98674	59.81	0.0135	2332	1.41E-03
SD	968.5	83715	264.7	0.0150	3671	3.04E-03
Mínimo	4.387	2519	0.070	0.0000	1.888	1.17E-06
Máximo	3979	286792	1184	0.0495	12089	1.36E-02

Tabla 4.1: Promedios, desviaciones estándar, máximos y mínimos de concentración para I, Br y Cl, y razones I/Cl, I/Br y Br/Cl.

En resumen en la Tabla 4.1 se muestran los promedios, desviaciones estándar, valores

máximos y mínimos de concentración para cada elemento, y de las razones I/Cl, I/Br y Br/Cl de todas las muestras analizadas.

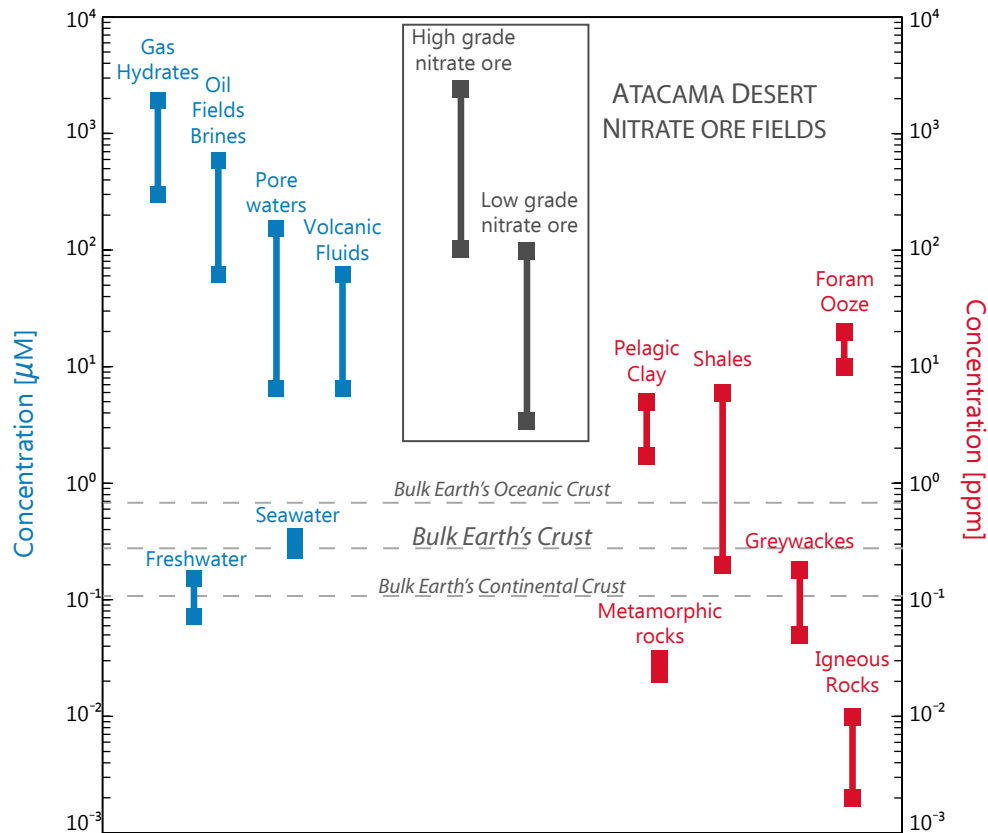


Figura 4.1: Rango de concentraciones de yodo en nitratos (High grade nitrate ore y Low grade nitrate ore) comparado con otros reservorios terrestres (modificado de Fehn, 2012).

Las concentraciones de yodo obtenidas para las muestras de nitratos durante este trabajo, permiten clasificar las muestras en dos tipos: caliche de alta ley o pureza (High grade nitrate ore) y caliche de baja ley (Low grade nitrate ore) (Figura 4.1). El caliche de alta ley corresponde a las muestras con concentraciones de yodo superiores a 100 ppm y un contenido detrítico menor al 30%. Las muestras de caliche de baja ley, poseen mayor contenido detrítico (mayor al 30%) y la concentración de yodo en éstas es menor a los 100 ppm. De esta manera, de las 20 muestras analizadas, 14 corresponden a nitratos de alta ley (con 6 muestras sobre los 500 ppm) y 6 a caliche de baja ley. La Figura 4.1 muestra las concentraciones obtenidas para los dos tipos de muestras de nitratos, comparadas con el resto de los reservorios terrestres (fluidos en azul y sólidos en rojo). De esta manera, los depósitos de nitratos del Desierto de Atacama están enriquecidos en yodo en 1 a 2 órdenes de magnitud,

respecto a la composición de la corteza continental. Las concentraciones mayores de yodo en estos depósitos (caliche de alta ley) sólo son comparables a concentraciones de yodo medidas en fluidos asociados a depósitos de hidratos de metano y salmueras en depósitos petrolíferos y de gas. Las concentraciones más bajas (caliche de baja ley), son comparables con lutitas marinas y lodo de foraminíferos, todos reservorios ricos en contenido orgánico.

A continuación se presentan los gráficos de correlación entre pares de halógenos, I/Br e I/Cl (Figura 4.2). A partir de éstos se puede concluir que no existe correlación entre las concentraciones de halógenos. Tampoco es posible identificar y/o caracterizar grupos representativos para la razón I/Br, y sólo se escapa una muestra con una alta concentración de Br (1189 ppm), correspondiente a la muestra M8-B del Distrito de Baquedano, y a la concentración de yodo más alta. El resto de las muestras tienen una concentración de Br baja, entre los 0.1 a 5 ppm. En el caso de la razón I/Cl, es posible identificar dos grupos, siendo algunas muestras de Aguas Blancas las con menor contenido de Cl (inferior a 10000 ppm), y las de Baquedano, se agrupan sobre los 10000 ppm. Sin embargo, no es posible hablar de algún tipo de zonación distrital, ya que no todas las muestras fueron analizadas para concentraciones de cloro, y es de esperar, dichos grupos (alto y bajo Cl) no sean distinguibles entre sí.

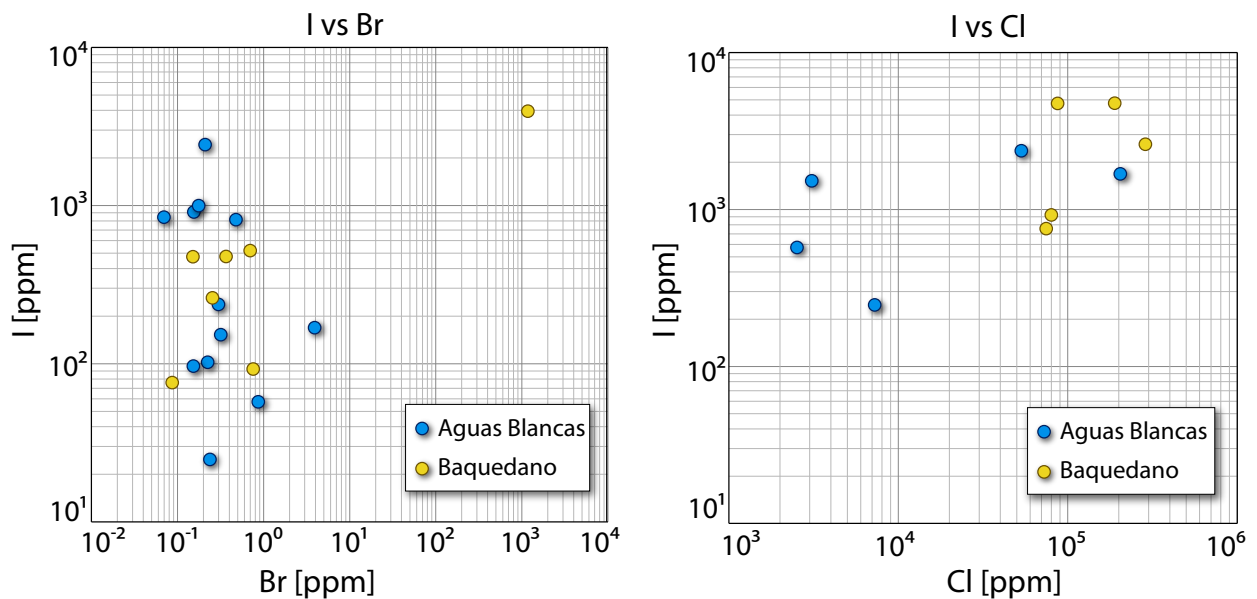


Figura 4.2: Razones entre concentraciones de halógenos, valores en ppm.

Aguas Blancas

En la Tabla 4.2 se resumen los promedios, desviaciones estándar, valores máximos y mínimos de concentración para I, Br y Cl, para muestras del yacimiento Aguas Blancas.

Distrito	I	Cl	Br	I/Cl	I/Br	Br/Cl
Aguas Blancas	[ppm]	[ppm]	[ppm]			
Promedio	571.7	54001	0.596	0.016	3288	1.02E-04
SD	699.7	59110	1.076	0.015	4484	1.00E-04
Mínimo	24.70	2519	0.070	0.001	42.74	5.65E-06
Máximo	2439	203998	3.948	0.049	12089	3.46E-04

Tabla 4.2: Distrito Aguas Blancas: promedios, desviaciones estándar, máximos y mínimos de concentración para I, Br y Cl, y de razones I/Cl, I/Br y Br/Cl.

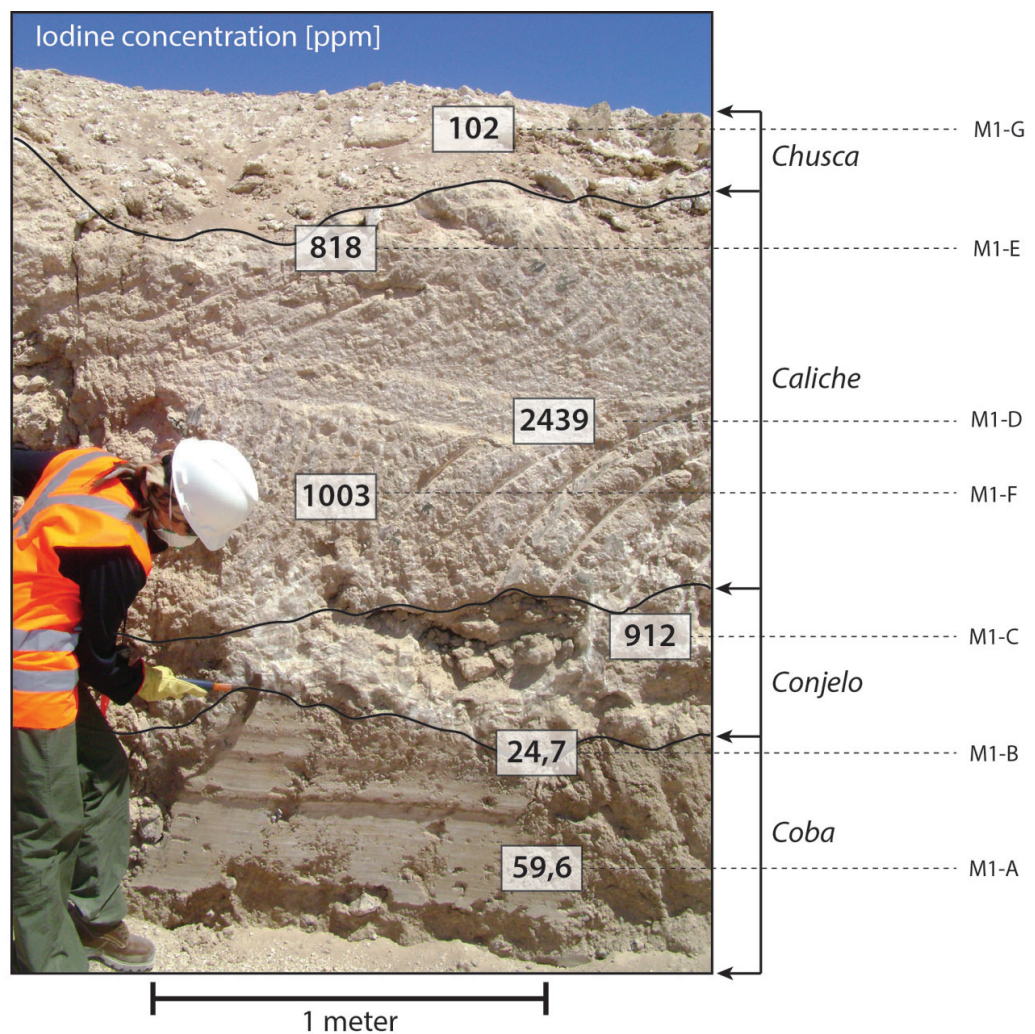


Figura 4.3: Concentraciones de yodo en sección de nitratos de tipo aluvial, yacimiento Aguas Blancas.

En la Figura 4.3, se caracteriza una sección de nitrato de tipo aluvial (Ericksen, 1981) en un banco activo de explotación de yodo en la mina Aguas Blancas, y las concentraciones obtenidas para cada capa o nivel. Se observa que la concentración de yodo aumenta desde el techo de la columna (102 ppm) hacia su base, coincidiendo el manto de caliche puro (menor contenido detrítico) con la mayor concentración de yodo (2439 ppm), y bajo este nivel, las concentraciones caen bajos los 100 ppm.

Baquedano

Las concentraciones promedio de halógenos y desviaciones estándar, mínimas y máximas para la ex-Oficina Cerrillos, se muestran en la Tabla 4.3, y se destaca la concentración más alta de yodo medida durante éste estudio, la muestra M8-B con 3979 ppm de yodo (A.1). También el promedio de las concentraciones es mayor al del distrito Aguas Blancas, sin embargo, existe un efecto 'pepita' producido por la muestra M8-B.

Distrito	I	Cl	Br	I/Cl	I/Br	Br/Cl
Baquedano	[ppm]	[ppm]	[ppm]			
Promedio	735.5	143348	148.6	0.011	898.7	2.73E-03
SD	1326	102200	418.5	0.016	1029	4.81E-03
Mínimo	4.387	74483	0.087	0.000	1.888	1.17E-06
Máximo	3979	286792	1184	0.046	3137	1.36E-02

Tabla 4.3: Distrito Baquedano, ex-Oficina Cerrillos: promedios, desviaciones estándar, máximos y mínimos de concentración para I, Br y Cl, y de razones I/Cl, I/Br y Br/Cl.

La Figura 4.4 muestra un sector donde aflora caliche de tipo aluvial, sin embargo, no se distinguen claramente los niveles caracterizados por Ericksen (1981). El techo corresponde al nivel de chusca, con sedimentos mal consolidados, bajo éste se encuentra una estructura de veta subvertical rellena principalmente con halita. A ambos lados de ésta se reconocen un pequeño afloramiento de lutitas y niveles subhorizontales de caliche y coba. La concentración más alta de yodo, alcanza los 519 ppm y se encuentra en el nivel de caliche. En la base de la veta, la concentración de yodo es mucho más baja, no superando los 100 ppm.

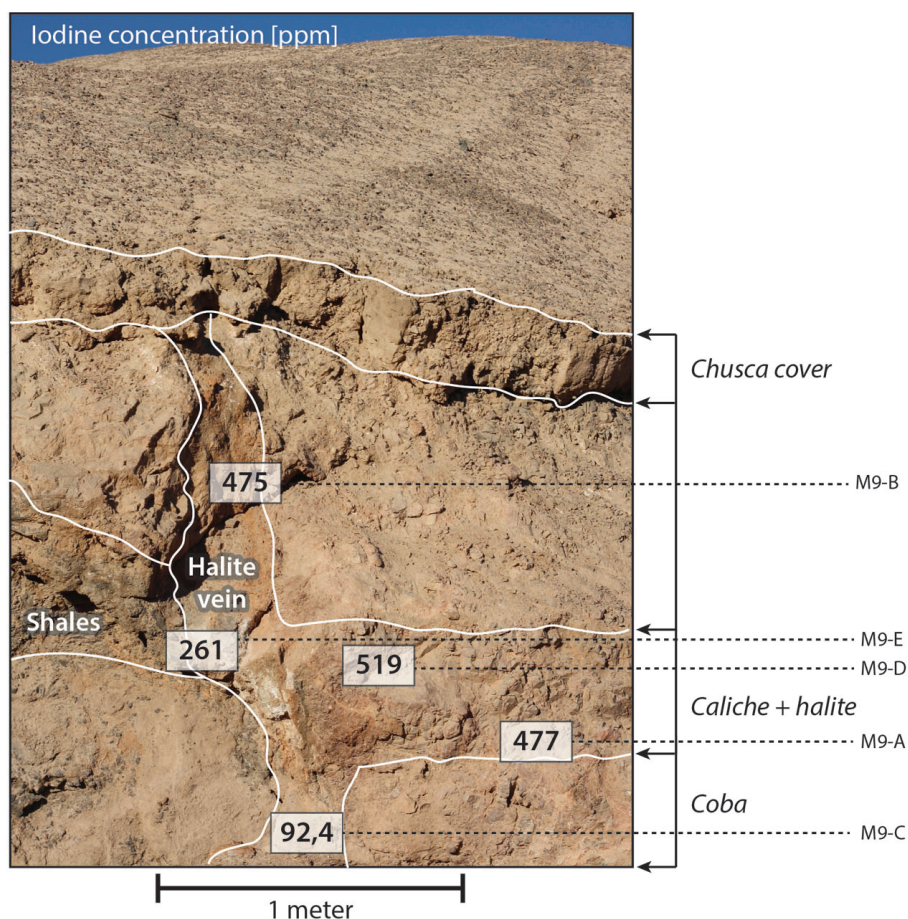


Figura 4.4: Concentraciones de yodo en afloramiento de nitratos de tipo aluvial, ex-Oficina Cerrillos.

4.2. Razones $^{129}\text{I}/\text{I}$

En la Tabla A.2 (Apéndice A) se presentan las razones $^{129}\text{I}/\text{I}$ (equivalentes a $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$), su error, y el número de átomos de ^{129}I , medidos en los depósitos de nitratos del Desierto de Atacama (distritos Aguas Blancas y Baquedano). Las razones $^{129}\text{I}/\text{I}$ se obtuvieron mediante el espectrómetro de aceleración de masas del Laboratorio PRIME (Purdue Rare Isotope Measurement Laboratory), de Purdue University, E.E.U.U. Los resultados se muestran a continuación en comparación con las razones isotópicas para otros reservorios terrestres y diagramas de mezcla.

A modo de resumen en la Tabla 4.4 se muestra el promedio y los valores mínimos y máximos obtenidos para las razones $^{129}\text{I}/\text{I}$ el número de átomos de yodo 129. Se observa que las muestras poseen todas valores pre-antropogénicos, con un promedio de $483.2 [10^{-15} \text{ at} \cdot \text{at}^{-1}]$ y se encuentran entre los 148.9 y 1580 $[10^{-15} \text{ at} \cdot \text{at}^{-1}]$.

Sample	$^{129}\text{I}/\text{I}$ [10^{-15} at · at $^{-1}$]	Error [10^{-15}]	^{129}I [10^{12} atom/kg]
Promedio	483.2	107.9	0.00114
SD	452.8	105.7	0.00143
Mínimo	148.9	9.500	0.00015
Máximo	1580	370.8	0.00614
Media Geométrica	351.3	18.16	0.00065

Tabla 4.4: Promedios, desviaciones estándar, máximos, mínimos y media geométrica de razones isotópicas $^{129}\text{I}/\text{I}$ y número de átomos de ^{129}I .

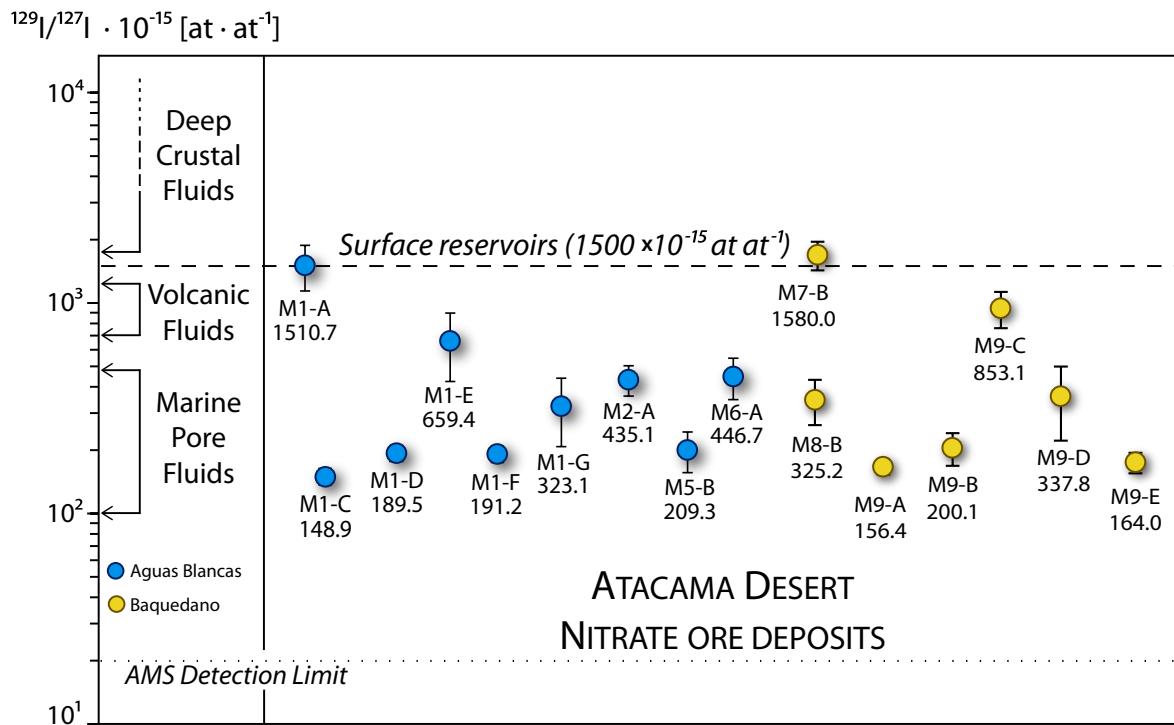


Figura 4.5: Razones $^{129}\text{I}/\text{I}$ para nitratos del Desierto de Atacama, rangos a partir de Fehn et al. (2007).

A pesar de que la mayoría de las razones $^{129}\text{I}/\text{I}$ son menores al valor pre-antropogénico de 1500×10^{-15} (Figura 4.5), existen dos muestras que poseen razones de $^{129}\text{I}/\text{I}$ iguales a éste (dentro del error analítico). También es posible observar que existe una dispersión en la composición isotópica de los nitratos, tanto en los de Aguas Blancas como en los de Baquedano, y en ambos sets de muestras los valores varían desde $\sim 150 \times 10^{-15}$ hasta el valor de los reservorios superficiales (Figura 4.5). Pese a lo anterior, es posible detectar una ausencia de razones entre los 800 y 1500×10^{-15} . De esta manera, las dos muestras que poseen el valor de 1500×10^{-15} se encuentran aisladas de la tendencia general. De esta manera para

observar la dispersión que existe en la razón isotópica de yodo, se analizará su distribución en las columnas realizadas.

Distribución de razones $^{129}\text{I}/\text{I}$

La distribución estratigráfica de las razones tanto en Aguas Blancas como en Baquedano se muestra en la Figura 4.6.

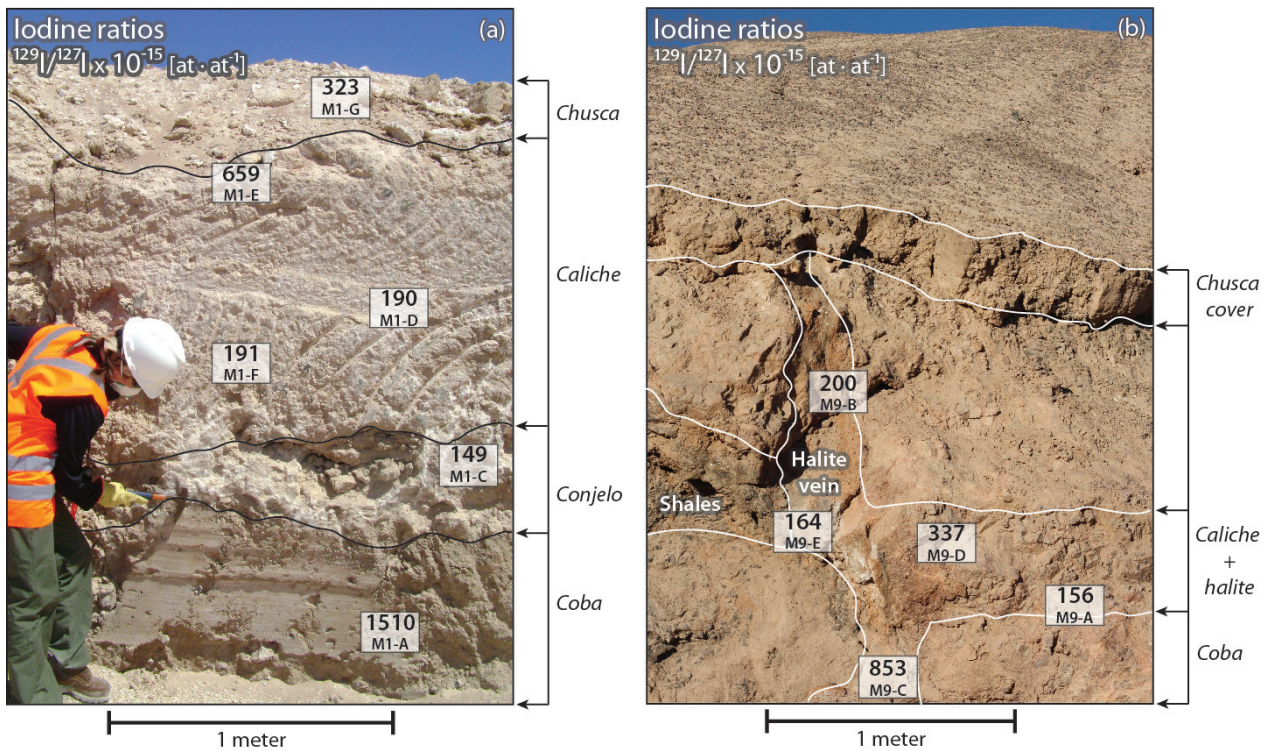


Figura 4.6: Distribución de razones isotópicas $^{129}\text{I}/\text{I}$ en los perfiles levantados en los sectores de Aguas Blancas(a) y Cerrillos(b).

En la columna realizada en Aguas Blancas (Fig. 4.6 (a)), se observa que las razones más bajas, entre 149 a 191×10^{-15} , se concentran en las capas más cementadas, es decir, en las capas de caliche y conjelo, además éstas coinciden con las mayores concentraciones de yodo (Fig. 4.3). Hacia el techo de la columna las razones son levemente más altas y alcanzan un valor máximo de 659×10^{-15} en la base del nivel no consolidado de chusca. En la base existe la razón más alta de la columna y de este distrito, y corresponde a la muestra M1-A, la cual presenta, también la concentración de yodo más baja.

En el perfil de Baquedano (Figura 4.6 (b)), a pesar de que los niveles estratigráficos de

los nitratos no se reconocen completamente, es posible apreciar una zonación similar a la que existe en Aguas Blancas. Es así, como las razones $^{129}\text{I}/\text{I}$ más bajas se encuentran en las zonas de mayor mineralización como la capa de caliche y halita, sin embargo, éstas razones bajas no coinciden con las leyes de yodo más altas (Figura 4.4). Otra similitud con Aguas Blancas, es que hacia la razón isotópica más alta, 853×10^{-15} , está en la base. De esta manera, observando ambos perfiles, es posible extraer que, tanto las razones isotópicas de $^{129}\text{I}/\text{I}$ como la concentración de yodo, se distribuyen siguiendo una zonación de carácter estratigráfico.

4.3. Isótopos estables de cromo

Las muestras de nitratos y rocas ígneas y sedimentarias andinas fueron analizadas para isótopos estables y concentraciones de cromo en el Laboratorio de Geoquímica del Instituto de Ciencias de la Tierra, Universität Tübingen, Alemania, utilizando un espectrómetro de masas multicolector de plasma inductivamente acoplado (MC-ICP-MS), modelo Neptune Plus y un espectrómetro de masas de ionización termal, modelo Finnigan MAT262.

4.3.1. Resultados de $\delta^{53/52}\text{Cr}$

Los resultados de $\delta^{53/52}\text{Cr}_{SRM979}$ y concentraciones de cromo se presentan en las Tablas A.3 y A.4 para nitratos y rocas sedimentarias, respectivamente (Apéndice A). Los resultados que no cumplieron con criterios de calidad se muestran en la Tabla A.5. El primer criterio se definió a partir del módulo de la diferencia entre el valor medido intrumentalmente $\delta^{53/52}\text{Cr}_{obs}$ y el valor corregido para las interferencias isobáricas (^{50}Ti , ^{50}V , ^{54}Fe) $\delta^{53/52}\text{Cr}_{correc}$, de manera que cumplan con la Ecuación 4.1. Junto con este parámetro, también se rechazaron las muestras cuya intensidad de señal para el isótopo ^{52}Cr fuera menor a 0.2 volts (Tablas A.6 y A.7) y con un valor Q52 (que indica la proporción entre spike y muestra) menor a 0.2. En la sección 4.3.3 se analizarán estos casos.

$$\Omega_{53/52} = |\delta^{53/52}\text{Cr}_{obs} - \delta^{53/52}\text{Cr}_{correc}| < 0,3 \quad (4.1)$$

El valor promedio, mínimo y máximo, junto con la desviación estándar, para $\delta^{53/52}\text{Cr}_{SRM979}$ y concentraciones de cromo se presentan en la Tabla 4.5, para las muestras de nitratos que cumplieron los criterios mencionados anteriormente. Las concentraciones de cromo en nitratos

promedian cercano a los 10 ppm, así los nitratos de Atacama poseen bajas concentraciones de cromo, pero su composición isotópica es notablemente más pesada, en promedio +1.100‰ al compararlos con otros reservorios terrestres (GERM, 2005; Schoenberg et al., 2008).

Nitratos	Cr ICP-MS	$\delta^{53/52}\text{Cr}$
Atacama	[ppm]	
Promedio	13.04	1.104
SD	17.32	0.805
Mínimo	1.07	0.050
Máximo	67.44	3.088

Tabla 4.5: Valores promedio, mínimo y máximo de concentraciones de cromo y $\delta^{53/52}\text{Cr}_{SRM979}$ para muestras de nitratos.

A continuación los resultados de $\delta^{53/52}\text{Cr}$ en nitratos se muestran en la Figura 4.7, y son comparados con distintos reservorios terrestres de Schoenberg et al. (2008) y se incluye el promedio de $\delta^{53/52}\text{Cr}$ para rocas sedimentarias e ígneas andinas, analizadas en este estudio (ver Tablas 4.6 y A.4), las que se encuentran dentro del rango -0.192 a -0.078 ‰ y por lo tanto no han experimentado fraccionamiento, y se encuentran dentro de los valores publicados para estos tipos de rocas (Schoenberg et al., 2008).

Muestras	Cr ICP-MS	$\delta^{53/52}\text{Cr}$	Tipo de roca
Andes	[ppm]	SRM 979	
MC-4A	73.37	-0.105	Limolita calcárea
MG-1	109.25	-0.192	Diorita
T16-A	83.85	-0.093	Lutita
T18-A	68.31	-0.078	Granodiorita
T23-A	134.54	-0.111	Siltstone
Promedio	93.87	-0.116	Rocas Andinas

Tabla 4.6: Resultados de concentraciones y $\delta^{53/52}\text{Cr}_{SRM979}$ para rocas ígneas y sedimentarias andinas. Promedio andino.

A pesar de que el alto fraccionamiento de los nitratos está presente en todo el set de muestras (Fig. 4.7), es importante destacar que se observan diferencias regionales entre aquellas correspondientes al distrito de Aguas Blancas y las obtenidas en el distrito Baquedano. Las primeras (puntos azules) poseen menor dispersión y la mayoría se concentra aproximadamente entre los valores +0.700 a +1.100 ‰, desviándose un sólo valor a +0.455‰. Por otra parte, los valores de $\delta^{53/52}\text{Cr}$ para Baquedano (puntos amarillos) poseen un amplio rango de

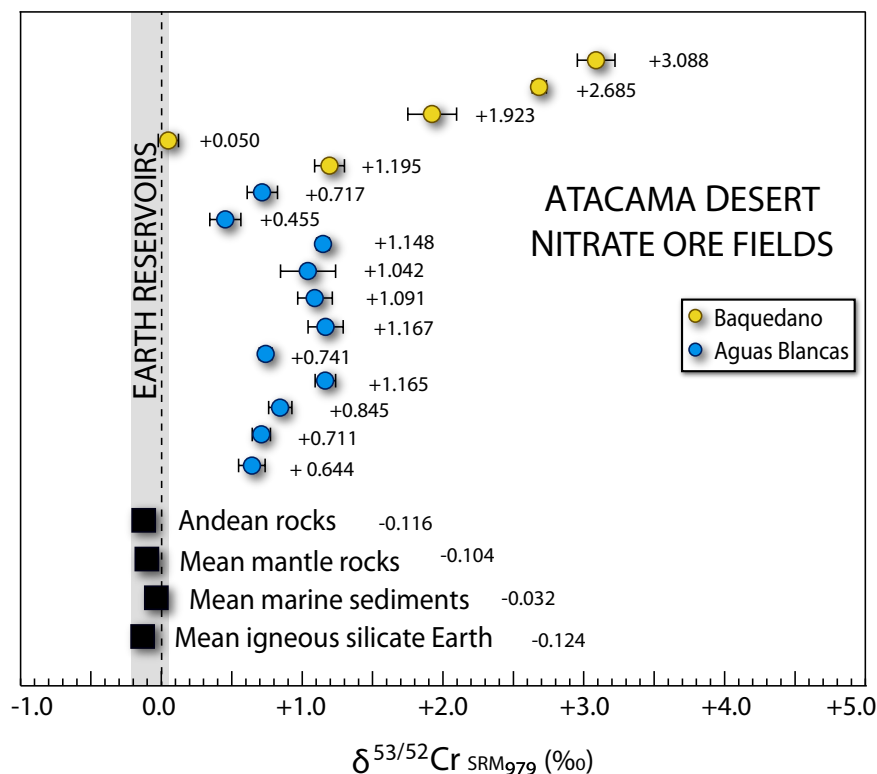


Figura 4.7: $\delta^{53/52}\text{Cr}_{\text{SRM979}}$ en nitratos, reservorios terrestres según Schoenberg et al. (2008).

variabilidad, entre 0.000 y +3.000‰. Estas tendencias diferentes se evidencian al comparar los promedios aritméticos y geométricos, valores mínimos y máximos de $\delta^{53/52}\text{Cr}$ para ambos sets de resultados en la Tabla 4.7.

Distrito	Aguas Blancas	Baquedano
	$\delta^{53/52}\text{Cr}_{\text{SRM979}}$	$\delta^{53/52}\text{Cr}_{\text{SRM979}}$
Promedio	0.884	1.788
Media geométrica	0.849	0.992
Mínimo	0.455	0.050
Máximo	1.167	3.088

Tabla 4.7: Promedios aritméticos y geométricos, mínimos y máximos para $\delta^{53/52}\text{Cr}_{\text{SRM979}}$ en nitratos de los distritos de Aguas Blancas y Baquedano.

Finalmente, se debe agregar que los valores $\delta^{53/52}\text{Cr}$ pesados medidos en los cromatos del Desierto de Atacama sólo son comparables con crocoitas hidrotermales (Schoenberg et al., 2008) y aguas subterráneas naturales del Desierto de Mojave en E.E.U.U. (Izbicki et al., 2008, 2012), relación que se observa en la Figura 4.8. Se descarta comparar la asignatura isotópica de cromo de los nitratos estudiados con la de cherts ricos en hierro y *banded iron formations* (Frei et al., 2009; 2012) por tratarse de un proceso diagenético completamente

distinto al que da origen a los cromatos.

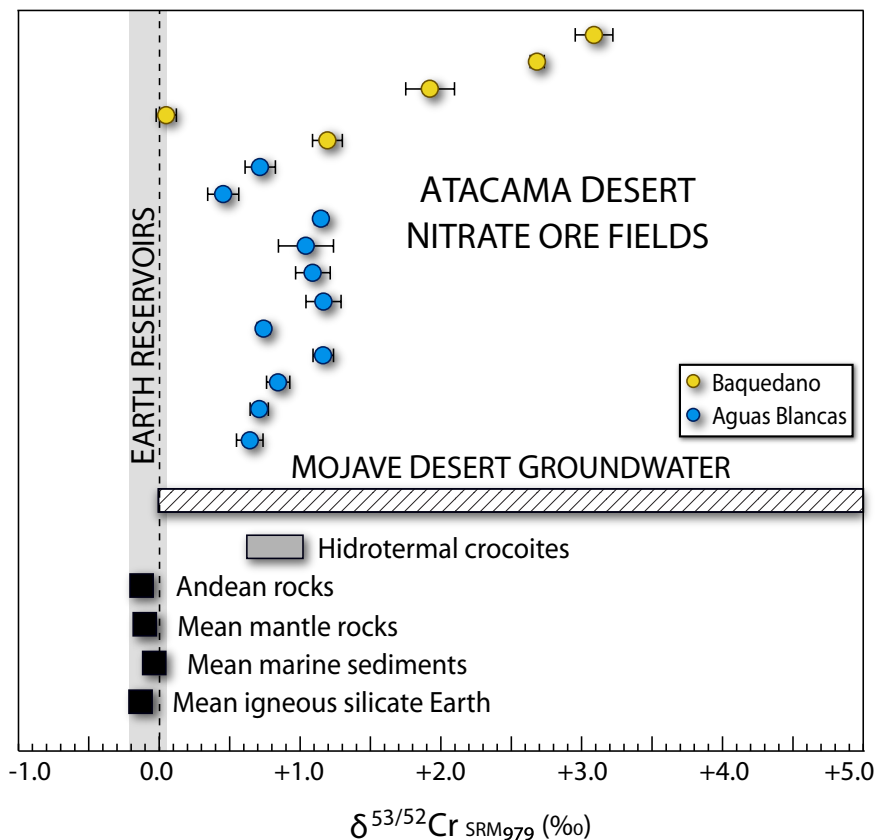


Figura 4.8: $\delta^{53/52}\text{Cr}_{\text{SRM979}}$ en nitratos del Desierto de Atacama, crocoitas y reservorios terrestres (Schoenberg et al., 2008). Se muestran además las aguas subterráneas del Desierto de Mojave (Izbicki et al., 2008, 2012).

4.3.2. Concentraciones de cromo

En el caso de las concentraciones de cromo, también es posible reconocer tendencias distintas para ambos distritos, lo que se observa en el gráfico $\delta^{53/52}\text{Cr}$ versus la concentración de cromo (Figura 4.9), y en la Tabla 4.8. En este caso, las muestras de Baquedano no superan los 10 ppm. Los nitratos de Aguas Blancas presentan una dispersión mayor en sus concentraciones, entre 1 a casi 70 ppm de cromo.

4.3.3. Problemas Analíticos

El análisis de isótopos de cromo presenta, generalmente, problemáticas analíticas relacionadas con la baja concentración de cromo en el material a analizar. En el caso de las

Distrito	Aguas Blancas	Baquedano
	Cr [ppm]	Cr [ppm]
Promedio	15.996	6.069
Media geométrica	7.122	3.830
Mínimo	1.073	1.518
Máximo	67.439	19.208

Tabla 4.8: Promedios aritméticos y geométricos, mínimos y máximos para concentraciones de cromo en nitratos de los distritos de Aguas Blancas y Baquedano.

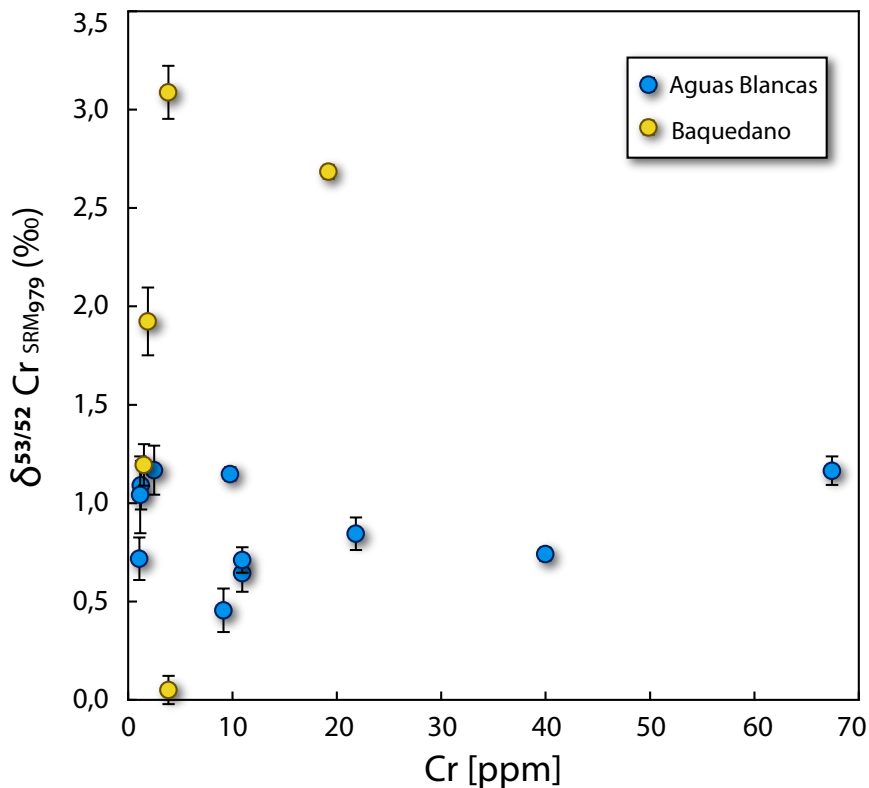


Figura 4.9: $\delta^{53/52}Cr_{SRM979}$ versus concentración de cromo en nitratos del Desierto de Atacama.

muestras de nitratos, de un total de 45 muestras analizadas, 16 fueron descartadas por no cumplir con los criterios de calidad definidos anteriormente. Los problemas de bajas corrientes, mala relación entre la concentración de la muestra y la cantidad de spike $^{50/54}Cr$ añadida (factor Q52) y las grandes correcciones isobáricas son explicados por una sobreestimación de las concentraciones de cromo en los nitratos previo a su medición. El detalle de las muestras descartadas se muestra en las Tabla A.5.

Las concentraciones de cromo fueron analizadas en algunas muestras de nitratos vía fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF) para determinar la cantidad de spike doble

$^{50/54}\text{Cr}$ (concentración $23 \mu\text{g}/\text{mL}$) necesario para cada muestra. Las diferencias entre el valor real, obtenido vía MC-ICP-MS y el medido vía TXRF son significativas, y en algunos casos alcanzan los 2 órdenes de magnitud (Tabla A.8). Se puede verificar que la diferencia no está dada por un factor de dilución en la Figura 4.10 ya que, de ser así los valores deberían satisfacer una recta con una pendiente igual al factor de dilución, sin embargo, no se observa ninguna correlación, siendo probable que exista un efecto de matriz para las muestras de nitrato en la fluorescencia de rayos X de reflexión total.

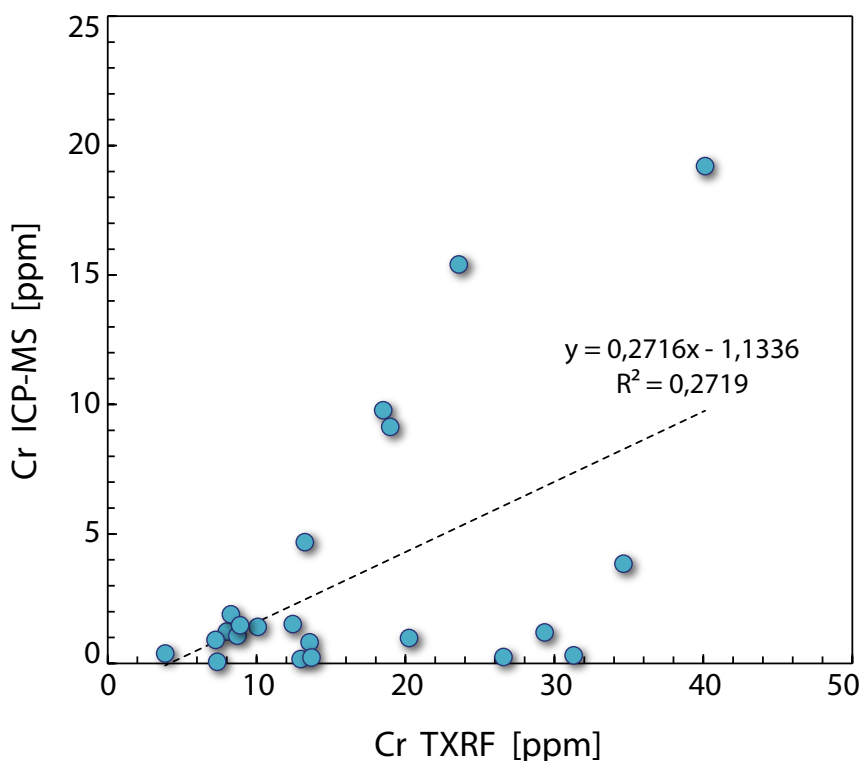


Figura 4.10: Resultados de concentraciones de cromo, MC-IP-MS versus TXRF.

La gran diferencia medida entre ambos métodos puede provocar todos los problemas mencionados anteriormente, producto de sobreestimar la concentración de cromo en la muestra, la que lleva a utilizar menor cantidad soluto para lograr la concentración requerida, por lo que las señales medidas pueden resultar muy bajas, y no suficientes para una medición de calidad. Finalmente, la sobreestimación de la concentración, implica utilizar una mayor cantidad del spike $^{50/54}\text{Cr}$, haciendo que la relación spike-muestra no sea óptima, provocando importantes correcciones en el valor de $\delta^{53/52}\text{Cr}$ relacionadas a las correcciones con respecto a las interferencias isobáricas (^{50}Ti , ^{50}V , ^{54}Fe).

Capítulo 5

Discusiones

5.1. Fuentes de Yodo en el Desierto de Atacama

En ambientes continentales, el yodo puede provenir de diversas fuentes tales como la atmósfera, el océano, sedimentos y formaciones marinas, fluidos de arco volcánico y fluidos profundos (Muramatsu y Wedepohl, 1998; Fehn et al., 2007). A continuación, y a partir de los resultados obtenidos de razones isotópicas $^{129}\text{I}/\text{I}$ en los nitratos se discutirán las posibles fuentes, evaluándolas en el contexto del Desierto de Atacama, y los mecanismos involucrados en el transporte del yodo desde dichas fuentes hasta los depósitos de nitratos.

De acuerdo a los resultados presentados en la Figura 5.1, la mayoría de las razones $^{129}\text{I}/\text{I}$ se encuentran en un estrecho rango entre 100 a 500 [10^{-15} at · at⁻¹], y sólo cuatro muestras de un total de 16, superan dicho rango. Para determinar las fuentes del yodo, es necesario comparar las razones obtenidas con diferentes reservorios representativos del ^{129}I en el Desierto de Atacama, estos reservorios corresponden a: (1) sistema océano-atmósfera, (2) sedimentos marinos, (3) rocas de origen sedimentario marino, (4) fluidos magmáticos y (5) fluidos corticales profundos (Figura 5.2).

La presencia de yodo está dominada por el sistema marino, el yodo que se encuentra en la corteza se concentra principalmente en los sedimentos marinos en márgenes continentales y cuencas marinas de intra o trasarco (Muramatsu y Wedepohl, 1998; Snyder et al., 2010). En el Desierto de Atacama, se encuentran lutitas negras del Jurásico Superior (e.g. Grupo Cara-

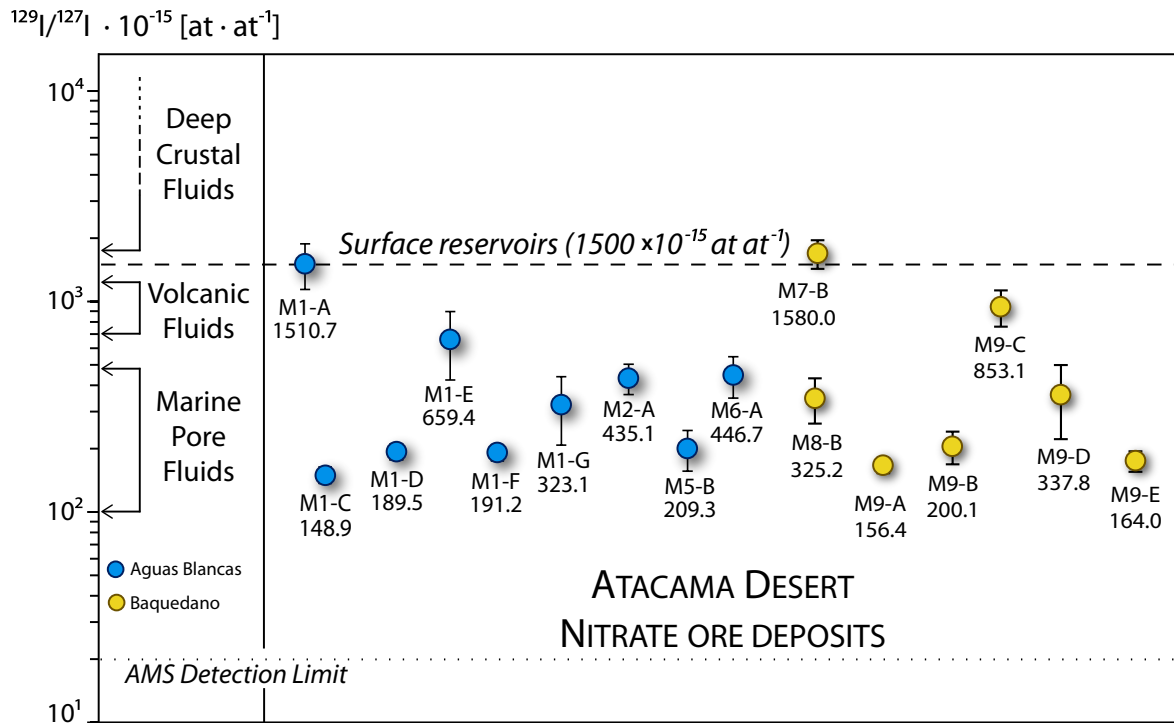


Figura 5.1: Razones $^{129}\text{I}/\text{I}$ para nitratos del Desierto de Atacama, rangos a partir de Fehn et al. (2007).

coles, Formación Sierra del Cobre), las que corresponde a la cuenca de trasarco desarrollada durante el Jurásico Superior, y que actualmente son parte del basamento Paleo-Mesozoico alzado en la Precordillera (Figura 2.2; Ramírez y Gardeweg, 1982; Mpodozis et al., 2005). De acuerdo a Reich et al. (2013) estas rocas constituyen una posible fuente para el yodo presente en los nitratos de Atacama. En términos de razones $^{129}\text{I}/\text{I}$, si se asume que dichas rocas poseen, al momento de su diagénesis, una razón isotópica (290×10^{-15}) y una concentración uranio (9 ppm) similar a la presente actualmente en los sedimentos marinos de la fosa peruana (Fehn et al., 2007b), éstas alcanzarían el equilibrio secular a los 38×10^{-15} , después de 40 Ma (Reich et al., 2013), y por lo tanto serían una fuente con razones isotópicas $^{129}\text{I}/\text{I}$ más bajas, al menos por un orden de magnitud que las presentes en los nitratos.

Debido a la diferencia que existe entre la razón $^{129}\text{I}/\text{I}$ para los nitratos y con el equilibrio secular de las lutitas jurásicas, junto con la dispersión que existe para estos valores en el caso de los nitratos, es necesario considerar fuentes alternativas para el yodo. Las opciones son fluidos corticales profundos y fluidos volcánicos. Los fluidos corticales profundos, asociados a rocas ígneas ricas en uranio y torio, tienen razones isotópicas de yodo superiores a 2000×10^{-15} , debido al mayor aporte de átomos de ^{129}I de origen fisiogénico, producidos por de

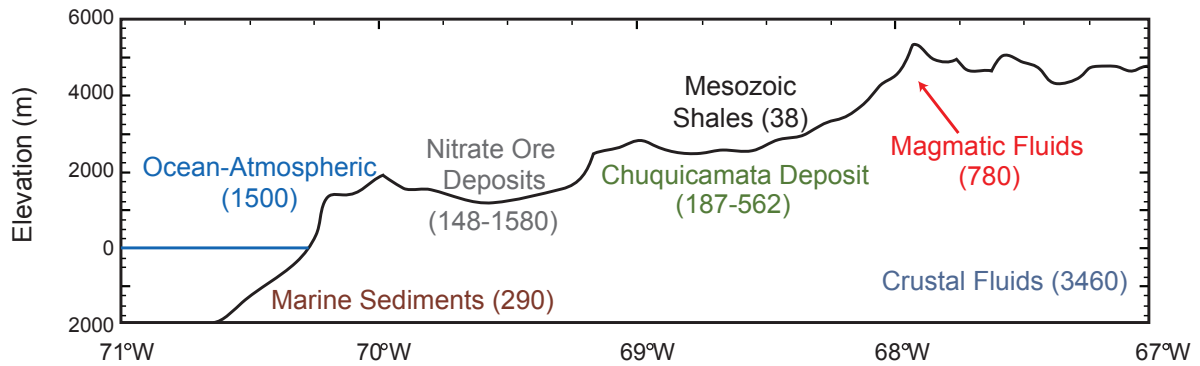


Figura 5.2: Perfil de elevación oeste-este a la latitud de Chuquicamata, mostrando los distintos reservorios de yodo en el Desierto de Atacama y sus correspondientes razones isotópicas $^{129}\text{I}/\text{I}$ (modificado de Reich et al., 2012).

la fisión espontánea de estos elementos (Fehn y Snyder, 2005). De esta manera, estos fluidos profundos superan ampliamente la razón promedio en los nitratos. Junto con lo anterior, los fluidos de arco volcánico también tienen valores elevados para la razón $^{129}\text{I}/\text{I}$ si se contrastan con los nitratos de Atacama. Estos fluidos suelen reflejar la edad de la placa subductante (Fehn et al., 2012) y se encuentran en el rango entre $700\text{-}900 \times 10^{-15}$, (valores más altos indican participación de aguas meteóricas). Sin embargo, a pesar de que ambos tipos de fluidos superan a la razón promedio en los nitratos, debido a los extensos cuerpos intrusivos paleozoicos y paleógenos y a la gran presencia de actividad volcánica y geotermal en los Andes, es probable que éstos sean efectivamente liberados al drenaje superficial y subterráneo de manera que alcancen la Depresión Central, y que, por lo tanto, participen en mayor o menor proporción en la formación de los nitratos.

En relación a lo anterior, las razones isotópicas medidas en los nitratos sugieren que no existe una única fuente de yodo involucrada en la formación de estos depósitos. Se necesita de un aporte principal de yodo 'antiguo', con bajas signaturas isotópicas, cosmogénicas, el cual está presente en las lutitas jurásicas de la Precordillera, y de una componente con razones mayores, como la meteórica, y en menor medida, la contribución fisiogénica y volcánica. Con el objetivo de examinar este escenario, Reich et al. (2013) realizaron un modelamiento geoquímico que involucra la desintegración de yodo cosmogénico, depositado en las cuencas de trasarco del Jurásico Superior, el aporte fisiogénico relacionado al uranio presente en las rocas, y otras fuentes superficiales, como la dilución de dichos fluidos profundos por efecto de aguas meteóricas que infiltran el drenaje subterráneo en los últimos 40 Ma. Este mode-

lamiento, permite reproducir la mayoría de las razones isotópicas presentes en los nitratos, sin embargo, faltan algunas consideraciones para las razones más altas de 853, 1510 y 1580 [10^{-15} at · at⁻¹], y por lo tanto, la componente fisiogénica como la superficial pueden estar subestimadas por Reich et al. (2013).

En base a los razones ¹²⁹I/I obtenidas en este trabajo, es posible descartar una fuente exclusivamente atmosférica para el yodo contenido en los nitratos, como había sido anteriormente propuesto por (Böhlke et al., 1997; Michalski et al., 2004). Proponiéndose un modelo con una componente de yodo “antiguo” (lutitas jurásicas), yodo fisiogénico, de origen “profundo” y el yodo de origen superficial. La componente superficial o atmosférica puede corresponder tanto a lluvias que se mezcla directamente con las aguas de poro de las formaciones marinas en eventos pluviales previos a la hiperaridez, como a aguas que provienen de la alta cordillera y que descargan en la Depresión Central como escorrentía superficial y/o drenaje subterráneo, pasando por la Precordillera, donde se encuentran estas rocas. Para ilustrar el modelo de diversas fuentes de fluidos para el yodo presente en los nitratos, se realizó un modelo de mezcla sencillo.

5.1.1. Líneas de mezcla

Se grafican las razones ¹²⁹I/I versus el inverso de la concentración (Tabla A.2 y Figura 5.3). Es importante mencionar que en este tipo de gráficos, las razones isotópicas más bajas corresponden a las concentraciones más altas y viceversa. En la Figura 5.3, los datos muestran dos tendencias principales, las cuales se definen en base a la elección de tres miembros terminales, A, B y C. Donde el miembro extremo A, representa la razón isotópica más baja y la mayor concentración, indicando un miembro cosmogénico (fluidos de poro en las lutitas), con participación menor de aguas meteóricas; B corresponde la concentración más baja para la razón menor (muestra M1-G); y C es el punto con la razón más elevada y concentración menor (muestra M1-A), indicando el miembro superficial (Tabla 5.1).

Se observa en la Figura 5.3 que las muestras de este estudio satisfacen bien las líneas de mezcla definidas, las que pueden ser interpretadas como dos caminos distintos (Figura 5.3). En el caso de los miembros con las razones más bajas, la trayectoria entre A y B, indica

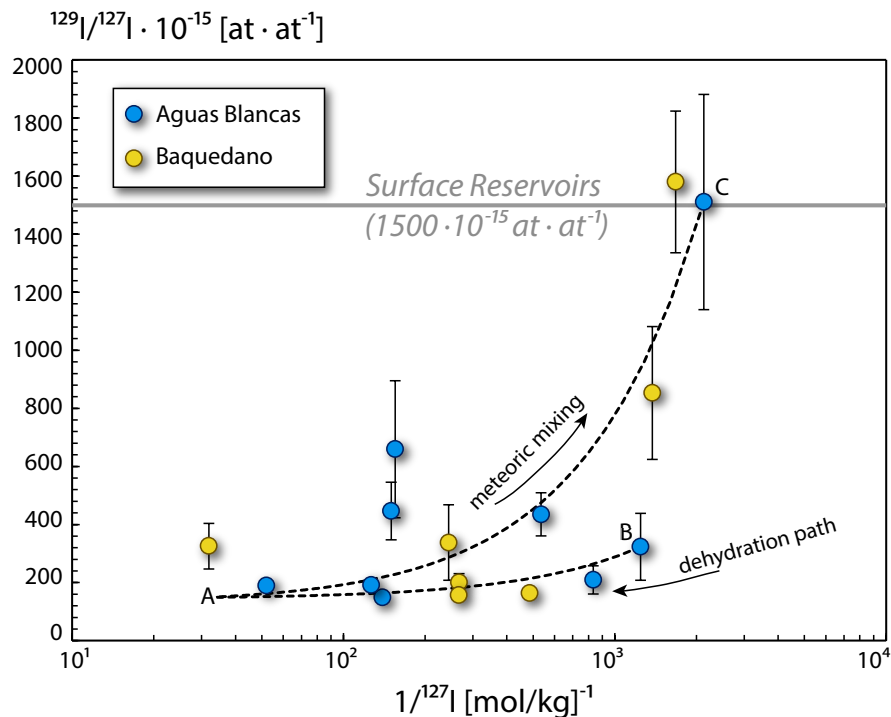


Figura 5.3: Razón $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ versus $1/\text{I}$ para nitratos del Desierto de Atacama. Líneas punteadas indican líneas de mezcla para los nitratos entre los miembros terminales A, B y C.

Endmember	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ [$10^{-15} \text{ at} \cdot \text{at}^{-1}$]	$1/\text{I}$ [mol/kg] $^{-1}$
A	148,9	0,0314
B	323,1	0,0008
C	1510	0,0005

Tabla 5.1: Miembros extremos A, B, C de líneas de mezclas para yodo.

que las razones isotópicas no varían mayormente, comparadas con la concentración de yodo. Esta tendencia se interpreta como resultado de episodios de dilución, en los cuales el aporte de agua al sistema no altera las razones. Un ejemplo plausible para este escenario es que exista deshidratación desde los minerales que componen el caliche, como el yeso, darapskita e incluso yodatos hidratados como la bruggenita y fuenzalidaita. De esta manera, la composición isotópica del fluido liberado por deshidratación se mantiene. Sin embargo, esta hipótesis necesita de un análisis sobre la variación de los cationes principales (Na^+ , Ca^{2+}) con respecto a las concentraciones de yodo, análisis que no se realizaron durante este estudio, principalmente porque las muestras se utilizaron completamente en los análisis de yodo y cromo.

La segunda línea de mezcla, entre los miembros extremos A y C (Figura ??), define bien lo que corresponde a un proceso de dilución entre los fluidos de poro de las formaciones marinas a partir del agua meteórica. De esta manera es posible comparar el proceso al descrito por Reich et al. (2013) en las zonas de mineralización supérgena de yacimientos de cobre. Estos autores proponen que existe una mezcla entre un 95 % de aguas meteóricas y un 5 % de aguas de poro desde la fuente de yodo (lutitas jurásicas), de manera que las razones $^{129}\text{I}/\text{I}$ alcanzan un valor máximo de 600×10^{-15} , si los procesos de dilución ocurren desde los 100 Ma. Es importante, tomar en cuenta que necesariamente en el caso de los nitratos, el aporte de fluidos con razones $^{129}\text{I}/\text{I}$ elevadas (iguales o mayores a 1500×10^{-15}) fue más extensivo que el registrado por Reich et al. (2013) en la zona de mineralización supérgena de los yacimientos de cobre. Esto es porque el modelo de mezcla que dichos autores proponen para las zonas supérgenas de los yacimientos de cobre, subestima los aportes de yodo de origen superficial y/o proveniente de fluidos corticales profundos. De esta manera, las razones que siguen el camino de mezcla superficial, necesitan de otras fuentes, como un input mayor de aguas subterráneas recientes provenientes de la alta cordillera, u otro tipo de fuentes atmosféricas, como la precipitación seca de aerosoles de yodo, y/o del rocío o spray proveniente del mar, así mismo, como una presencia mayor de formaciones ricas en uranio, y por lo tanto una fuente mayor de ^{129}I fisiogénico.

5.1.2. Contribuciones de yodo atmosférico

En base a estudios isotópicos recientes en nitratos, sulfatos y percloratos, el origen de los nitratos del Desierto de Atacama ha sido interpretado de naturaleza predominantemente atmosférica, en la cual la acumulación de sus componentes ocurre por medio de mecanismos de depositación seca de sus componentes (Böhlke et al., 1997; Michalski et al., 2004, Bao y Gu, 2004). De esta manera, es sensato proponer que también existen contribuciones de yodo directas desde la atmósfera, en forma de precipitación seca, a los nitratos de Atacama. En los próximos párrafos se evaluará cuánto contribuye esta fuente, suponiendo una tasa de depositación de yodo como aerosoles o spray marino en la franja de nitratos, y el Desierto de Atacama.

De acuerdo a Baker et al. (2001) el yodo puede ser depositado desde la atmósfera mediante

dos mecanismos: lluvias y precipitación seca de aerosoles. En el caso del Desierto de Atacama, es correcto descartar las lluvias como fuentes de yodo, desde el inicio de las condiciones hiperáridas a partir de los 10 Ma, por lo que para este análisis sólo se considerará el aporte seco desde la atmósfera. Esta precipitación seca está compuesta por una fracción de yodo orgánico, compuestos volátiles como el metil yoduro (CH_3I); otra fracción inorgánica, ya sea como yoduro (I^-) o como yodato (IO_3^-) y la fracción particulada (Yoshida y Muramatsu, 1995).

Para evaluar el potencial que tienen los aerosoles atmosféricos como fuente exclusiva de yodo, se considerará un modelo simple, donde el área total corresponde al rectángulo entre el largo de los distritos de nitratos desde Tarapacá hasta Aguas Blancas (500 km) y el ancho total de la Depresión Central (50 km), y una tasa de depositación de $3.6 [\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}]$ de acuerdo a Baker et al. (2001). De esta manera, en un millón de años, en esta área se depositan 126×10^9 moles de yodo.

Por otra parte, para estimar la cantidad de yodo existente en el Desierto de Atacama, se considera que dentro de dicha franja, un área de 13500 km^2 corresponde a los polígonos que delimitan los distritos de nitratos en la Figura 2.1c, con una concentración promedio de 450 ppm de yodo (Aguas Blancas Report, Wheeler, 2010), y el área restante del Desierto, posee 21500 km^2 , con una concentración promedio de 10 ppm de yodo (Cameron et al., 2010). Se estima que el yodo está distribuido en un espesor de 2 metros de caliche (el cual posee una densidad de 1442 kg/m^3). Por lo tanto, existen 143×10^9 moles de yodo. De esta manera, se tiene que en un período de un millón de años se alcanza a depositar todo el yodo existente en el Desierto de Atacama. Se puede especular que éste cálculo sobreestima la depositación seca de aerosoles de yodo, ya que toma tasas de depositación actuales y medidas en el hemisferio norte, donde se liberan cantidades superiores de yodo de origen atmosférico (Snyder et al., 2010), por lo que podrían ser mayores hasta por un orden de magnitud que las pre-antropogénicas. Además, considera que todo lo que se deposita es realmente acumulado, y no descuenta la fracción orgánica de los aerosoles de yodo, la cual no se acumula debido a su carácter volátil, sin embargo, no existen datos de tasas de depositación de yodo que demuestren estas hipótesis.

Las razones isotópicas son decisivas para evaluar la contribución del mecanismo de deposición seca de yodo en el Desierto de Atacama. A pesar de que en un período de 1 a 10 Ma, la precipitación de aerosoles de yodo alcanza explicar su presencia en todo el Desierto de Atacama, este mecanismo parece poco eficiente para concentrar tales cantidades, ya que puede ser removido fácilmente por procesos eólicos y en menor medida pluviales. Además si la deposición seca fuera el único mecanismo por el cual se concentra el yodo en Atacama, se esperarían razones de $^{129}\text{I}/\text{I}$ notablemente más homogéneas y en un rango cercano al de los reservorios superficiales de 1500×10^{-15} , ya que en 10 Ma, la razón es cercana a 1000×10^{-15} , valor distinto por un orden de magnitud a las razones presentes en los nitratos, los que poseen una marcada signatura cosmogénica antigua. Otro aspecto importante para descartar la precipitación seca desde la atmósfera como la única fuente de yodo, es la existencia de minerales de yodo como sulfuros y óxidos en los yacimientos de cobre (Reich et al., 2009b; Cameron et al., 2010; Reich et al., 2013), y en los cuales los procesos involucran necesariamente la participación de aguas bterráneas y meteóricas.

Finalmente, de acuerdo a las razones $^{129}\text{I}/\text{I}$ el yodo presente en los nitratos del Desierto de Atacama, no proviene exclusivamente desde la precipitación seca de aerosoles, sino que se origina de diversas fuentes. La principal fuente corresponde a las lutitas jurásicas de la Pre-cordillera, de las cuales los nitratos de Atacama heredan gran parte de su signatura isotópica. Otras fuentes menores de yodo, corresponden a agua meteórica, fluidos corticales profundos y posiblemente los aerosoles de yodo. Explicando, así, la signatura isotópica observada en los nitratos durante este estudio.

5.2. Origen del Cromo

Junto con el trazador radiogénico ^{129}I , el análisis de isótopos estables permite establecer fuentes posibles para yodo y cromo respectivamente. Adicionalmente, la señal de $\delta^{53/52}\text{Cr}$ proporciona información respecto de eventuales procesos de oxidación-reducción a los cuales fue sometido el cromo contenido en los depósitos de nitratos, desde su extracción de un reservorio (fuente) hasta el depósito.

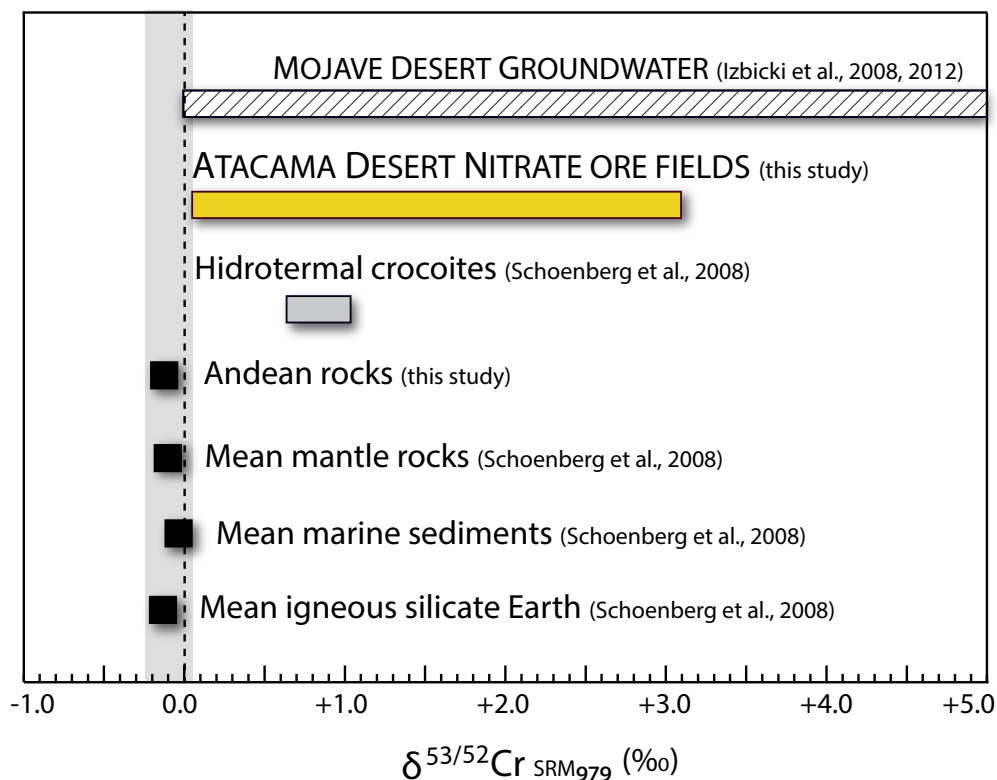


Figura 5.4: Rangos de $\delta^{53/52}\text{Cr}_{\text{SRM979}}$ en nitratos del Desierto de Atacama, crocoitas, reservorios terrestres (Schoenberg et al., 2008) y aguas subterráneas del Desierto de Mojave (Izbicki et al., 2008, 2012).

Los valores de $\delta^{53/52}\text{Cr}$ superiores a 0.0 ‰, y con un promedio de 0.884 ‰, medidos en los depósitos de nitratos del Desierto de Atacama, indican un gran fraccionamiento respecto de la mayoría de los reservorios terrestres (Figura 5.4) y sólo son comparables con los valores altamente fraccionados medidos en aguas subterráneas del Desierto de Mojave. Los nitratos de Atacama se encuentran muy enriquecidos en el isótopo más pesado, lo que es indicativo de que existen procesos redox extensivos en el trayecto desde la fuente del cromo hasta estos depósitos. Sin embargo no todos los procesos redox permiten fraccionar el cromo, y sólo la reducción del Cr(VI) disuelto en fase acuosa, permitirá remover la fracción más liviana del líquido, el que se hace progresivamente más pesado (Ellis et al., 2002). Este proceso no ocurre en el caso de oxidación, donde no existe fraccionamiento (Zink et al., 2010). Esto indica que el Cr(VI) fue reducido ampliamente desde su fuente hasta los nitratos.

En las rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas, el cromo se encuentra en su estado reducido Cr(III), y es capaz de entrar en el sistema acuoso producto de la meteorización

de éstas, pero éste no suele entrar en solución ya que es fuertemente adsorbido por las superficies de minerales y puede precipitar nuevamente sin incorporarse a la fase acuosa (Rai y Zachara, 1984). El cromo logrará entrar al sistema acuoso al oxidarse, principalmente en presencia de óxidos de manganeso (Schroeder y Lee, 1975; Guha et al., 2000). Luego el Cr(VI) será reducido rápidamente por efectos de sorción en las superficies de óxidos e hidróxidos de hierro en aguas de pH neutros. Sin embargo, este proceso es menos extensivo a valores de pH mayores, y podrá mantenerse en la fase acuosa, para ser nuevamente reducido al ingresar al sistema de aguas subterráneas por una disminución del O₂ disuelto (Izbicki et al., 2008).

De acuerdo al párrafo anterior, un escenario probable para el cromo presente en los nitratos, es que éste sea removido desde su fuente por aguas meteóricas y posteriormente oxidado por la presencia de óxidos de manganeso, proceso que ocurre a escalas de tiempo geológicas (Barlett y James, 1979), logrando ingresar al sistema acuoso de escorrentía superficial, y luego al de aguas subterráneas. Una vez en el agua subterránea, el pH varía de neutro a levemente alcalino (6.9 - 8.1; Figura 5.6), para que éste pueda ser transportado hasta la cuenca endorreica que forma la Depresión Central. Durante el transporte, el Cr(VI) será parcialmente reducido, debido a la presencia de óxidos e hidróxidos de Fe en los acuíferos y a la progresiva disminución del oxígeno disuelto, dejando un fluido de composición isotópica de cromo pesada, del cual, finalmente, precipitarán los cromatos presentes en los depósitos de nitratos del Desierto de Atacama.

Un proceso similar al descrito anteriormente, es el que ocurre con el en el Desierto del Mojave, donde Izbicki et al. (2008, 2012) midieron el $\delta^{53/52}\text{Cr}$ en aguas subterráneas, mostrando un importante enriquecimiento en el isótopo más pesado en las aguas (Fig. 5.4). En este caso, los autores indican que el fraccionamiento ocurre, principalmente, en las superficies de minerales, antes de que el Cr(VI) entre en solución, pero que estos valores de $\delta^{53/52}\text{Cr}$ aumentan al ocurrir la reducción de Cr(VI) a medida que el contenido de O₂ disuelto disminuye en el agua subterránea. A pesar de que los datos de $\delta^{53/52}\text{Cr}$ en los nitratos no permiten cuantificar la contribución de ambos procesos de reducción, es evidente que éstos ocurren a diferente escala entre los nitratos de Aguas Blancas y los de Baquedano (Figuras 5.5, 4.7), ya que las muestras de Baquedano están mucho más fraccionadas. De esta manera, es posible asegurar

el proceso de reducción en Aguas Blancas es menor al que ocurre en el distrito de Baquedano.

Junto con las diferencias en el $\delta^{53/52}\text{Cr}$, y por lo tanto en la extensión de la reducción, entre ambos distritos, también se observa que las concentraciones de cromo varían entre muestras de cada uno de éstos. Dado el mecanismo en que el Cr(VI) de las aguas subterráneas es parcialmente reducido a Cr (III), sustrayéndose de la fase acuosa, es de esperar que los fluidos más fraccionados correspondan a aquellos con menor concentración de Cr(VI) disuelto, así como las concentraciones más altas indiquen valores de $\delta^{53/52}\text{Cr}$ más cercanos al 0 ‰.

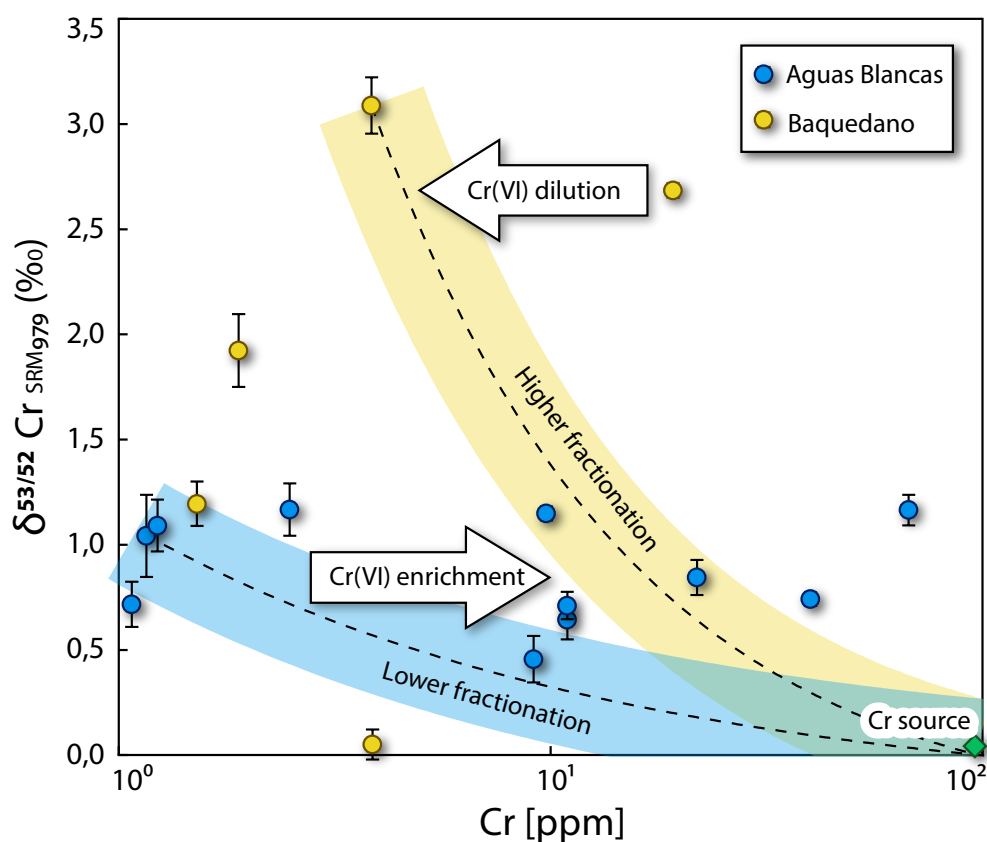


Figura 5.5: $\delta^{53/52}\text{Cr}_{\text{SRM979}}$ versus concentración de cromo en nitratos del Desierto de Atacama, y posibles tendencias de reducción en Aguas Blancas y Baquedano. La tendencia amarilla muestra el alto fraccionamiento en las muestras de Baquedano, mientras que la tendencia azul muestra un fraccionamiento moderado en las muestras de Aguas Blancas. Líneas punteadas representan líneas de mezcla entre una fuente de con 100 ppm de cromo (lutitas) y los nitratos.

En la Figura 5.5 se muestran las posibles tendencias de reducción entre las muestras de Aguas Blancas y Baquedano. Sin embargo, se puede apreciar que en ambos sectores, no se corrobora la hipótesis de que la muestra más fraccionada corresponde a la menor con-

centración de cromo, como tampoco, que la muestra de composición isotópica más liviana posea las mayores concentraciones. Una explicación plausible para este efecto es que exista enriquecimiento y/o pérdida de cromo en los fluidos que los transportaron hasta la Depresión Central. El enriquecimiento de cromo, puede responder a efectos de evaporación que ocurren previos a la precipitación de los minerales y también a una re-precipitación de éstos, de manera que aumenten su concentración. La pérdida de cromo, estaría asociada a procesos de dilución similares a los propuestos para el yodo, tanto por mayor aporte de aguas meteóricas al drenaje subterráneo, como a la deshidratación de minerales hidratados.

Finalmente, los datos de isótopos estables de cromo obtenidos en los nitratos del Desierto de Atacama, son los primeros en existencia, son altamente anómalos (pesados y fraccionados), y sugieren de manera importante que aguas subterráneas fuertemente reducidas estuvieron involucradas en la extracción del cromo desde la fuente y su transporte hasta el lugar de formación de los depósitos de nitratos en la Depresión Central, precipitando como cromatos y formando parte de los complejos depósitos de nitratos.

5.2.1. Fuentes de Cromo

El cromo presente en los nitratos del Desierto de Atacama, resulta ser el elemento más inexplicable dentro de la asociación mineral que los compone. Es más, de todos los componentes presentes, como el nitrato, sulfato, haluros, yodato, perclorato, el cromo es el único que naturalmente no está presente en la atmósfera, y sólo se puede considerar en el caso de que esté adherido a superficies de minerales, formando aerosoles. Aunque es posible explicar cómo llega el cromo hasta los depósitos de nitratos vía transporte de aguas subterráneas, su origen y/o fuente directa no está determinada, sin embargo hay que considerar que éste proviene necesariamente desde las rocas (ígneas, metamórficas, sedimentarias). En general, y descontando las cromitas, el principal reservorio de cromo lo constituyen las rocas ígneas de composición intermedia a máfica en las que su contenido de cromo puede variar desde los 70 a 400 ppm (GERM, 2005), en segundo lugar corresponde a rocas metamórficas, alcanzando hasta 200 ppm en anfibolitas (Gao et al., 1998), y finalmente el cromo puede estar en altas concentraciones en rocas sedimentarias marinas, de preferencia lutitas, con hasta 120 ppm en promedio (GERM, 2005). De los tipos de rocas anteriormente mencionadas, en el Desierto de

Atacama existen afloramientos de rocas ígneas e intermedias a máficas y también de lutitas, y que son buenos candidatos para fuentes de cromo (Fig. 2.2). Otros tipos de rocas en el Desierto de Atacama, como rocas ígneas ácidas, rocas sedimentarias continentales, no superan los 30 ppm de cromo, por lo que son candidatos poco probables, a menos que exista un proceso de meteorización y lixiviación de cromo extremadamente extensivo y efectivo desde estas rocas.

Las rocas de composición más básica que existen en la zona de estudio, corresponden a las formaciones volcánicas e intrusivos del Jurásico, que componen en gran parte a la Cordillera de Costa (Figura 2.2, Sección 2.1.1). En éstas, las concentraciones de cromo alcanzan desde los 40-150 ppm en andesitas hasta 100-400 ppm en basaltos (Roger y Hakesworth, 1988; Kramer et al., 2005). A pesar de que estas rocas son las que presentan más altas concentraciones de cromo en Atacama, éstas son la fuente menos probable del cromo en los nitratos. En primera instancia, la Cordillera de la Costa constituye un relieve de al menos 1000 m.s.n.m, y diversos autores proponen que ésta alcanzó dicha altura, al menos, desde los 10 Ma (Hartley et al., 2000; Farías et al., 2008; Allmendinger y González, 2010), es decir, desde el comienzo de la transición a clima hiperárido en la región (Arancibia et al., 2006; Garreaud et al., 2010). Esto implica que la meteorización de las rocas volcánicas e intrusivas de la Cordillera de la Costa, necesaria para remover el cromo, se limita a procesos eólicos y tectónicos, con escasa a nula influencia de precipitaciones o algún sistema fluvial. Además, la señal de $\delta^{53/52}\text{Cr}$ en los nitratos es altamente fraccionada, lo que implica que existe un proceso de reducción importante de Cr(VI) a Cr(III), debido a esto, la señal observada necesita del transporte del cromo vía aguas subterráneas desde la fuente hasta su reservorio (Izbicki et al., 2008; 2012). Este transporte subterráneo es inviable desde la posición geográfica de la Cordillera de la Costa, ya que ésta se encuentra aguas abajo de la Depresión Central, donde se hospedan los nitratos, y muchas veces ésta última corresponde al nivel de base del sistema endorreico, pues la misma Cordillera de la Costa actúa como barrera natural (situación que se ha mantenido a partir de los 10 Ma). Entonces, es posible descartar a las rocas ígneas y volcánicas jurásicas de la Cordillera de la Costa como fuente para los nitratos, ya que su meteorización y posterior transporte de cromo hasta los depósitos de nitratos es incompatible con las condiciones climáticas e hidrológicas de la región.

La necesidad de un transporte subterráneo para el cromo en los nitratos del Desierto de Atacama implica buscar fuentes ubicadas en los dominios que se encuentran aguas arriba de éstos. De esta manera, se proponen dos fuentes: (a) los extensos depósitos de rocas volcánicas neógenas presentes en la Cordillera Occidental, y (b) las rocas sedimentarias marinas que se encuentran en la Precordillera. En el caso del volcanismo neógeno las principales rocas en la Cordillera Occidental corresponden a ignimbritas y lavas dacíticas a riolíticas y sus concentraciones de cromo llegan sólo a 30 ppm (Kay et al., 2010), aunque existen rocas básicas con mayores concentraciones con un promedio de 250 ppm de cromo (Kay et al., 1994). Por otra parte las rocas sedimentarias marinas, alcanzan concentraciones mayores, como las medidas en este estudio con un promedio de 70 ppm de cromo. Con estos antecedentes, es posible decir que ambos tipos de rocas son probables fuentes, en particular las formaciones sedimentarias marinas, las que podrían también proveer el yodo presente en los nitratos.

A pesar de lo anterior, es posible asignarle una mayor contribución a las formaciones marinas por sobre las rocas volcánicas neógenas, considerando qué tan efectivo es el proceso de meteorización de estos tipos de rocas. El aspecto más importante es el estado en que se encuentra el cromo en cada fuente, en las rocas volcánicas éste se encontrará en la estructura de los minerales máficos, como piroxenos y anfíbolos; por el contrario en rocas sedimentarias el cromo, se encontrará adherido a las superficies de óxidos e hidróxidos de hierro, materia orgánica, entre otros, de manera que es removible más fácilmente. En segundo lugar, se puede agregar que las rocas que se encuentran más cercanas a la Cordillera Occidental están siendo afectadas por el agua directa de precipitaciones, y con un pH cercano a 6, el cual no favorece la extracción de cromo (Izbicki et al., 2008; Sokol et al., 2011). Finalmente, existe una gran diferencia en la edad de rocas, de al menos 100 millones de años, de manera que la eficiencia del proceso de meteorización será mucho más grande en las rocas sedimentarias marinas jurásicas, que en rocas volcánicas con edades que van desde los últimos 20 Ma hasta la actualidad.

Finalmente, un aspecto crucial para entender la ocurrencia de minerales de yodo y cromo en los nitratos del Desierto de Atacama, es establecer qué relación existe entre estos

elementos. Se ha propuesto que el yodo y al menos una fracción del cromo en los nitratos provienen de la misma fuente, la cual corresponde a las rocas sedimentarias marinas jurásicas (e.g. Grupo Caracoles, Fm. Sierra del Cobre). Sin embargo, a pesar del origen común, ambos elementos se encuentran en proporciones muy diferentes en los depósitos de nitratos, pero aún así, el yodo y el cromo se encuentran juntos en algunos minerales como la dietzeita ($\text{Ca}_2(\text{IO}_3)_2\text{CrO}_4$) y la george-ericksenita ($\text{Na}_6\text{CaMg}(\text{IO}_3)_6(\text{CrO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$).

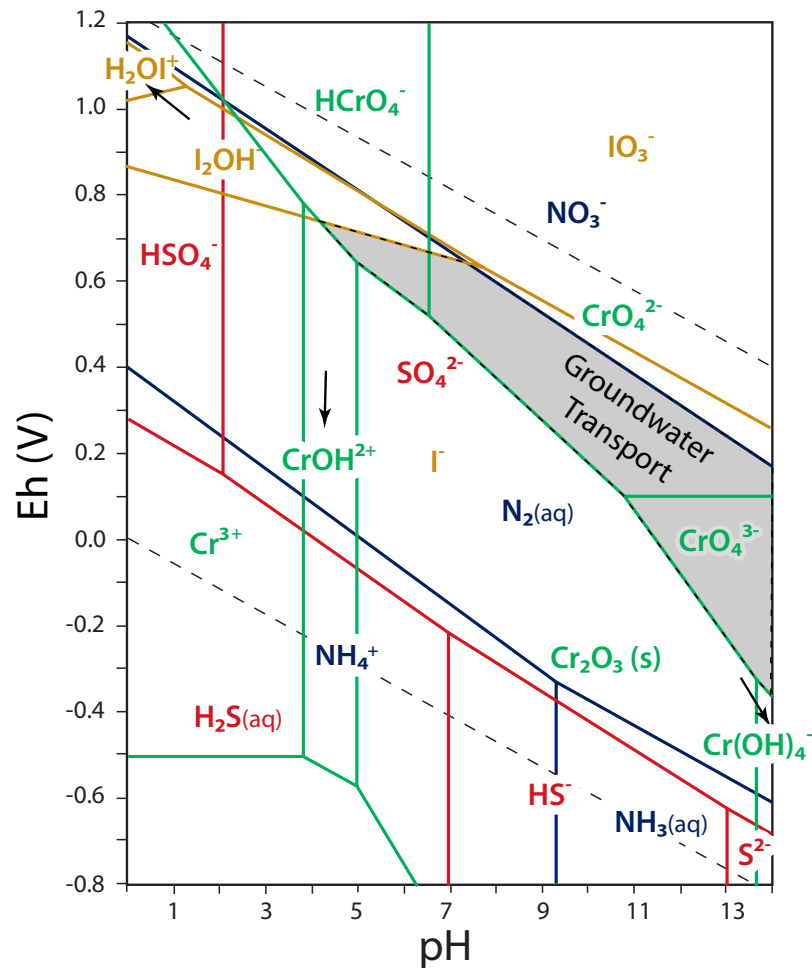


Figura 5.6: Diagrama de estabilidad Eh-pH para las especies de I, Cr, N y S a 25°C y 1 bar. Las líneas punteadas indican el campo de estabilidad del agua. El área sombreada muestra el campo de estabilidad para el transporte de los componentes de los nitratos. Datos termodinámicos de Cr, N y S de la base de datos del Lawrence Livermore National Laboratory, datos termodinámicos de I de Bale et al. (2002).

Las supuestas contradicciones con respecto a las fuentes de yodo y cromo, son fácilmente explicables: en primer lugar, el yodo se encuentra concentraciones mayores al cromo en los nitratos, esto es atribuible a su gran incompatibilidad, lo que le permite permanecer en fase acuosa por un período de tiempo más largo que el cromo, el cual, a pesar de que en su

estado Cr(VI) es muy soluble, es fácilmente reducido y posteriormente, secuestrado del líquido, dejando una solución progresivamente más empobrecida en cromo. En segundo lugar, las asociaciones minerales de yodatos-cromatos son altamente probables, ya que ambas especies son estables bajo condiciones redox y pH similares (Figura 5.6). De esta manera, es posible entender un mismo proceso para la acumulación tanto de yodo como de cromo en los depósitos de nitratos del Desierto de Atacama. Dicho proceso implica la liberación de ambos componentes desde rocas sedimentarias de origen marino hacia el sistema de drenaje subterráneo, el cual permite su transporte desde dicha fuente hasta la Depresión Central, donde ocurre la precipitación de yodatos y cromatos.

5.3. Rol de los procesos tectónicos y climáticos

Según lo discutido anteriormente, la presencia de yodo y cromo en los nitratos del Desierto de Atacama estaría relacionada a la existencia de aguas subterráneas capaces de transportar dichos elementos desde su fuente en la Precordillera y Cordillera Occidental hasta la Depresión Central. Junto con la capacidad de transportar a dichos elementos desde su fuente hasta los depósitos de nitratos, la importancia del drenaje subterráneo es mayor por el hecho que en condiciones de escorrentía superficial, los componentes (I, Cr, N, entre otros) de estos depósitos se perderían, pues serían transportados hasta el océano, de manera que no se permitiría la acumulación ni menos la conservación de éstos. Este fenómeno ocurre al norte de los 19°30'S, donde a pesar de las condiciones hiperáridas, no existe franja de nitratos, sino que en cambio, existen diversas quebradas que cortan la Depresión Central desde el oriente hasta llegar el mar, o también el caso del único río existente en la porción hiperárida del desierto, el Río Loa, el cual interrumpe la franja de nitratos cercano a los 21°S. En segundo lugar, otro aspecto clave es la preservación de los yacimientos de nitratos desde su formación hasta la actualidad, para lo cual es necesario que las condiciones hiperáridas se hayan establecido. Ambos factores, claves para la presencia de tanto de yodo y cromo como de los mismos depósitos de nitratos en el Desierto de Atacama, son producto de los cambios tectónicos y climáticos en la región, (Houston y Hartley, 2003; Hartley et al., 2005) los cuales son discutidos a continuación.

En orden de tener un drenaje exclusivamente (casi) subterráneo, es necesario que se den una serie de factores climáticos y tectónicos en la región. En primer lugar, es necesario que las áreas de recarga estén limitadas a las topografías más elevadas, lo que ocurre en Atacama, donde la recarga principal del drenaje endorreico ocurre en la alta cordillera por sobre los 3500 m.s.n.m (Margaritz et al., 1990). De esta manera, para cumplir con esta condición, la topografía debe estar elevada por sobre los niveles de base, y las condiciones de hiperaridez ya deben estar iniciadas, al menos como pulsos periódicos. Esto implica que el desarrollo del drenaje exclusivamente subterráneo, es consecuencia del alzamiento del frente andino, así como también, de la intensificación de las condiciones hiperáridas en la región, las cuáles restringen las precipitaciones a las zonas más elevadas (García et al., 2011). De acuerdo a diferentes autores los Andes tuvieron un pronunciado alzamiento a partir de los últimos 10 Ma (e.g. Allmendinger, 1997; Garzzone et al., 2008; Barnes y Ehlers, 2009) . Así también, en el caso de la hiperaridez, ésta se incrementa a partir de los 9 Ma (Arancibia et al., 2006; Reich et al., 2009a), hasta alcanzar las condiciones hiperáridas más extremas, similares a las actuales, en el Plioceno (Hartley y Chong, 2002; Amundson et al., 2012). Por lo tanto, el drenaje exclusivamente endorreico capaz de transportar elementos como el yodo y cromo desde su fuente hasta la Depresión Central, es producto de ambos cambios en la región, proceso que data, aproximadamente, 10 millones de años.

La importancia de la hiperaridez y los procesos tectónicos pueden ser incluso mayor, ya que éstos pueden gatillar la precipitación de yodatos y cromatos en el Desierto. Ciertamente el proceso más importante por el cual precipitan estos minerales, es la evaporación, la que alcanza un máximo de 3800 mm/año a los 1000 m.s.n.m., altura a la que se encuentran los depósitos de nitratos (Houston, 2006), de manera que parte importante de estos minerales, cromatos y yodatos, precipitan directamente desde el agua subterránea en el caso de que ésta se encuentre cerca de la superficie; tal como ocurre con las cromatitas en el Desierto de Judea (Sokol et al., 2011). Sin embargo, en varias ocasiones, el agua subterránea se encuentra a varios metros de profundidad, desde 1 hasta más de 100 m. En estos casos se necesita de otro mecanismo que sea capaz de transportar el agua subterránea hasta la superficie. Se sugiere al bombeo tectónico como principal mecanismo de ascenso de fluidos subterráneos a la superficie en los depósitos de nitratos, ya que éste ha sido sugerido y documentado por

varios autores como el gatillante de que aguas más profundas alcancen niveles superficiales en el Desierto de Atacama (Cameron et al., 2002; Reich et al., 2008; Vargas et al., 2011). También el bombeo tectónico permitiría explicar la ocurrencia de los diversos tipos de depósitos de nitratos, desde el más común de tipo aluvial, hasta los yacimientos de roca, en los cuales los minerales se encuentran tanto como cemento de brechas, como rellenando fracturas y entre planos de estratificación. Es así como es posible que aguas subterráneas más profundas alcancen niveles superficiales, a partir de los cuales precipitarán los minerales de yodo y cromo por evaporación.

5.4. Origen de yodo y cromo en Atacama: Implicancias para la formación de los depósitos de nitratos

En base a los antecedentes discutidos previamente se propone a continuación un modelo para la formación de los depósitos de nitratos del Desierto de Atacama (Figura 5.7). Este modelo se centra en los nuevos antecedentes isotópicos de yodo y cromo, y es consistente con la hipótesis anteriormente planteada por Ericksen (1963, 1981, 1983) referida al carácter de “múltiples fuentes” para éstos depósitos. En este modelo, las fuentes varían de acuerdo a cada componente, es así como el yodo y el cromo provienen principalmente desde las rocas sedimentarias marinas de la Precordillera para ser luego transportado vía aguas subterráneas hasta los depósitos de nitratos, y en segundo lugar una fracción del yodo procede de la atmósfera, ya sea como aerosoles, como por mezcla de aguas meteóricas frescas. En el caso de los componentes de nitrato, perclorato y sulfato, su origen es principalmente atmosférico y son acumulados vía depositación seca (Böhlke et al., 1997; Bao et al., 2004; Michalski et al., 2004). Sin embargo, no se descarta que parte del nitrato y sulfato provenga desde otras fuentes, como ha sido sugerido por algunos estudios isotópicos (e.g. Böhlke et al., 1997; Rech et al., 2003). De manera que en este modelo, parte del nitrato y sulfato no atmosféricos provendrían tanto de las rocas sedimentarias marinas, como también desde fluidos volcánicos e hidrotermales han sido liberados durante la actividad volcánica neógena. en las aguas subterráneas.

La hiperaridez y la elevación de los Andes juegan un rol fundamental en la presencia de

del yodo y el cromo en la región. Así como las condiciones hiperáridas controlan las altas tasas de evaporación, la ausencia de precipitaciones, el drenaje exclusivamente endorreico y la permanencia en el tiempo de estos depósitos; la elevación de los Andes, también juega un rol en el drenaje principalmente endorreico, y también al constituir la principal zona de recarga para este sistema, producto de las precipitaciones en la zona.

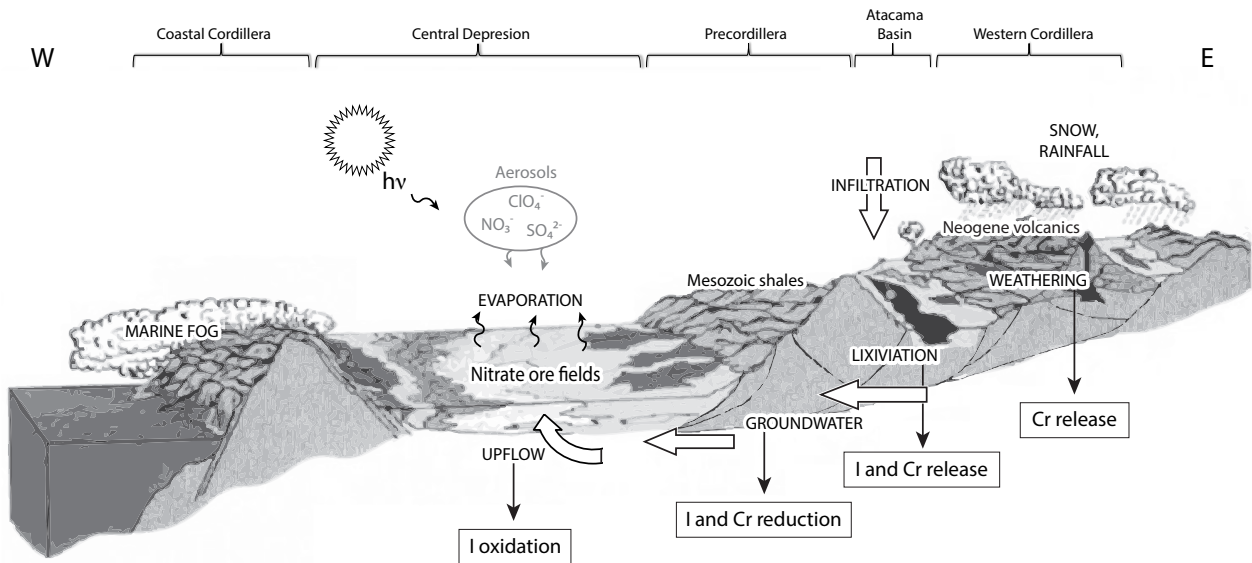


Figura 5.7: El perfil W-E a los 22°S, muestra el modelo propuesto para las fuentes, transporte y precipitación de yodo y cromo en los depósitos de nitratos del Desierto de Atacama. (Perfil modificado de Chong et al. 2007.)

Finalmente, en la Figura 5.7, representa un esquema del modelo para el origen del yodo y cromo en los depósitos de nitratos del Desierto de Atacama, y sus implicancias para la formación de dichos depósitos. La fuente de yodo, cromo y parte del nitrógeno, la constituyen rocas marinas (lutitas) las cuales son meteorizadas, permitiéndose la lixiviación de estos componentes, los cuales son liberados hacia el drenaje subterráneo, el cual está compuesto por la recarga meteórica y recibe contribución de fluidos volcánicos e hidrotermales (incorporando azufre). Las aguas subterráneas transportan al cromo y azufre como especies oxidadas (CrO_4^- y SO_4^{2-}) y al yodo y nitrógeno como especies reducidas (I^- y NH_4^+ ; Figura 5.6). Posteriormente el flujo de aguas subterráneas es interrumpido por la Cordillera de la Costa, permitiendo que éstas afloren a la superficie en la Depresión Central, ya sea naturalmente o por bombeo tectónico, y finalmente, produciéndose la evaporación de las aguas y la oxidación de los componentes, lo que permite que éstos precipiten en conjunto con el nitrato, perclorato y

el yodo atmosférico, que provienen de la depositación seca de aerosoles, generándose así, los depósitos de nitratos. Todo lo anterior en un contexto de hiperaridificación del Desierto de Atacama, que permite tanto la formación como la preservación de dichos depósitos hasta a actualidad.

Capítulo 6

Conclusiones

Los depósitos de nitratos del Desierto de Atacama son únicos en su tipo, no sólo porque están compuestos por complejas asociaciones minerales de nitratos, yodatos, cromatos y sulfatos, entre otros componentes, sino también por su origen relacionado a las condiciones de hiperaridez e historia geológica de la región. Este trabajo entrega nuevos antecedentes sobre el yodo y cromo presentes en estos depósitos a partir de estudios a través del sistema isotópico ^{129}I e isótopos estables cromo.

Las concentraciones de yodo en los depósitos de nitratos estudiados, varían entre 10 a casi 4000 ppm, con un promedio de 600 ppm de yodo. El yodo se distribuye a en todos los niveles que componen un yacimiento de tipo aluvial, pero se concentra principalmente en las capas de mineralización de nitrato (caliche). Estas concentraciones son anómalas y superan ampliamente el promedio de la corteza continental.

Las razones isotópicas de $^{129}\text{I}/\text{I}$ en los nitratos del Desierto de Atacama presentan valores preantropogénicos, y varían entre los 148 a 1500 [10^{-15} at · at $^{-1}$]. De esta manera, a partir de la signatura isotópica de ^{129}I en los nitratos, se proponen tres componentes para el yodo: (a) la componente principal, de yodo “antiguo”, proveniente desde las lutitas jurásicas; (b) yodo fisiogénico de origen cortical profundo; y (c) la componente de yodo superficial de origen meteórico. Finalmente, a partir de lo anterior se descarta que el yodo provenga exclusivamente de una fuente atmosférica como había sido sugerido previamente.

El cromo se encuentra en bajas concentraciones en los depósitos de nitratos, variando entre 1 a 67 ppm. Los valores de $\delta^{53/52}\text{Cr}$ en los nitratos son positivos, y varían entre +0.050 y +3.088‰, estando altamente fraccionados con respecto a todos los reservorios terrestres, incluyendo rocas ígneas y sedimentarias andinas, las cuales se encuentran en los rangos de $\delta^{53/52}\text{Cr}$ esperados. El alto fraccionamiento indica que existen uno o varios procesos de reducción extensiva desde que el cromo es secuestrado de su fuente hasta llegar a los nitratos. El mecanismo reductor corresponde al transporte vía aguas subterráneas, las que permite que el cromo sea reducido por las condiciones de bajo O_2 disuelto y la presencia de óxidos de Fe.

La importancia del drenaje subterráneo en la reducción y fraccionamiento del cromo permite descartar a las rocas intrusivas y volcánicas de la Cordillera de la Costa como fuente u origen de este elemento, pues las condiciones del drenaje subterráneo no permitirían su transporte desde estas rocas hacia los nitratos. Se sugiere que las fuentes de cromo se encuentran en la Precordillera y Cordillera Occidental, y que corresponderían a lutitas jurásica y rocas volcánicas básicas a intermedias neógenas, respectivamente.

De esta manera, es posible concluir que existen múltiples fuentes para los componentes de los nitratos de Atacama, y que tanto el yodo como el cromo, no poseen una fuente atmosférica, sino que provienen de una fuente común, las lutitas jurásicas, y que éstos son transportados como I^- y CrO_4^- vía aguas subterráneas hacia los depósitos de nitratos, aguas que al alcanzar la superficie son evaporadas, permitiendo la precipitación de yodatos y cromatos. Estos minerales son preservados gracias a las condiciones hiperáridas del Desierto de Atacama, y su edad está constreñida por el inicio de éstas y del desarrollo de un drenaje exclusivamente endorreico, el cual es producto del alzamiento andino y la hiperaridez desde los últimos 10 Ma en adelante.

Se propone realizar nuevos estudios que permitan caracterizar el cromo y yodo en las aguas subterráneas del Desierto de Atacama. Es necesario cuantificar las concentraciones de estos elementos y su especiación, para así determinar las condiciones en que se realiza el transporte de éstos. Se debe analizar la composición isotópica de cromo en las aguas subterráneas, desde las posibles fuentes hasta los nitratos, en una transecta este a oeste, de

manera de determinar el alcance de la reducción y/o fraccionamiento del cromo durante el transporte, y estimar que mecanismos generan mayor fraccionamiento. Finalmente, junto con más estudios de yodo y cromo en aguas subterráneas, también se sugiere realizar estudios químicos e isotópicos en aguas subterráneas sobre los demás componentes principales de los nitratos, como el nitrógeno y azufre, de manera de reconocer posibles fuentes terrestres para éstos y estimar su contribución vía drenaje subterráneo a los depósitos de nitratos.

Este trabajo permite entender bajo una nueva perspectiva la génesis de los depósitos de nitratos del Desierto de Atacama al aportar antecedentes originales sobre dos componentes comúnmente ignorados por los estudios realizados previamente en los nitratos. Además, los nuevos datos isotópicos de yodo y cromo aportados en este trabajo no sólo son relevamente para comprender la génesis de los nitratos, sino que permiten entender de manera más completa la evolución climática y geológica del Desierto de Atacama, al aportar con nuevos antecedentes sobre las fuentes de yodo y cromo, y las condiciones hidrológicas necesarias para su transporte y precipitación.

Bibliografía

- [1] Admundson, R., Dietrich, W., Bellugi, D., Ewing, S., Nishizizumi, K., Chong, G., Owen, J., Finkel, R., Heimsath, A., Stewart, B., Caffee, Marc. 2012. *Geomophologic evidence for the late Pliocene onset of hyperaridity in the Atacama Desert*. Geological Society of America Bulletin 124, 1048-1070.
- [2] Allmendinger, R., González, G. 2010. *Invited review paper: Neogene to Quaternary tectonics of the coastal Cordillera, northern Chile*. Tectonophysics 495, 93-110.
- [3] Allmendinger, R.W., Jordan, T.E., Kay, S.M., Isacks, B.L. 1997. *The evolution of the Altiplano-Puna Plateau of the central Andes*. Annual Review of Earth and Planetary Sciences 25, 139-174.
- [4] Alpers, C.N., Brimhall, G.H. 1988. *Middle Miocene climatic change in the Atacama Desert, northern Chile: evidence from supergene mineralization at La Escondida*. Geological Society of America Bulletin 100, 1640-1656.
- [5] Arabasz, W. 1971. *Geological and geophysical studies of the Atacama Fault Zone in northern Chile*. Ph.D. Thesis (Unpublished), California Institute of Technology, 264 p. USA.
- [6] Arancibia, G., Matthews, S.J., de Arce, C.P. 2006. *K-Ar and Ar-40/Ar-39 geochronology of supergene processes in the Atacama Desert, Northern Chile: tectonic and climatic relations*. Journal of the Geological Society of London 163, 107-118.
- [7] Baker, A.R., Tunnicliffe, C., Jickells, T.D. 2001. *Iodine speciation and deposition fluxes from the marine atmosphere*. Journal of Geophysical Research 106-D22, 28743-28749.
- [8] Bale, C.W., Chartrand, P., Degtrev, S.A., Eriksson, G., Hack, K., Ben Mahfoud, R., Melancon, J., Pelton, A.D., Petersen, S. 2002. *FactSage thermochemical software and databases*. Calphad 26, 189-228.
- [9] Ball, J.W., Basset, R.L. 2000. *Ion exchange separation of chromium from natural water matrix for stable isotope mass spectrometric analysis*. Chemical Geology 168(1-2), 123-134.
- [10] Bao, H. M., and Gu, B. 2004. *Natural perchlorate has a unique oxygen isotope signature*. Enviromental Science Technology, 38(19), 5073-5077.
- [11] Barlett, R., James, B. 1979. *Behaviour of chromium in soils: III oxidation*. Journal of Environmental Quality 8, 31-35.
- [12] Barnes, J.B., Ehlers, T.A. 2009. *End member models for Andean Plateau uplift*. Earth Science Reviews 97, 105-132.

- [13] Beck, M.E. 1999. *Jurassic and Cretaceous apparent polar wander relative to South America: some tectonic implications*. Journal of Geophysical Research 104, 5063-5068.
- [14] Böhlke, J. K., Erickson, G. E., Revesz K. 1997. *Stable isotope evidence for an atmospheric origin of desert nitrate deposits in northern Chile and southern California, USA*. Chemical Geology 136, 135-152.
- [15] Boric, R., Díaz, F., Makshev, V. 1990. *Geología y yacimientos metalíferos de la Región de Antofagasta*. Servicio Nacional de Geología y Minería, Boletín, No. 40, 246 p.
- [16] Brauer, F.P., Strebin Jr., R.S. 1982. *Environmental concentration and migration of ¹²⁹I*. in Environmental Migration of Long-lived Radionuclides (IAEA-SM-257). IAEA, Vienna, 465-480.
- [17] Brüggén, J. 1928. *La geología de los yacimientos del salitre del Chile y las teorías que tratan de explicar su origen*. Sociedad Nacional de Minería, Boletín Minero 40, 394-406.
- [18] Brüggén, J. 1938. *El salitre*. Sociedad Nacional de minería, Boletín Minero 50, 737-754.
- [19] Cameron, E.M., Leybourne, M.I., Kelley, D.L. 2002. *Exploring for deeply covered mineral deposits: formation of geochemical anomalies in northern Chile by earthquake-induced surface flooding of mineralized groundwaters*. Geology 30, 1007-1010.
- [20] Cameron, E.M., Leybourne, M.I., Reich, M., Palacios, C. 2010. *Geochemical anomalies in northern Chile as a surface expression of the extended supergene metallogenesis of buried copper deposits*. Geochemistry: Exploration Environment, Analysis 10 (2), 157-169.
- [21] Chong, G. 1973. *Reconocimiento geológico del área Catalina-Sierra de Varas y estratigrafía del Jurásico del Profeta, Provincia de Antofagasta*. Memoria de Título (Inédito), Universidad de Chile, Departamento de Geología, 284 p.
- [22] Chong, G. 1991. *Geología de los yacimientos de nitratos de Chile. Antecedentes para establecer una teoría sobre su génesis*. in Pueyo, J.J. Génesis de Formaciones Evaporíticas. Modelos Andinos e Ibéricos. Editorial de la Universidad de Barcelona, España.
- [23] Chong, G., Gajardo, A., Hartley, A., Moreno, T. 2007. *Industrial Minerals and rocks*. in Moreno, T. & Gibbons, W. (eds) The Geology of Chile 7, 201-214.
- [24] Darwin, C. 1890. *Journal of Researches into the Natural History and Geology of the countries visited during the voyage around the World of H.M.S. 'Beagle'*. New ed. Appelton.
- [25] Elderfield, H., Truesdale, V.W. 1980. *On the biophilic nature of iodine in seawater*. Earth and Planetary Science Letters 50, 105-114.
- [26] Ellis, A.S., Johnson, T.M., Bullen, T.D. 2002. *Chromium isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment*. Science 295, 2060-2062.
- [27] Erickson, G.G. 1961. *Rhyolite tuff, a source of the salts of northern Chile*. U.S. Geological Survey Professional Paper 424-C.

- [28] Ericksen, G.E. 1963. *Geology of the salt deposits and the salt industry of Northern Chile*. US Geological Survey Open File Report, Washington DC.
- [29] Ericksen, G.E. 1981. *Geology and origin of the Chilean nitrate deposits*. U.S. Geological Survey Professional Paper 1188-B.
- [30] Ericksen, G.E. 1983. *The Chilean nitrate deposits*. *American Science* 71, 366-374.
- [31] Ericksen, G.E., Hosterman, J.W., St. Amand, P. 1988. *Chemistry, mineralogy and origin of the clay-hill nitrate deposits, Amargosa River valley, Death Valley region, California, U.S.A.* *Chemical Geology* 67, 85-102.
- [32] Fabryka-Martin, J.T., Bentley, H., Elmore, D., Airey, P.L. 1985. *Natural iodine-129 as an environmental tracer*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 337-347.
- [33] Fabryka-Martin, J.T., Davis, S.N., Elmore, D., Kubik, P.W. 1989. *In situ production and migration of ^{129}I in the Stripa granite, Sweden*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 1817-1823.
- [34] Fariás, M., Charrier, R., Carretier, S., Martinod, J., Fock, A., Campbell, D., Cáceres, J., Comte, D. 2008. *Late Miocene high and rapid surface uplift and its erosional response in the Andes of central Chile (33°-35°S)*. *Tectonics* 27, TC1005, doi:10.1029/2006TC002046.
- [35] Faure, G. 1991. *Principles and Applications of Geochemistry*. Wiley, New York.
- [36] Fehn, U. 2012. *Tracing Crustal Fluids: Applications of Natural ^{129}I and ^{36}Cl* . *Annual Reviews in Earth and Planetary Sciences* 40, 45-67.
- [37] Fehn, U., Snyder, G.T. 2005. *Residence times and source ages of deep crustal fluids: interpretation of I-129 and Cl-36 results from the KTB-VB drill site*. Germany: *Geofluids* 5, 42-51.
- [38] Fehn, U., Peters, E.K., Tullai-Fitzpatrick, S., Kubik, P.W., Sharma, P., Teng, R.T.D., Gove, H.E., Elmore, D. 1992. *^{129}I and ^{36}Cl concentrations in waters of the eastern Clear Lake area, California: Residence times and source ages of hydrothermal fluids*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 2069-2079.
- [39] Fehn, U., Moran, J.E., Snyder, G.T., Muramatsu, Y. 2007a. *The initial $^{129}\text{I}/\text{I}$ ratio and the presence of 'old' iodine in continental margins*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 259, 496-502.
- [40] Fehn, U., Snyder, G.T., Muramatsu, Y. 2007b. *Iodine as a tracer for organic material: ^{29}I results from gas hydrate systems and fore arc fluids*. *Journal of Geochemical Exploration* 95, 66-80.
- [41] Fiesta, B. 1966. *El origen del salitre de Chile*. *Sociedad Española de Historia Natural Boletín, Sección Geológica* 64(1), 47-56.
- [42] Forbes, D. 1861. *On the geology of Bolivia and southern Perú*. *Geological Society of London Quarterly Journal* 17, 7-62.

- [43] Frei, R., Rosing, M.T. 2005. *Search for traces of the late heavy bombardment on Earth - results from high precision chromium isotopes*. Earth and Planetary Science Letters 236, 28-40.
- [44] Frei, R., Gaucher, C., Poulton, S.W., Canfield, D.E., 2009. *Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes*. Nature 461, 250-253.
- [45] Frei, R., Gaucher, C., Stolper, D., Canfield, D. 2012. *Fluctuations in late Neoproterozoic atmospheric oxidation - Cr isotope chemostratigraphy and iron speciation of the late Ediacaran lower arroyo del Soldado Group (Uruguay)*. Gondwana Research, in press.
- [46] Gao, S., Luo, T.-C., Zhang, B.-R., Zhang, H.-F., Zhao, Z.-D., Hu, Y.-K. 1998. *Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China*. Geochimica et Cosmochimica Acta 62(1), 959-975.
- [47] García, F. 1967. *Geología del Norte Grande de Chile*. in Simposium sobre el Geosinclinal Andino. Sociedad Geológica de Chile. Publicación 3, 138 p.
- [48] García, M., Riquelme, R., Farías, M., Hérial, G., Charrier, R. 2011. *Late Miocene-Holocene canyon incision in the western Altiplano, northern Chile: tectonic or climatic forcing?* Journal of the Geological Society of London 168, 1047-1060.
- [49] Garreaud, R.D., Vuille, M., Clement, A.C. 2003. *The climate of the Altiplano: observed current conditions and mechanisms of past changes*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 194, 5-22.
- [50] Garreaud, R.D., Molina, A., Farías, M. 2010. *Andean uplift, ocean cooling and Atacama hyperaridity: A climate modeling perspective*. Earth and Planetary Science Letters 292, 39-50.
- [51] Garzzone, C.N., Hoke, G.D., Libarkin, J.C., Whithers, S., MacFadden, B., Eiler, J., Ghosh, P., Mulch, A. 2008. *Rise of the Andes*. Science 320, 1304-1307.
- [52] Gautier, A. 1894. *Sur un gisement de phosphates de chaux et d'alumine contenant des espèces rares ou nouvelles et sur la genèse des phosphates et nitres naturels*. Annales des Mines, sér. 9, 5, 5-53.
- [53] GERM. 2005 *Geochemical Earth Reference Model*. <http://earthref.org/GERM/index.html>.
- [54] Guha, H., Saiers, J.E., Brooks, S., Jardine, P., Jayachandran, K. 2000. *Chromium transport, oxidation and adsorption in manganese-coated sand*. Contamination Hydrology 49, 113-117.
- [55] Harrington, H. 1961. *Geology of parts of Antofagasta and Atacama province of Northern Chile*. American Association of Petroleum Geologists, Bulletin 45(2), 169-197.
- [56] Hartley, A.J. 2003. *Andean uplift and climate change*. Journal of the Geological Society of London 160, 7-10.
- [57] Hartley, A.J., Chong, G. 2002. *Late Pliocene age for the Atacama Desert: Implications for the desertification of western South America*. Geology 30, 43-46.

- [58] Hartley, A.J., May, G., Chong, G., Turner, P., Kape, S.J., Jolley, E.J. 2000. *Development of a continental forearc: A Cenozoic example from the Central Andes, northern Chile*. *Geology* 28(4), 331-334.
- [59] Hartley, A.J., Chong, G., Houston, J., Mather, A.E. 2005. *150 million years of climatic stability: evidence from the Atacama Desert, northern Chile*. *Journal of the Geological Society, London* 162, 421-424.
- [60] Hay, W.W., Wold, C.M. 1998. *The role of mountains and plateaus in a Triassic climate model*. **in** *Tectonic Boundary Conditions for Climate Reconstructions*, Crowley, T.J., Burke, K.C. (eds). Oxford University Press: Oxford.
- [61] Hervé, F., Munizaga, F., Marinovic, N., Hervé, M., Kawashita, K., Brook, M., Snelling, N. 1985. *Geocronología Rb/Sr y K/Ar del basamento cristalino de Limón Verde, Antofagasta, Chile*. *Congreso Geológico Chileno, N° 4, Actas* 3, 4-235 a 4-253.
- [62] Hervé, M., Marinovic, N. 1989. *Geocronología y evolución del Batolito Vicuña Mackenna, Cordillera de la Costa, sur de Antofagasta (24-25°S)*. *Revista Geológica de Chile* 16(1), 31-50.
- [63] Houston, J. 2006. *Evaporation in the Atacama Desert: An empirical study of spatio-temporal variations and their causes*. *Journal of Hydrology* 330, 402-412.
- [64] Houston, J., Hartley, A.J. 2003. *The Central Andean west-slope rainshadow and its potential contribution to the origin of hyper-aridity in the Atacama Desert*. *International Journal of Climatology* 23, 1453-1464.
- [65] Izbicki, J.A., Ball, J.W., Bullen, T.D., Sutley, S.J. 2008. *Chromium, chromium isotopes and selected trace elements, western Mojave Desert, USA*. *Applied Geochemistry* 23, 1325-1352.
- [66] Izbicki, J.A., Bullen, T.D., Martin, P., Schroth, B. *Delta Chromium-53/52 isotopic composition of native and contaminated groundwater, Mojave Desert, USA*. *Applied Geochemistry* 27, 841-853.
- [67] Kay, S.M., Coira, B. 2009. *Shallowing and steepening subduction zones, continental lithosphere loss, magmatism and crustal flow under the central Andean Altiplano-Puna plateau*. **in** *Backbone of the Americas: Shallow Subduction, Plateau and Ridge and Terrane Collisions*. Kay, S.M., Ramos, V.A., Dickinson, W.M. (eds), *Geological Society America Memoir* 204 (2009), 229-260.
- [68] Kay, S.M., Coira, B., Viramonte, J. 1994. *Young mafic back arc volcanic rocks as indicators of continental lithospheric delamination beneath the Argentine Puna plateau, central Andes*. *Journal of Geophysical Research* 99- B12, 224,323-24,339.
- [69] Kay, S.M., Coira, B.L., Caffè, P.J., Chang-Hwa, C. 2010 *Regional chemical diversity, crustal and mantle sources and evolution of central Andean Puna plateau ignimbrites*. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 198, 81-111.
- [70] Kelemen, P.B., Hanghoj, K., Greene, A.R. 2004. *One View of the Geochemistry of Subduction-related Magmatic Arcs, with an Emphasis on Primitive Andesite and Lower Crust*. **in** *Treatise on Geochemistry*. Holland, H.D. and Turekian, K.K. (eds), Elsevier, Amsterdam. 3, 593-659.

- [71] Keller, G., datte, T., Stinnesbeck, W., Stüben, D., Kramar, U., Berner, Z., Li, L., Perch-Nielsen, K. 1997. *The Cretaceous-Tertiary transition on the shallow Saharian Platform of southern Tunisia*. *Geobios* 30(7), 951-975.
- [72] Klohn, C. 1965. *Levantamiento geológico de los cuadrángulos Antofagasta y La Negra*. Instituto de Investigaciones Geológicas. Mapas inéditos con leyenda incompleta.
- [73] Kramer, W., Siebel, W., Romer, R.L., Haase, G., Zimmer, M., Ehrlichmann, R. 2005. *Geochemical and isotopic characteristics and evolution of the Jurassic volcanic arc between Arica (18°30'S) and Tocopilla (22°S), North Chilean Coastal Cordillera*. *Chemie der Erde* 65, 47-78.
- [74] Lawrence Livermore National Laboratory. *LLNL thermodynamic database*.
- [75] Lettau, H. 1978. *Explaining the World's Driest Climate*. University of Wisconsin Press, Madison.
- [76] Lucassen, F., Becchio, R., Harmon, R., Kasemann, S., Franz, G., Trumbull, R., Wilke., H.G., Romer, R.L., Dulski, P. 2001. *Composition and density model of the continental crust at an active continental margin - the Central Andes between 21° and 27°S*. *Tectonophysics* 341, 195-223.
- [77] MaksaeV, V. 1990. *Metallogeny, geological evolution, and thermochronology of the Chilean Andes between latitudes 21° and 26° south, and the origin of major porphyry copper deposits*. Ph.D. Thesis (Unpublished), Dalhousie University, 554 p. Canada.
- [78] Margaritz, M., Aravena, R., Peña, H., Suzuki, O, Grilli, A. 1990. *Source of Ground Water in the Deserts of northern Chile: Evidence of Deep Circulation of Ground Water from the Andes*. *Ground Water* 28, 513-517.
- [79] Marinovic, N., Smoje, L., MaksaeV, V., Hervé, M., Mpodozis, C. 1995. *Hoja Aguas Blancas, Región de Antofagasta*. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile, No. 70, 150 p.
- [80] Martin, J.B., Gieskes, J.M., Torres, M., Kastner, M. 1993. *Bromine and iodine in Peru margin sediments and pore fluids: Implications for fluids origins*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 4377-4389.
- [81] Michalski, G., Böhlke, J.K., and Thiemens, M. 2004. *Long term atmospheric deposition as the source of nitrate and other salts in the Atacama Desert, Chile: New evidence from mass-independent oxygen isotopic compositions*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 4023-4038.
- [82] Moraga, A., Chong, G., Fortt, M.A., and Henríquez, H. 1974. *Estudio geológico del Salar de Atacama, Provincia de Antofagasta*. Instituto de Investigaciones Geológicas, Boletín N° 29, 59 p., Santiago.
- [83] Moran, J.E., Fehn, U., Hanor, J.S. 1995. *Determination of source ages and migration patterns of brines from the U.S. Gulf Coast using ¹²⁹I*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 5055-5069.
- [84] Moran, J.E., Fehn, U., Teng, R.T.D. 1998. *Variations in ¹²⁹I/¹²⁷I ratios in recent marine sediments: evidence from a fossil organic component*. *Chemical Geology* 152, 193-203.

- [85] Mortimer, C. 1973. *The Cenozoic history of the Southern Atacama Desert, Chile*. Geological Society of London, Journal 129(5), 505-526.
- [86] Mpodozis, C., Marinovic, N., Smoje, I. 1993. *Eocene left lateral strike-slip faulting and clockwise block rotations in the Cordillera de Domeyko, west of Salar de Atacama, Northern Chile*. in International Symposium on Andean Geodynamics No. 2, Proceedings, 195-198. Oxford.
- [87] Mpodozis, C., Arriagada, C., Basso, M., Roperch, P., Cobbold, P., Reich, M., 2005. *Late Mesozoic to Paleogene stratigraphy of the Salar de Atacama Basin, Antofagasta, northern Chile: implications for the tectonic evolution of the Central Andes*. Tectonophysics 399, 125 - 154.
- [88] Mueller, G. 1960. *The theory of formation of north Chilean nitrate deposits through «capillary concentration»*. International Geological Congress, 21st, Copenhagen 1960, Report 1, 76-86.
- [89] Muramatsu, Y., Wedepohl, K.H. 1998. *The distribution of iodine in the Earth's crust*. Chemical Geology 147, 201-216.
- [90] Naranjo, J.A., Puig, A. 1984. *Hojas Taltal y Chañaral, Regiones de Antofagasta y Atacama*. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile, No. 62-63, 140 p.
- [91] Oschenius, C. 1888. *Einige Angaben über die Natronsalpeter-Lager landeinwärts von Taltal in der Chilinischen Provinz Atacama*. Deutsche geologische Gesellschaft Zeitschrift 40, 153-165.
- [92] Oyarzún, J., Oyarzún, R. 2007. *Massive volcanism in the Altiplano-Puna Volcanic Plateau and formation of the huge Atacama Desert Nitrate Deposits: A case for thermal and electric fixation of atmospheric nitrogen*. International Geology Review 49, 962-968.
- [93] Penrose, R.A.F.Jr. 1910. *The nitrate deposits of Chile*. Journal of Geology 18(1), 1-32.
- [94] Pissis, A. 1878. *Report upon the Desert of Atacama, its geology and mineral products*. in London, Taylor and Francis (eds) Nitrate and guano deposits in the Desert of Atacama, 1-30.
- [95] Rai, D., Zachara, J.M. 1984. *Chemical attenuation rates, coefficients and constants in leachate migration, vol 1: A critical review*. Electric Power Research Institute EA-3356.
- [96] Ramírez, C.F., and Gardeweg, M., 1982. *Hoja Toconao, Región de Antofagasta*. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile N° 54, mapa escala 1:250.000, 121 p., Santiago.
- [97] Rao, U., Fehn, U. 1999. *Sources and reservoirs of anthropogenic iodine-129 in Western New York*. Journal of Geophysical Research 63, 1927-1938.
- [98] Rech, J A., Quade, J., Hart, W.S. 2003. *Isotopic evidence for the source of Ca and S in soul gypsum, anhydrite and calcite in the Atacama Desert, Chile*. Geochimica et Cosmochimica Acta 67, 575-586.
- [99] Rech, J.A., Currie, B.S., Michalski, G., Cowan, A.M. 2006. *Neogene climate change and uplift in the Atacama Desert, Chile*. Geology 34, 761-764.

- [100] Reich, M., Palacios, C., Parada, M.A., Fehn, U., Cameron, E.M., Leybourne, M.I., Zúñiga, A. 2008. *Atacamite formation by deep saline waters in copper deposits from the Atacama Desert, Chile: evidence from fluid inclusions, groundwater geochemistry, TEM, and ^{36}Cl data*. *Minerallium Deposita* 43, 663-675.
- [101] Reich, M., Palacios, C., Vargas, G., Luo, S., Cameron, E.M., Leybourne, M.L., Parada, M.A., Zúñiga, A., You, C. 2009a. *Supergene enrichment of copper deposits since the onset of modern hyperaridity in the Atacama Desert, Chile*. *Minerallium Deposita* 44, 497-504.
- [102] Reich, M., Palacios, C., Alvear, M., Cameron, E.M., Leybourne, M.I., Deditius, A. 2009b. *Iodine-rich water involved in supergene enrichment of the Mantos de la Luna argentiferous copper deposit, Atacama Desert, Chile*. *Minerallium Deposita* 44, 719-722.
- [103] Reich, M., Snyder, G.T., Álvarez, F., Pérez, A., Palacios, C., Vargas, G., Cameron, E.M., Muramatsu, Y., Fehn, U. 2013. *Using iodine to constrain supergen fluid sources in arid regions: Insights from the Chuquicamata oxide blanket*. *Economic Geology* 108, 163-171.
- [104] Remya, P.N., Reddy, M.L. 2004. *Solvent extraction separation of titanium(IV), vanadium(V) and iron(III) from simulated waste chloride liquors of titanium minerals processing industry by trialkylphosphine oxide Cyanex 923*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79(7), 734-741.
- [105] Roger, G., Hawkesworth, C.J. 1989. *A geochemical traverse across the North Chilean Andes: evidence for crust generation from the mantle wedge*. *Earth and Planetary Science Letters* 91, 271-285.
- [106] Rotaru, M., Birck, J.L., Allegre, C.J. 1992. *Clues to early Solar System history from chromium isotopes in carbonaceous chondrites*. *Nature* 358, 465-470.
- [107] Rutllant, J., Fuenzalida, H., Aceituno, P. 2003. *Climate dynamics along the arid northern coast of Chile: the 1997-1998 DICLIMA experiment*. *Journal of Geophysical Research* 108, 4538-4542.
- [108] Schauble, E., Rossman, G., Taylor, H. 2004. *Theoretical estimates of chromium-isotope fractionations*. *Chemical Geology* 205, 99-114.
- [109] Schoenberg, R., Zink, S., Staubwasser, M., von Blanckenburg, F. 2008. *The stable Cr isotope inventory of solid Earth reservoirs determined by double spike MC-ICP-MS*. *Chemical Geology* 249, 294-306.
- [110] Schroeder, D.C., Lee, G.F. 1974. *Potential transformations of chromium in natural waters*. *Water Air Soil Pollution* 4, 355-365.
- [111] Searl, A., Rankin, S. 1993. *A preliminary petrographic study of Chilean nitrates*. *Geological Magazine* 130(3), 319-333.
- [112] SERNAGEOMIN, 2003. *Mapa Geológico de Chile: versión digital*. Servicio Nacional de Geología y Minería, Publicación Geológica Digital, No. 4 (CD-ROM, versión 1.0, 2003). Santiago.

- [113] Singewald, J.T. Jr., Miller, B.L. 1916. *The genesis of the Chilean nitrate deposits*. Economic Geology 11(2), 103-114.
- [114] Snyder, G., Aldahan, A., Possnert, G. 2010. *Global distribution of anthropogenic ^{129}I in marine and surface water reservoirs*. Geochemistry, Geophysics, Geosystems 11, Q04010, doi:10.1029/2009GC002910.
- [115] Snyder, G.T., Fehn, U. 2002. *Origin of iodine in volcanic fluids: I-129 results from the Central American Volcanic arc*. Geochimica and Cosmochimica Acta 66, 3827-3836.
- [116] Sokol, E.L., Gaskova, O.L., Kokh, S.N., Kozmenko, O.A., Seryotkin, Y.V., Vapnik, Y., Murashko, M.N. 2011. *Chromatite and its Cr^{3+} - and Cr^{+6} -bearing precursor minerals from the Nabi Musa Mottled Zone complex, Judean Desert*. American Mineralogist 96, 659-674.
- [117] Tomlinson, A.J., Blanco, N. 2007. *Geología de la franja El Abra-Chuquicamata, Región II (21°45'-22°30')*. Servicio Nacional de Geología y Minería. Informe registrado IR-07-###. 194 p. Santiago.
- [118] Ulriksen, C. 1979. *Regional geology, geochronology, and metallogeny of the Coastal Cordillera of Chile between 25°30' and 26° south*. M.Sc. Thesis (Unpublished), Dalhousie University, 221 p. Canada.
- [119] UNEP, 2001. *Dry and sub-humid lands biodiversity definitions*. Disponible en <http://biodiv.org/programmes/areas/dryland/definitions.asp> [Última visita Noviembre 2012].
- [120] Vargas, G., Rutllant, J., Ortlieb, L. 2006. *ENSO tropical-extratropical climate teleconnections and mechanisms for Holocene debris flows along the hyperarid coast of western South America (17°-24°S)*. Earth and Planetary Science Letters 249, 467-483.
- [121] Vargas, G., Palacios, C., Reich, M., Luo, S., Shen, C.C., González, G., Wu, Y.C. 2011. *U-series dating of co-seismic gypsum and submarine paleosismology in Northern Chile (23°S)*. Tectonophysics 497, 34-44.
- [122] Vuille, M. 1999. *Atmospheric circulation over the Bolivian Altiplano during DRY and WET periods and HIGH and LOW index phases of the Southern Oscillation*. International Journal of Climatology 19, 1579-1600.
- [123] Wetzell, W. 1924. *Petrographische Untersuchungen an chilenischen Salpetergesteinen*. Zeitschrift für praktische Geologie 32, 113-120, 132-142.
- [124] Wheeler, A. 2010 *Technical Report on the Aguas Blancas Property, Chile*. December, 2010.
- [125] Whitehead, W.L. 1920. *The Chilean nitrate deposits*. Economic Geology 15, 187-224.
- [126] Yoshida, S., Muramatsu, Y. 1995. *Determination of organic, inorganic and particulate iodine in the coastal atmosphere of Japan*. Journal of Radionanalytical and Nuclear Chemistry 196-2, 295-302.

- [127] Zhang, Y., Pan, K., Zhao, X., Li, ., Guo, J., Guo, M., Cai, G., Zhang, K., Zhao, M., Ha, L. 2000. *Nitrate deposits in the Xinjiang province: Urumqi, China*. Xianjiang University Press, 173 p.
- [128] Zhu, X.K., Guo, Y., Williams, R.J.P., O’Nions, R.K., Matthews, A., Belshaw, N.S., Canters, G.W., de Wall, E.C., Weser, U., Burgess, B.K., Salvato, B. 2002. *Mass fractionation processes of transition metal isotopes*. Earth and Planetary Science Letters 200, 47-62.
- [129] Zink, S., Schoenberg, R., Staubwasser, M. 2010. *Isotopic fractionation and reaction kinetics between Cr(III) and Cr(VI) in aqueous media*. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 5729-5745.

Apéndices

Apéndice A

Tablas de resultados

Tabla A.1: Concentraciones y razones de halógenos I, Cl y Br.
Concentraciones de yodo (I) y bromo (Br), ICP-MS en el Departamento de Química, Gakushuin University.
Concentraciones de cloro (Cl), cromatografía iónica en el Laboratorio de Geoquímica, Universidad de Chile.

Muestra	I [ppm]	Cl [ppm]	Br [ppm]	I/Cl	I/Br	Br/Cl
Aguas Blancas						
M1-A_A	59,60	2519	0,872	0,0237	68,34	3,46E-04
M1-B_A	24,70	7255	0,239	0,0034	103,2	3,30E-05
M1-C_A	912,4	-	0,156	-	5865	-
M1-D_A	2439	-	0,211	-	11575	-
M1-E_A	817,9	-	0,481	-	1701	-
M1-F_A	1003	-	0,177	-	5659	-
M1-G_A	102,0	-	0,225	-	453,9	-
M2-A_A	237,1	53155	0,300	0,0045	789,4	5,65E-06
M3-AA	168,8	203998	3,948	0,0008	42,74	1,94E-05
M4-AA	96,37	-	0,153	-	627,9	-
M5-B_A	152,4	3079	0,319	0,0495	477,4	1,04E-04
M6-A_A	846,7	-	0,070	-	12089	-
Baquedano						
M7-B_A	75,76	74483	0,087	0,0010	870,5	1,17E-06
M8-A_A	4,39	188666	2,324	0,0000	1,888	1,23E-05
M8-B_A	3979	86979	1184,5	0,0457	3,359	1,36E-02
M9-A_A	476,7	-	0,369	-	1293	-
M9-B_A	475,9	79820	0,152	0,0060	3137	1,90E-06
M9-C_A	92,35	286792	0,760	0,0003	121,5	2,65E-06
M9-D_A	519,4	-	0,701	-	740,7	-
M9-E_A	261,1	-	0,255	-	1022	-

Tabla A.2: Razones isotópicas $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$, error y número de átomos de ^{129}I . Resultados obtenidos vía AMS en PRIME Lab, Purdue University. Valores LCV (low current value) indican baja señal. Valores null indican muestras no analizadas.

Muestra	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ [10^{-15} at · at $^{-1}$]	Error [10^{-15}]	^{129}I [10^{12} atom/kg]
Aguas Blancas			
M1-A_A	1510.7	370.8	0.00043
M1-B_A	-	-	-
M1-C_A	148.9	9.5	0.00064
M1-D_A	189.5	15.2	0.00219
M1-E_A	659.4	236.1	0.00256
M1-F_A	191.2	13.5	0.00091
M1-G_A	323.1	115.5	0.00016
M2-A_A	435.1	74.3	0.00049
M3-AA	LCV	LCV	-
M4-AA	LCV	LCV	-
M5-B_A	209.3	48.7	0.00015
M6-A_A	446.7	99.4	0.00179
Baquedano			
M7-B_A	1580.0	244.1	0.00057
M8-A_A	-	-	-
M8-B_A	325.2	78.8	0.00614
M9-A_A	156.4	12.8	0.00035
M9-B_A	200.1	30.6	0.00045
M9-C_A	853.1	229.0	0.00037
M9-D_A	337.8	129.9	0.00083
M9-E_A	164.0	18.2	0.00020

Tabla A.3: Resultados de isótopos estables de cromo en nitratos. Se entregan los siguientes valores de $\delta^{53/52}\text{Cr}$ y su error (2SE): medición directa $\delta^{53/52}\text{Cr}$ (fract.-spk.-IEC-corr.), la corrección según la solución trazadora (spike) interna $\delta^{53/52}\text{Cr}$ (fract.-spk.-IEC-corr.) y el valor de acuerdo al estándar internacional NIST-SRM 979. Concentraciones de cromo y el parámetro Q52, que da cuenta de la proporción entre spike y muestra.

Muestra	Cr ICP-MS [ppm]	$\delta^{53/52}\text{Cr}$	$\delta^{53/52}\text{Cr}$ [fract.-spk.-IEC-corr.]	2SE	$\delta^{53/52}\text{Cr}$ [fract.-spk.-corr.]	2SE	Q52
Aguas Blancas							
M2-A	10.931	0.644	0.711	0.094			18.48
M2-A	10.931	0.711	0.778	0.065			18.48
M3-A	21.824	0.845	0.912	0.083			23.73
M6-A1	67.439	1.165	1.232	0.073			36.59
M6-A2	39.964	0.741	0.808	0.032			41.27
M1-A	1.230	1.091	1.149	0.124	1.262	0.129	4.07
M1-B	1.160	1.042	1.099	0.195	0.920	0.195	1.82
M1-E	9.779	1.148	1.206	0.033	1.111	0.034	14.43
M2-A	9.135	0.455	0.513	0.110	0.304	0.111	12.09
M5-B	1.073	0.717	0.774	0.108	1.021	0.109	2.93
M6-A	15.410	0.101	0.159	0.062	0.793	0.062	16.49
Baquadano							
M7-B	1.518	1.195	1.252	0.105	1.227	0.108	2.85
M8-A	3.871	0.050	0.108	0.072	0.351	0.072	6.00
M8-B	1.896	1.923	1.981	0.173	1.721	0.172	4.54
M9-D	1.411	1.200	1.258	0.297	0.972	0.308	3.14
M12-A	3.850	3.088	3.145	0.134	2.908	0.135	2.81
M14-A	19.208	2.685	2.742	0.035	2.621	0.036	13.24

Tabla A.4: Resultados de isótopos estables de cromo en rocas ígneas y sedimentarias. Se entregan los siguientes valores de $\delta^{53/52}\text{Cr}$ y su error (2SE): medición directa $\delta^{53/52}\text{Cr}$ (fract.-spk.-IEC-corr.), la corrección según la solución trazadora (spike) interna $\delta^{53/52}\text{Cr}$ (fract.-spk.-IEC-corr.) y el valor de acuerdo al estándar internacional NIST-. Concentraciones de cromo y el parámetro Q52, que da cuenta de la proporción entre spike y muestra.

Muestra	Cr ICP-MS [ppm]	$\delta^{53/52}\text{Cr}$	$\delta^{53/52}\text{Cr}$ [fract.-spk.-IEC-corr.]	2SE	$\delta^{53/52}\text{Cr}$ [fract.-spk.-corr.]	2SE	Q52
Rocas ígneas							
MG-1	109.252	-0.192	-0.058	0.017	0.020	0.017	22.58
T18-A	68.314	-0.078	0.056	0.014	0.264	0.015	47.79
Rocas Sedimentarias							
MC-4A	73.373	-0.105	0.029	0.022	0.142	0.022	22.25
T16-A	83.847	-0.093	0.041	0.072	-0.006	0.072	18.78
T23-A	134.543	-0.111	0.0230	0.023	-0.116	0.023	42.57
Blancos							
blank	0.013	1.867	1.924	1.334	-41.641	1.389	0.74
HCl-bk	0.048		0.692	0.888	-2.434	0.923	0.22

Tabla A.5: Resultados de isótopos estables de cromo en muestras rechazadas. Se entregan los siguientes valores de $\delta^{53/52}\text{Cr}$ y su error (2SE): medición directa $\delta^{53/52}\text{Cr}$ (fract.-spk.-IEC-corr.), la corrección según la solución trazadora (spike) interna $\delta^{53/52}\text{Cr}$ (fract.-spk.-IEC-corr.) y el valor de acuerdo al estándar internacional NIST-. Concentraciones de cromo y el parámetro Q52, que da cuenta de la proporción entre spike y muestra.

Muestra	Cr ICP-MS [ppm]	$\delta^{53/52}\text{Cr}$ SRM 979	$\delta^{53/52}\text{Cr}$ [fract.-spk.-IEC-corr.]	2SE	$\delta^{53/52}\text{Cr}$ [fract.-spk.-corr.]	2SE	Q52
Antofagasta							
M1-F	0.907	-0.419	-0.362	0.690	-1.434	0.710	3.25
M3-A	4.682	-1.294	-1.237	0.114	-0.975	0.116	8.46
M4-A	0.382	0.752	0.809	0.574	8.122	0.587	2.47
M5-A	3.183	0.694	0.751	0.175	-0.147	0.175	4.65
M7-A	0.346	-0.105	-0.048	0.733	-1.017	0.736	0.54
M9-B	0.981	1.455	1.512	0.436	0.800	0.442	1.15
M9-F	0.119	2.605	2.662	1.216	1.334	1.225	0.19
M14-B	0.248	5.144	-14.065	-16.600	-0.722	-3.297	0.27
M15-A	1.472	2.533	2.668	0.430	1.051	0.441	3.84
M18-A	0.816	-0.835	-0.701	0.558	-2.096	0.571	1.43
M18-B	0.061	2.904	3.038	2.286	-15.461	2.298	0.19
MC-04	33.845	0.112	0.247	0.030	1.579	0.030	77.95
Tarapacá							
T3-B	-	-	-	-	-	-	-
T20A	-	-	-	-	-	-	-
T25-B	0.167	-0.117	0.018	2.008	-5.920	2.012	0.34
T29-B	0.227	3.873	4.007	1.464	0.219	1.465	0.40
T30-A	0.311	2.902	3.036	1.340	-0.174	1.342	0.23
T31-B	1.195	1.842	1.977	0.383	0.544	0.383	1.03

Tabla A.6: Razones $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$, $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$, $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$, y señales medidas de ^{52}Cr , ^{48}Ti , ^{51}V y ^{56}Fe .

Muestra	$^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ [fract.-spk.-IEC-corr.]	$^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ [fract.-spk.-IEC-corr.]	$^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ [fract.-spk.-IEC-corr.]	^{52}Cr [V]	^{48}Ti [mV]	^{51}V [mV]	^{56}Fe [mV]	N
Aguas Blancas								
M1-A	0.0517370	0.1135869	0.0282737	0.266	18.21	0.31	4.85	82
M1-B	0.0517423	0.1135813	0.0282710	0.235	6.81	0.11	3.98	76
M1-E	0.0517309	0.1135934	0.0282769	1.355	1.74	0.08	6.32	82
M1-F	0.0518992	0.1134155	0.0281896	0.041	2.41	0.06	4.21	82
M2-A	0.0518045	0.1135148	0.0282382	0.199	4.31	0.04	4.88	79
M3-A	0.0519910	0.1133163	0.0281405	0.234	20.50	0.12	9.07	82
M4-A	0.0517740	0.1135484	0.0282549	0.034	96.98	0.52	4.46	81
M5-A	0.0517792	0.1135418	0.0282515	0.177	1.43	0.12	11.02	80
M5-B	0.0517767	0.1135445	0.0282528	0.363	42.97	0.54	5.72	82
M5-C	0.0517289	0.1135956	0.0282780	0.268	1.61	0.20	3.00	82
M6-A	0.0518421	0.1134746	0.0282184	0.531	21.01	0.08	4.66	79
Blancos								
blank	0.0516610	0.1136749	0.0283181	0.037	2.84	0.11	83.53	82
HCl-bk	0.0517881	0.1135351	0.0282486	0.164	11.28	27.17	10.56	82
Baquedano								
M7-A	0.0518648	0.1134512	0.0282070	0.149	32.21	0.32	5.46	34
M7-B	0.0517260	0.1135986	0.0282795	0.394	8.13	0.07	2.96	82
M8-A	0.0518476	0.1134688	0.0282155	0.515	27.02	0.34	5.83	79
M8-B	0.0516489	0.1136813	0.0283203	0.163	5.89	0.08	4.99	82
M9-B	0.0516991	0.1136281	0.0282941	0.090	2.37	0.06	4.34	82
M9-D	0.0517257	0.1135993	0.0282799	0.106	9.29	0.06	5.26	82
M9-F	0.0515817	0.1137586	0.0283592	0.142	24.78	0.32	2.01	82

Tabla A.7: Continuación tabla anterior.

Muestra	$^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ [fract.-spk.-IEC-corr.]	$^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ [fract.-spk.-IEC-corr.]	$^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ [fract.-spk.-IEC-corr.]	^{52}Cr [V]	^{48}Ti [mV]	^{51}V [mV]	^{56}Fe [mV]	N
Baquedano								
M12-A	0.0515258	0.1138135	0.0283855	0.299	2.15	0.15	5.40	82
M14-A	0.0515683	0.1137677	0.0283628	0.906	0.81	0.27	5.11	82
M14-B	0.0271745	0.0511296	0.1142421	0.000	null	758.72	684.82	52
M15-A	0.0515768	0.1137593	0.0283588	0.068	0.49	0.06	7.55	82
M18-A	0.0519347	0.1133771	0.0281706	0.071	0.44	0.09	6.56	82
M18-B	0.0515541	0.1138013	0.0283823	0.059	0.75	0.10	22.53	82
MC-04	0.0518328	0.1134846	0.0282233	1.741	33.36	6.68	11.57	82
Tarapacá								
MC-4A	0.0518559	0.1134599	0.0282112	3.123	16.40	4.10	4.04	80
MG-1	0.0518651	0.1134501	0.0282063	3.506	16.95	8.55	6.91	82
T3-B	-	-	-	-	-	-	-	-
T16-A	0.0518546	0.1134613	0.0282118	0.423	5.43	20.06	5.66	81
T18-A	0.0518530	0.1134630	0.0282127	6.510	24.50	7.90	3.58	82
T20A	-	-	-	-	-	-	-	-
T23-A	0.0518566	0.1134592	0.0282108	1.916	14.49	5.03	18.86	82
T25-B	0.0518700	0.1134586	0.0282127	0.039	0.87	0.20	7.56	80
T29-B	0.0514419	0.1139112	0.0284349	0.054	1.11	0.24	7.58	82
T30-A	0.0515430	0.1138011	0.0283803	0.087	0.96	0.22	6.95	81
T31-B	0.0516496	0.1136809	0.0283201	0.122	1.08	0.09	10.46	79

Tabla A.8: Concentraciones de cromo [ppm] medidas vía TXRF y MC-ICP-MS.

Muestra	TXRF	MC-ICP-MS
	[ppm]	[ppm]
Aguas Blancas		
M1-A	8.006	1.230
M1-E	18.504	9.779
M1-F	7.245	0.907
M2-A	18.974	9.135
M3-A	13.239	4.682
M4-A	3.866	0.382
M5-B	8.710	1.073
M6-A	23.577	15.410
Baquedano		
M7-B	12.429	1.518
M8-B	8.274	1.896
M9-B	20.238	0.981
M9-D	10.077	1.411
M12-A	34.637	3.850
M14-A	40.115	19.208
M14-B	26.578	0.248
M15-A	8.892	1.472
M18-A	13.560	0.816
M18-B	7.356	0.061
Tarapacá		
T25-B	12.959	0.167
T29-B	13.688	0.227
T30-A	31.290	0.311
T31-B	29.341	1.195

Apéndice B

Extracción de yodo

La medición de razones isotópicas $^{129}\text{I}/\text{I}$ mediante espectrometría de aceleración de masa requiere que el yodo sea extraído desde las muestras y luego purificado y precipitado como AgI . A continuación se detallan los procedimientos utilizados para la extracción de yodo a partir de muestras de nitratos y suelos, estos procedimientos se llevaron a cabo durante una pasantía de investigación en el Marine Geochemistry Laboratory, de Rice University, Texas, E.E.U.U.

B.1. Preparación de materiales y soluciones

B.1.1. Preparación de reactivos

Durante la preparación de reactivos sólo se debe emplear materiales limpios. Se debe utilizar los reactivos mencionados u otros de mayor pureza. Marcar las botellas con los reactivos preparadas indicando el nombre, concentración y fecha. Las soluciones contenidas en matraces volumétricos se deben guardar tapadas con parafilm, mientras que las botellas deben ser guardadas selladas con éste en el refrigerador.

- Solución de bisulfito de sodio (0.1M NaHSO_3): En un matraz volumétrico de 500 mL se deben disolver 5 mL de H_2SO_4 y 4.75 g de NaHSO_3 y rellenar con agua destilada de 18M Ω hasta los 500 mL.
- Solución de nitrato de plata (1M AgNO_3): En un matraz volumétrico de 50 mL se disuelven 8.5 g de nitrato de plata (Aldrich 99.9999 %, 7761-88-8).
- Solución de nitrato de sodio (0.5M NaNO_3): Se prepara en un matraz volumétrico de 100 mL, disolviendo 4.25 g de NaNO_3 .
- Hidrocloruro de hidroxilamina (1M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$): Se disuelven 6.95 g de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (EM Sciece HX0770-H) en un matraz de 100 mL.
- Solución Weeks Island (NaCl): Durante los pasos de purificación de la extracción se debe precipitar yoduro de plata en conjunto con cloruro de plata. Esto requiere la adición de una pequeña cantidad de NaCl , la cual no debe tener cantidades detectables ^{129}I . Se utiliza la siguiente solución echa con cristales de halita de Weeks Island:

1. Determinar la masa de un cristal de halita (aproximadamente 2 g) en la balanza de precisión.
 2. Disolver con agua destilada de 18.2M Ω el cristal en un matraz volumétrico de 250 mL.
 3. Calcular la cantidad de solución necesaria para obtener 2 mg de iones cloruro.
 4. Sellar con parafilm hasta su uso.
- Otros reactivos:
 - Tetracloruro de Carbono (99.9% CCl₄, Sigma Aldrich 319961).
 - Peróxido de Hidrógeno 30% H₂O₂ (Perhydrol Suprapure, EM Science #2175).
 - Ácido nítrico HNO₃ (Seastar Baseline, Ultrex)

B.2. Disolución de muestras de nitratos

Previo a la extracción líquido-líquido de yodo de las muestras de nitratos, es necesario disolver el contenido salino de éstas (que contendrá las sales de yodatos), y separarlo de su contenido detrítico. El contenido detrítico será descartado, pues sólo se desea conocer las razón ¹²⁹I/I del yodo contenido en los nitratos. Las muestras deben estar previamente pulverizadas. Las muestras serán disueltas en botellas de 250mL de polietileno de alta densidad Nalgene.

- Anotar el nombre de las muestras en las botellas y determinar y anotar la masa de cada una.
- Masar entre 30 a 50 g de muestra en la balanza de precisión, luego vertir la muestra en las botellas. Anotar la masa utilizada de cada muestra
- Agregar 100 mL de agua destilada de 18.2M Ω .
- Dejar las botellas en el agitador de muestras por al menos 1 hora.
- Centrifugar las muestras por 30 minutos a una velocidad de 1000 rpm. Sacar con cuidado de no batir la muestra.
- Marcar con el nombre de muestra correspondiente las nuevas botellas de 125 mL y vertir el líquido separado de una sólo vez en éstas. Descartar la botella con el residuo sólido.
- Medición de concentraciones: Con el fin de estimar el volumen necesario de muestra para extraer al menos 1 mg de yodo, se debe medir la concentración de éste vía ICP-OES. Para ello, en tubos de 15 mL se agrega 1 mL de cada muestra y se completa con 10 mL de agua desionizada de 18.2M Ω y se le agregan 100 μ L de las siguientes soluciones: solución de 100 ppm de escandio (Sc), solución de 100 ppm de ytrio (Y), y de una solución de TMA-H (hidróxido de tetrametilamonio). Finalmente se montan en el portamuestras del instrumento para su medición.

B.3. Extracción de yodo desde muestras de nitratos previamente disueltas

Una vez determinadas las concentraciones de yodo, se debe continuar con el proceso de extracción. En el caso de los nitratos, las soluciones deberían tener el yodo presente como yodato (IO_3^-) y ser incoloras. El proceso de extracción requiere que el yodato, insoluble en solventes orgánicos, sea reducido a yodo molecular I_2 , el cual será disuelto por éstos (tetracloruro de carbono o cloroformo) formando un complejo de color rosado a púrpura, dependiendo de la concentración de yodo. A medida de que el yodo es reducido, se formará una solución acuosa de color ámbar, a medida de que el ión peryoduro (I_3^-) se forma. En general, esto es un indicador de que la solución se encuentran en el correcto estado de oxidación para ser extraído por el solvente orgánico. Si la solución está excesivamente reducida, se formará yoduro (I^-), el cual no es soluble en solventes orgánicos y es incoloro en solución. También puede ocurrir que la solución sea sobre oxidada, formándose el ión metaperyodato (IO_4^-), que otorgará un color amarillo claro.

Durante la extracción líquido-líquido del yodo se utilizan compuestos orgánicos altamente dañinos para el organismo, por lo que el proceso debe ser llevado a cabo bajo una campana de extracción, lo más cerrada posible, y se deben utilizar los siguientes elementos de protección personal: gafas protectoras, mangas de Tyvec, delantal engomado y guantes de Viton.

1. Vertir la muestra en un embudo separador limpio de 250 o 500 mL.
2. Acidificar con 2 mL de ácido nítrico (Seastar Baseline o Ultrex). Agitar una vez y ventilar.
3. Añadir 1 mL de la solución de hidrocloreuro de hidroxilamina. Agitar una vez y ventilar. Volver a agitar.
4. Añadir 5 mL de tetracloruro de carbono, agitar y ventilar. En este punto el tetracloruro de carbono se encuentra en el fondo del embudo y debería estar de color rosado. Dejar escurrir el tetracloruro de carbono en un vaso limpio, tapar. En caso de no estar rosado, agregar nuevamente 0.5 mL de hidrocloreuro de hidroxilamina, y volver a agitar hasta lograr el color rosado.
5. Repetir el paso anterior hasta que el solvente no cambie de color.
6. Ahora, es necesario oxidar la muestra. Para ello agregar 0.5 mL de peróxido de hidrógeno y 1 mL de ácido nítrico, junto con los 5 mL de tetracloruro de carbono. Agitar y ventilar. Si se vuelve rosado, escurrir el tetracloruro de carbono.
7. Repetir el paso anterior 1 a 2 veces. Volver a reducir con 0.5mL de hidrocloreuro de hidroxilamina hasta que el solvente se mantenga incoloro. Drenar el tetracloruro de carbono restante hacia el vaso con la muestra.
8. Eliminar la solución acuosa restante en un contenedor de desechos. *El contenedor debe ser una bottella de HDPE (polietileno de alta densidad), y debe guardarse en la campana de residuos con la tapa levemente suelta. No se debe utilizar contenedores de vidrio, ya que el peróxido restante en la solución puede liberar oxígeno, y causar que estos contenedores exploten.*
9. Enjuagar el embudo separador con una piseta con agua destilada de 18.2MΩ. Vertir el tetracloruro de carbono que contiene el yodo en el embudo.

10. Añadir 10 mL de la solución de bisulfito de sodio, con el fin de re-extraer el yodo hacia una solución acuosa nuevamente. Agitar y ventilar. Si el tetracloruro de carbono sigue rosado, añadir 1 mL de bisulfito de sodio y agitar de nuevo. Repetir hasta que el solvente se vuelva incoloro.
11. Cuando el tetracloruro de carbono está incoloro, dejar escurrir a un vaso de desechos, y eliminar en un contenedor separado para éste. Drenar la solución acuosa a un tubo para centrifuga de vidrio de 15 mL, propiamente marcado.
12. Utilizar una pipeta de Pasteur para remover las gotas de tetracloruro de carbono restantes que podrían estar en el fondo del tubo para centrifuga.

La adición de peróxido de hidrógeno o hidrocloreuro de hidroxilamina dependerá del estado de oxidación de la solución de yodo. Se debe alternar de acuerdo al tipo de muestras que se tratan.

B.4. Preparación de *targets* de AgI

Los *targets* de yoduro de plata se producen al añadir iones de plata a la solución acuosa re-extraída de yodo. Sin embargo, la solución con AgI debe ser purificada antes de dejar que ésta precipite. La adición de iones cloruro permite la co-precipitación de AgI y AgCl. Este procedimiento previene la precipitación de la plata con diferentes especies de azufre.

1. Añadir 200 μL de la solución de cloruro de sodio Weeks Island, con el fin de aportar 2 mg de iones cloruro (Cl^-) a la solución re-extraída de yodo en el tubo para centrifuga. Agitar suavemente.
2. Añadir 200 μL de la solución de nitrato de plata. Precipitarán tanto el cloruro de plata (blanco) como el yoduro de plata (amarillo). Tapar con parafilm y agitar en el mezclador brevemente.
3. Añadir agua destilada de 18.2M Ω a cada tubo, de manera que estén balanceados en volumen (y en peso) para la centrifuga. Centrifugar los tubos por 10 a 20 minutos. Decantar y descartar la solución.
4. Añadir 4 mL de hidróxido de amonio al precipitado que queda en el tubo. Agitar nuevamente. El cloruro de plata debería ser disuelto, dejando sólo yoduro de plata. Descartar el amonio en un contenedor propio.
5. Agregar agua destilada de 18.2M Ω y agitar tapado hasta que la muestra quede suspendida en la solución. Centrifugar por 10 minutos.
6. Decantar, descartar la solución en el contenedor de amonio y añadir nuevamente agua destilada de 18.2 M Ω y agitar hasta que la muestra sea suspendida en la solución. Centrifugar por 10 minutos.
7. Los 2 pasos anteriores, al menos dos veces más. La solución no debería tener olor a amonio. Finalmente, decantar y descartar la solución. Dejando el yoduro de plata húmedo en el fondo del tubo.
8. Envolver el tubo en papel de aluminio y dejar secar bajo una lámpara de calor dentro de la campana de extracción, hasta la noche siguiente, o hasta que esté completamente seco.

9. Utilizar una micro-espátula limpia para soltar la muestra que se encuentra en el fondo del tubo y dejar sobre un pedazo de papel encerado previamente tarado. Determinar la masa de la muestra al 0.00001g.
10. Continuar con el procedimiento de embalaje para el laboratorio seleccionado.

Apéndice C

Extracción y purificación de cromo

La medición de isótopos estables vía espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS) de cromo requiere que el cromo sea extraído desde las muestras y luego purificado y ducido como Cr(III) completamente. A continuación se detallan los procedimientos utilizados para la extracción y purificación de cromo a partir de muestras de nitratos y suelos, además de muestras de rocas ígneas, rocas sedimentarias y carbonatos. Estos procedimientos se llevaron a cabo durante una pasantía de investigación en el Laboratorio de Geoquímica Isotópica del Instituto de Ciencias de la Tierra en Eberhard Karls Universitat Tübingen, Alemania.

C.1. Digestión de las muestras

Con el fin de llevar al cabo los procesos de extracción y purificación del cromo a partir de muestras de rocas, es necesario destruir las asociaciones minerales que contienen cromo para que éste sea llevado a solución. Este proceso será distinto dependiendo el tipo de muestra, como en el caso de los nitratos, sólo será necesario disolver los cromatos minerales y descartar su fracción detrítica. Para las muestras de rocas ígneas y sedimentarias, el cromo se encontrará en los silicatos, los cuales debe ser destruidos con el fin de liberarlo. Durante todo el procedimiento se utilizan los vasos Savilex de politetrafluoroetileno (PTFE, teflón), y se debe cuidar la contaminación cruzada de las muestras, nombrando correctamente los vasos, tubos, y descartando las puntas de pipetas utilizadas para cada muestra.

La cantidad de muestra a utilizar dependerá de la concentración de cromo de ésta. Se calcula la masa para obtener una cantidad de 5 μg de cromo. Además se debe agregar la solución del spike ^{54}Cr - ^{50}Cr en la cantidad óptima, que está dada por la razón entre el peso de la muestra y la concentración de cromo en el spike (23 $\mu\text{g}/\text{L}$).

C.1.1. Disolución de nitratos

En las muestras de nitratos se midieron las concentraiones de cromo en la mitad de las muestras, por lo que se siguió el proedimiento previamente descrito, en el resto de las muestras se estimó que la cantidad necesaria era de 250 mg más 127 mg de la solución spike.

1. Anotar los nombres de las muestras en vasos Savillex limpios de 7 mL. Luego cada vaso se deben añadir 1,2 mL de agua destilada 18.2MΩ. En una balanza de precisión, se añade la muestra correspondiente y se anota la masa de ésta.
2. Disolver la muestra durante la noche sobre una platina caliente a 90°C.
3. Transferir las muestras y su residuo detrítico completamente a los tubos para centrifuga (Eppendorf) de 1.5 mL. Centrifugar los tubos durante 5 minutos a una velocidad de 12000 rpm.
4. Se limpian los vasos, para ello deben se enjuagados con agua destilada 18.2MΩ y luego dejarse cerrados con 4 mL de HCl 6M sobre una platina caliente durante 20 minutos. Posteriormente se descarta el ácido, y se enjuagan con agua destilada de 18.2MΩ, se dejan secar por 5 minutos sobre la platina caliente.
5. Tranferir con una pipeta 1 a 1.1 mL a los vasos de 7 mL limpios. Dejar secar durante la noche en una platina caliente a 120°C.
6. En la balanza de precisión añadir la solución de spike doble ^{54}Cr - ^{50}Cr de 23 $\mu\text{g}/\text{mL}$ a las muestras secas en los vasos. Determinar y anotar la masa de spike añadida a cada muestra.
7. Se agregan 0.5 mL de HNO_3 5M, y se dejan secar las muestras en una platina caliente durante la noche con el fin de liberar el cloruro.

C.1.2. Digestión de rocas silicatadas

En las rocas silicatadas no se midió previamente la concentración de cromo con el fin de determinar la cantidad de muestra y spike doble a usar, sino que se utilizaron valores referenciales.

1. Agregar 0.5 mL de agua destilada 18.2 MΩ a los vasos de 10 mL. En una balanza de precisión, vertir la muestra pulverizada, determinar y anotar su masa.
2. Dentro de las campanas de extracción, añadir 1 mL de ácido nítrico concentrado y purificado (HNO_3 14.5M).
3. Añadir 1 mL de ácido fluorhídrico purificado (HF 48 %), utilizar guantes de neopreno durante esta operación, los cuales deben dejarse dentro de la campana de extracción, junto con la punta de la pipeta utilizada y el vaso de desechos de HF (plástico, nunca de vidrio).
4. Dejar reaccionar en frío por 1 a 2 horas dentro de las campanas de extracción. Y luego dejar secar durante la noche sobre una platina caliente a 120°C.
5. Nuevamente se añaden 1 mL de ácido nítrico concentrado y 2 mL de ácido fluorhídrico concentrado.
6. Se dejan reaccionar en una platina caliente a 120°C durante 24 horas como mínimo. Luego se dejan secar en ésta misma.
7. A la muestra seca en el vaso se le agregar 1.4 mL de ácido clorhídrico purificado (HCl 6M) y se deja reaccionar por 24 horas sobre una platina caliente a 120°C. Una vez que está todo disuelto, se deja secar durante la noche en una platina caliente.

8. En el caso de que existan residuos de material orgánico (rocas sedimentarias) en la solución, se debe transferir la muestra a un tubo de centrífuga de 1.5 mL para separar la fracción orgánica. Se limpian los vasos de acuerdo a lo establecido previamente y se transfiere la muestra con una pipeta al vaso limpio. En el caso de que el residuo orgánico no sea removido del vaso después de la limpieza, se utiliza uno nuevo.

C.2. Extracción líquido-líquido

El procedimiento de extracción por solvente permite remover Fe, Ti y V, los cuales son críticos para la medición de isótopos de cromo, ya que son los que generarán interferencias isobáricas. Al hacer la extracción líquido-líquido de estos cationes, la purificación de cromo será más eficiente que si sólo se llevara a cabo la extracción cromatográfica.

1. Preparación de la solución de Cyanex®923 y kerosene:
 - En una botella de polipropileno de alta densidad de 1 L, se agregan 200 a 250 mL de HCl 4M. Esta solución permitirá capturar el cromo que contengan los solventes orgánicos.
 - La solución de Cyanex®923 (Cytec Industries Inc.) y kerosene debe estar en una proporción 16:23, por lo tanto se agregan 212.5 mL de Cyanex®923 y 287.5 mL de kerosene en un matraz volumétrico.
 - Agitar la mezcla y vertir en la botella de 1 L.
 - Agitar la botella de manera que el HCl capture el cromo de los solventes orgánicos.
2. Agregar a las muestras secas 4mL de una solución de HCl 4M. Dejar disolver sobre una platina caliente a 80°C y luego dar un baño de ultrasonido durante 5 minutos.
3. En tubos plásticos de 15mL previamente limpiados y marcados, se agregan 4mL de la solución orgánica (Cyanex y kerosene).
4. Vertir las muestras disueltas en los tubos con la solución orgánica.
5. Dejar en el mezclador por 5 minutos y luego centrifugar los tubos por 5 minutos a 5000 rpm para obtener la separación de la solución orgánica y la muestra. En este momento, la solución orgánica debería adquirir un color amarillo debido al Fe.
6. Retirar la solución orgánica con una pipeta y cuidando de no tocar la muestra acuosa. Descartar en una botella separada.
7. Repetir los 2 pasos anteriores hasta que la solución de Cyanex y kerosene salga incolora.
8. Ahora es necesario retirar completamente el solvente orgánico, para ello se debe cambiar la punta de la pipeta para cada muestra.
9. Transferir cada muestra a un nuevo vaso de 7mL, utilizando una pipeta, y cuidando de no tocar el solvente orgánico residual que queda en las paredes del tubo, el cual será descartado.
10. Finalmente, dejar las muestras secar durante la noche sobre una platina caliente.

C.3. Preparación para la extracción cromatográfica

La extracción de cromo vía cromatografía de aniones implica una preparación previa de las muestras, las cuales deben ser oxidadas con el fin formar los aniones cromato y dicromato (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), los cuales serán retenidos por la resina de intercambio de aniones. Las columnas cromatográficas deben ser montadas y se debe preparar la resina de intercambio de aniones.

C.3.1. Oxidación de las muestras

La oxidación del cromo de las muestras se realiza con una solución de peroxidisulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) y ácido clorhídrico.

1. Añadir 0.5 mL de HCl al 0.25M a las muestras secas en los vasos. Completar con 4 mL de agua destilada de 18.2M Ω .
2. Se deja disolver las muestras sobre una platina caliente a 90°C, y luego se llevan a un baño de ultrasonido por 5 minutos. Repetir estos pasos si es necesario.
3. Una vez enfriada la muestra, se transfiere a un matraz Erlemeyer de 25 mL propiamente rotulado.
4. Se preparan 5 mL de solución de peroxidisulfato de amonio 0.4M por muestra. Para ello se disuelven 456 mg de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ por cada 10 mL de agua destilada de 18.2 M Ω .
5. Añadir 0.5 mL de la solución de peroxidisulfato de amonio a cada muestra, y cubrir los matraces con las tapas de vidrio.
6. Para la oxidación se deben dejar los matraces tapados sobre una platina caliente a 120°C por 30 minutos, hasta que comiencen a liberar oxígeno («silban»).
7. Retirar los matraces y dejar enfriar en un baño de agua.
8. Una vez fría la muestra, transferirla a un tubo de 15 mL para ser centrifugada durante 5 minutos a una velocidad de 5000 rpm.

C.3.2. Preparación de las columnas cromatográficas

Las columnas cromatográficas utilizadas corresponden al modelo Spectrum®PP Column 104704, y se utiliza la resina de intercambio de aniones, Dowex®AG-18X, 100-200 mesh. La preparación de las columnas sigue el siguiente procedimiento:

1. Añadir la resina seca a un matraz Erlenmeyer de 500 mL.
2. Para limpiar la resina se agrega agua destilada de 18.2M Ω y se enjuaga la espuma que se produce, se debe repetir el proceso, al menos 3 veces, hasta que no se forme espuma. Dejar que la resina decante.
3. Montar las columnas en los estantes, destapar y añadir agua destilada de 18.2M Ω previo al montaje de la resina. Agregar un vaso de desechos bajo cada columna.

4. Agitar el matraz que contiene la resina, de manera que ésta entre en suspensión y agregar entre 1 a 1.5 mL de esta solución a las columnas. Es importante que la columna contenga agua antes de cargar la resina, de esta manera se evita que ésta se compacte demasiado.
5. Llenar las columnas con agua y cubrir con sus respectivas tapas para ser guardadas. La extracción cromatográfica de cromo es un proceso largo, por lo que es recomendable continuar al día siguiente.
6. Asignar una columna a cada muestra y rellenar el listado correspondiente.

C.4. Extracción cromatográfica de cromo

El proceso de extracción cromatográfica consiste en el montaje de la muestra, de manera que el cromo queda retenido en la resina de intercambio de aniones, y luego una serie de eluciones que permiten la purificación de la muestra al eliminar los otros metales. Finalmente se debe reducir el cromo de cromato (CrO_4^-) a Cr(III), para liberarlo de la resina, y luego ser capturado.

Antes de montar la muestra a la columna cromatográfica, se debe limpiar la resina y condicionarla, bajo los siguientes pasos:

1. 5 mL de HNO_3 5M, para remover el cromo y otros metales.
2. 4 mL de agua destilada de 18.2M Ω para remover el HNO_3 .
3. 5 mL de HCl 2M, para limpiar la resina.
4. 4 mL de agua destilada de 18.2M Ω para remover el HCl.
5. Finalmente se condiciona la resina con 5 mL de HCl 0.025M, al igual que la solución de la muestra.

Una vez montada la muestra las eluciones a seguir son las siguientes:

1. Se realizan cuatro pasos de enjuague con 5 mL de ácido clorhídrico (HCl 0.2M).
2. Enjuague con 1 mL de HCl 2M.
3. Enjuague con 2 mL de HCl 2M. En este punto todos los alcalis son removidos.
4. Se realizan cuatro eluciones con 4 mL de agua destilada de 18.2M Ω . En este punto, la muestra está purificada, se han removido los metales de transición y se continúa con la captura del cromo.
5. Cambiar los vasos de desechos, por los vasos previamente limpiados de las muestras correspondientes bajo cada columna.
6. Se prepara una solución de HNO_3 2M, y H_2O_2 para reducir el cromo. En una proporción de 80:1. El peróxido de hidrógeno actuará como agente reductor, ya que en este caso aportará con protones. Luego se procede con los pasos de elución para la recolección del cromo.
7. Elución con 1 mL de HNO_3 2M + H_2O_2 , recolección de cromo.

8. Se realizan 2 pasos de elución con 2 mL de HNO_3 2M + H_2O_2 , para recolección de cromo.
9. Se termina con una elución de 1 mL de HNO_3 2M + H_2O_2 , última recolección de cromo, se retiran los vasos de las muestras y son secados en una platina caliente durante la noche, para ser guardados previos a su medición.
10. Antes de desechar la resina, se debe limpiar con 10 mL de H_2O para remover el HNO_3 . Luego descartar.