



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

**TASAS DE TRANSFERENCIA SEDIMENTARIA
EN LA CUENCA DEL RÍO ÑUBLE : ESTIMACIÓN
BASADA EN DESEQUILIBRIOS EN LA SERIE DEL URANIO-238**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE GEÓLOGO

FRANCISCO DANIEL DEL CAMPO ROJAS

PROFESOR GUÍA:
MARTIN REICH MORALES

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
JACOBUS LE ROUX
SEBASTIEN CARRETIER

SANTIAGO DE CHILE
JULIO 2010

Resumen

Las series del U y del Th son tres cadenas de decaimiento radioactivo que terminan en isótopos estables de plomo, pasando por varios nucleidos radioactivos intermedios. Cualquier sistema natural cerrado debería alcanzar después de un cierto tiempo lo que se denomina el equilibrio secular, que consiste en un estado estacionario donde las proporciones entre los nucleidos de la serie son iguales a constantes conocidas. Una desviación del equilibrio secular (desequilibrio) se debe a algún proceso de fraccionamiento químico o isotópico. El retorno al equilibrio de un cierto nucleido de la serie (respecto del padre) debería ocurrir en un tiempo proporcional a su vida media en un sistema cerrado, aunque en la naturaleza rara vez se cumple esta condición.

La cuantificación de los desequilibrios en la serie del ^{238}U en sistemas fluviales permite acotar la escala de tiempo en que ocurren los fenómenos responsables del fraccionamiento y el eventual retorno al equilibrio. Esta metodología se ha aplicado en ríos de larga trayectoria como el Ganges (Granet *et al.*, 2007) y el Amazonas (Dosseto *et al.*, 2006a), pero no todavía en ríos de trayectoria corta en un margen convergente como el chileno. Uno de los objetivos del proyecto SESPEED, en el cual se enmarca esta memoria, es realizar esto último. En esta memoria se abordó la cuantificación de tiempos de transporte de sedimentos en la cuenca del río Ñuble en Chile central. Para ello se midió las razones de actividad entre ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th y ^{226}Ra (serie del ^{238}U), en 8 muestras de sedimentos del lecho del río estudiado.

Para caracterizar la evolución de los sedimentos río abajo y poder interpretar los desequilibrios, se analizó en las muestras: (a) la composición química de elementos mayores y traza, (b) la mineralogía por difracción de rayos X y (c) las razones isotópicas de Sr y Nd. De forma complementaria se realizó análisis de elementos mayores y traza en siete muestras de agua del río Ñuble. Los datos químicos sugieren que la principal fuente sedimentaria son las rocas volcánicas andesíticas a basálticas de las Formaciones Cola de Zorro, Trapa-Trapa y Cura-Mallín, habiendo también aportes menores del batolito granítico del curso alto del río. Esta interpretación es apoyada por la composición de tierras raras e isotópica de Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) y Nd ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) de los sedimentos, la cual es muy similar a la de rocas volcánicas de volcanes activos geográficamente cercanos. La composición isotópica de Sr y Nd se mantiene dentro de un rango pequeño si se compara con sedimentos del río Amazonas, lo que sugiere que el período de maduración de los sedimentos es mucho más corto en el río Ñuble que en el río Amazonas (hasta ~100 ka según Dosseto *et al.*, 2006a).

La evolución química e isotópica de los sedimentos se interpreta como el resultado de los fenómenos siguientes: aportes sedimentarios desde fuentes distintas a las rocas volcánicas (batolito granítico en la cordillera, formaciones sedimentarias en la Depresión Central), disolución preferencial de minerales ferro-magnesianos, deposición progresiva de partículas en suspensión al entrar en el valle central.

El ^{234}U está prácticamente en equilibrio secular respecto del ^{238}U , aunque el ^{230}Th presenta ligeras desviaciones del equilibrio respecto del ^{234}U , especialmente río abajo. La razón U/Th en los sedimentos se mantiene casi constante a lo largo del río, y las concentraciones de U y Th en el agua del río son bajas (< 1 ppt y < 0,1 ppt respectivamente). Esto permite afirmar que tanto el uranio como el torio son prácticamente inmóviles en los sedimentos. La razón de actividad ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) no difiere de 1,00 en más de 8%. Los desequilibrios son mucho menores que aquellos medidos en los ríos Ganges (Granet *et al.*, 2007) o Amazonas (Dosseto *et al.*, 2006a), lo que apoya la hipótesis de tiempos de residencia sustancialmente menores. Bajo el supuesto de aportes nulos (o pérdida) de Ra entre las cuarta y la quinta muestras (tramo de 20 km), se llegó a una tasa de transferencia sedimentaria mínima de $\sim 14 \text{ m a}^{-1}$ (20 km en ~ 1400 años).

Résumé

Les séries de l'U et le Th sont des chaînes de désintégration radioactive qui se composent de plusieurs nucléides radioactifs, se terminant en isotopes stables de plomb. Tout système fermé devrait atteindre après un certain temps ce qu'on appelle l'équilibre séculaire, un état stationnaire où les ratios des nucléides de la série sont égales à des constantes connues. Un écart par rapport à l'équilibre séculaire est dû à un processus de fractionnement chimique ou isotopique. Le retour à l'équilibre d'un certain nucléide dans la série par rapport au père devrait se produire dans un temps proportionnel à sa demi-vie dans un système fermé, bien que dans la nature cette dernière condition est rarement remplie.

La quantification des déséquilibres dans la série de ^{238}U dans des systèmes naturels permet d'estimer le temps, dans lequel se produisent les phénomènes responsables du fractionnement. Cette méthodologie a été appliquée à quelques fleuves ayant un long trajet, par exemple le Gange (Granet *et al.*, 2007) et l'Amazone (Dosseto et al., 2006a), mais pas encore dans des rivières courtes d'une marge convergente. Le stage dont ce rapport donne un compte rendu, a été fait dans le cadre d'un projet de recherche sur la quantification des temps de transport sédimentaire dans le versant ouest des Andes Centrales. Spécifiquement, les échantillons analysés sont des sédiments provenant de huit points le long de la rivière Ñuble au centre du Chili. Le travail de laboratoire a été fait au Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LhyGeS), dans le cadre du projet SESPEED financé par le CNRS. Les isotopes mesurés appartiennent à la série de ^{238}U (^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra).

Pour caractériser l'évolution des sédiments en aval et interpréter les déséquilibres dans les échantillons les analyses suivantes ont été faites: (a) les concentrations des éléments majeurs (par ICP-AES) et traces (par ICP-MS), (b) la minéralogie par diffraction des rayons X et (c) les rapports isotopiques de Sr et Nd (par MC-ICP-MS). Une analyse complémentaire des éléments majeurs et traces a été réalisée dans sept échantillons d'eau de la rivière Ñuble. La composition chimique et la signature isotopique de Sr-Nd des sédiments suggèrent que la principale source sédimentaire sont les roches volcaniques andésitiques à basaltiques des Formations Trapa-Trapa et Cura-Mallin, ayant également des contributions subordonnées du batholite granitique de la chaîne. En normalisant les données des sédiments par rapport à l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et le Thorium (Th), il y a une tendance à la baisse pour le Fe, Mg, Ca, Mn, Sc, V et Co, et à l'augmentation de K, Rb et Ba, ce qui est interprété comme le résultat de trois phénomènes: la météorisation des minéraux mafiques, les apports provenant du batholite granitique de la chaîne, et le dépôt progressif des particules en suspension entrant dans la vallée.

La composition isotopique du Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) et Nd ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) est très semblable à celle des roches volcaniques des volcans actifs proches géographiquement, et reste dans une petite gamme par rapport à l'évolution des sédiments dans le bassin du fleuve Amazone. Ceci suggère que la période de maturation des sédiments est beaucoup plus courte dans la rivière Ñuble que dans le fleuve Amazone (jusqu'à ~ 100 ka selon Dosseto et al., 2006a).

^{234}U est pratiquement à l'équilibre séculaire par rapport à ^{238}U , mais le ^{230}Th montre des légères déviations de l'équilibre, surtout en aval. En outre, le ratio U/Th dans les sédiments reste à peu près constant le long de la rivière, la concentration d'U et Th dans l'eau de la rivière est faible (<1 ppt et $<0,1$ ppt, respectivement). Tout cela indique que l'uranium et le thorium sont pratiquement immobiles dans les sédiments étudiés. Le rapport d'activité ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) dans les sédiments commence à partir de 1,00 (équilibre séculaire) et augmente jusqu'à une valeur maximale de 1,082, en forte baisse à 1,045 et reste à ce niveau-ci. Après l'interprétation des résultats un taux de transfert de sédiments minimum de 14 m par an a été estimé (20 km dans environ 1400 ans).

Agradecimientos

Agradezco profundamente el apoyo incondicional de toda mi familia, a lo largo de toda mi vida, y particularmente durante mi carrera, gratitud especialmente dedicada a mis padres *Cecilia* y *Guillermo*, así como a mi hermano *Felipe* y a mis abuelitos *Marta*, *Rodolfo*, *Eileen* y *Mario*.

Les doy mil gracias a mis compañeros, profesores auxiliares y amigos de Geología, de la facultad y de otros lados, por compartir todas esos momentos que ya suman años, en la sala de clases o en el patio de los naranjos, en terreno, de vacaciones y en la ciudad, aprendiendo, riendo y creciendo juntos (la lista es larga, así que ármese de paciencia o pase al siguiente párrafo): *Álvaro Contreras (don Carter)*, *Andrés Quezada (don Ramón)*, *Alejandra Serey*, *Aranzazú Bulnes (tutú)*, *Carlos Rozas*, *Carmen Bustamante (penita)*, *Carolina Guzmán (chica)*, *Carolina Miralles (caro)*, *Carolina Valenzuela (caro)*, *Constanza Urresty (cony)*, *Claudio Vergara (ciego)*, *Daniel Bertin*, *Daniel Díaz*, *Daniel González*, *Daniela Jerez*, *David Bustos (guatón)*, *Diego García (carcass)*, *Diego Salas (larry)*, *Estéban Leiva (chuck)*, *Estéban Salazar (chala)*, *Felipe Astudillo*, *Felipe Coloma (waren)*, *Felipe Orellana (felipín)*, *Felipe Tapia*, *Fernanda Álvarez (las dos feñas)*, *Fernando López (feña)*, *Fernando Poblete (pájaro)*, *Francisco Delgado*, *Gabriel Orozco*, *Gonzalo Huerta (chalo)*, *Hernán Bobadilla*, *Hugo Ulloa (pollo)*, *Ismael Murillo (isma)*, *Jacqueline Puratich (jacky)*, *Javier Álvarez*, *Javier Cortés (buho)*, *Javier Valenzuela (nacho)*, *Javiera Morandé*, *Javiera Vidal*, *Joaquín Cáceres*, *Jose Escribano*, *José Ignacio Sánchez (nachiwis)*, *Joseline Tapia*, *Leonardo Baeza (leo)*, *Luis López (mito)*, *M. Carolina Soto*, *M. Eliana Lorca*, *M. Pía Rodríguez*, *María Náquira*, *María Vargas*, *Marisol Lara*, *Martín Jacques (mahoma)*, *Martín Lemus*, *Matías Peña (ataxia)*, *Manuel Olivares*, *Mauricio Muñoz*, *Miguel Bravo*, *Natalia Garrido (naty)*, *Nicolás Anguita*, *Oscar Benavente*, *Pablo González*, *Pablo Sánchez*, *Paola Martínez*, *Patricia Galvez*, *Paula Castillo*, *Paula Muñoz*, *Paulina Cecci*, *Rodolfo Lagos*, *Rodolfo Ferrando*, *Rodrigo Luca*, *Rodrigo Otero (rotero)*, *Sebastián Nuñez*, *Sergio Calderón (checho)*, *Susana Henríquez (susy)*, *Tania Sauma*, *Tomás Opazo (topazo)*, *Valeria Ramírez (vale)*, *Valentina Flores (vale)*, *Violeta Tolorza (la violle) ...*

Expreso mi gratitud hacia mis profesores y maestros por su paciencia, motivación por enseñarnos y calidad humana, particularmente a mis "profes" de Geología y Geofísica (en orden cronológico respecto a mi carrera): *Francisco "Pancho" Hervé*, *Jaime Campos*, *Francisco Munizaga*, *Alfonso Rubilar*, *Emilio Vera*, *Gabriel Vargas*, *César Arriagada*, *Martin Reich*, *Diego Morata*, *Luisa Pinto*, *Denis Legrand*, *Andrés Pavez*, *Mauricio Calderón*, *Jacobus Le Roux*, *Miguel Ángel Parada*, *José Cembrano*, *Brian Townley*, *Sébastien Carretier*, *Luis Lara*, *Reinaldo Charrier*, *Sofía Rebolledo*, *Sergio Sepúlveda*, *Carlos Palacios* y *Victor Maksaev*.

Agradezco la valiosa y sacrificada labor de los funcionarios del departamento de Geología (y de la facultad), sin ellos nada de esto sería posible: *María Rosa*, *Arnoldo Quilodrán (el quilo)*, *Carlos Gómez (don Carlos)*, *Rosa Flores (Rosita)*, ...

Les doy las gracias a mis profesores guía *Martin Reich*, *Sébastien Carretier* y *Jacobus Le Roux*, por su amabilidad, disponibilidad y paciencia.

Agradezco a todo el equipo del Laboratorio de Hidrología y Geoquímica de Estrasburgo (LHyGeS: Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg), especialmente a *François Chabaux*, *Eric Pelt* y *Mathieu Granet*, por haberme acogido amablemente y guiarme durante mi estadía en esa institución entre octubre de 2009 y marzo de 2010. Al IRD y el CNRS por el financiamiento de mi pasantía en el marco del proyecto SESPEED.

¡¡Muchísimas gracias a todos ustedes de corazón!!

Contenidos

CAPÍTULO 1: Introducción	9
1.1 Formulación.....	9
1.2 Objetivos.....	11
CAPÍTULO 2: Series del uranio y del torio	12
2.1 Generalidades.....	12
2.2 Causas de desequilibrio en la serie del U-238.....	15
2.3 Desequilibrios en ambientes acuosos.....	16
CAPÍTULO 3: Hidrología, morfología y clima	19
3.1 Hidrología.....	19
3.2 Relieve.....	19
3.3 Clima.....	21
CAPÍTULO 4: Marco geológico	22
4.1 Paleozoico.....	22
4.2 Mesozoico.....	22
4.3 Cenozoico.....	22
4.4 Rocas intrusivas.....	25
CAPÍTULO 5: Métodos analíticos	27
5.1 Molienda de muestras.....	27
5.2 Mineralogía por difracción de rayos X.....	27
5.3 Manipulaciones químicas.....	28
5.4 Preparación de filamentos.....	30
5.5 Espectrometría de masas.....	32
CAPÍTULO 6: Resultados	39
6.1 Muestras.....	39
6.2 Elementos mayores y traza (ICP-AES, ICP-MS).....	39
6.3 Mineralogía por difracción de rayos X.....	42

6.4 U, Th y Ra: Razones de actividad y concentraciones (TIMS)	43
6.5 Razones isotópicas de Sr y Nd (TIMS y MC-ICPMS)	44
CAPÍTULO 7: Discusión	46
7.1 Elementos mayores y traza e isótopos de Sr y Nd.....	46
7.2 Desequilibrios en la serie del U-238	53
CAPÍTULO 8: Interpretaciones y conclusiones	61
8.1 Química e isótopos de Sr y Nd	61
8.2 Desequilibrios en la serie del U-238	62
Referencias	64
Anexo A: Gráficos de elementos mayores y traza	69
Anexo B: Resinas cromatográficas	83
B.1 Resinas intercambiadoras de iones.....	83
B.2 Resinas de extracción.....	87
Anexo C: Dilución isotópica	88
Anexo D: Cálculo de razones isotópicas	91

Indice de Figuras

Figura 1: Vidas medias de los nucleidos de las series del uranio y del torio (Bourdon <i>et al.</i> , 2003).....	13
Figura 2: Relieve y red de drenaje del río Itata. Los puntos muestreados se indican con círculos rojo.....	20
Figura 3: Precipitación y temperatura medias mensuales en la Estación Meteorológica de Chillán.....	21
Figura 4: Unidades geológicas de la cuenca del río Itata. Los puntos rojos son los puntos de muestreo.....	23
Figura 5: Esquema del funcionamiento de un espectrómetro de masa Thermo Scientific Triton (TIMS).....	33
Figura 6: Esquema de las trayectorias de los iones bajo la influencia del electroimán.....	34
Figura 7: Elementos mayores y traza normalizados respecto a Th y Al ₂ O ₃	46
Figura 8: Perfiles de tierras raras de sedimentos (semilog) normalizados respecto a rocas volcánicas.....	50
Figura 9: Perfiles de tierras raras de muestras del río Ñuble normalizados resp. a basaltos oceánicos.....	50
Figura 10: ϵ_{Nd} vs. $^{87}Sr/^{86}Sr$: comparación con sedimentos del río Amazonas. Tomado de Viers <i>et al.</i> (2008).....	51
Figura 11: Gráfico ϵ_{Nd} vs. $^{87}Sr/^{86}Sr$. Los triángulos corresponden a rocas de volcanes activos cercanos.....	52
Figura 12: Gráfico ($^{234}U/^{238}U$) vs. distancia a lo largo del thalweg del río Ñuble (Itata para el punto en 155 km).....	53
Figura 13: Gráfico ($^{230}Th/^{234}U$) vs. distancia a lo largo del thalweg del río Ñuble (Itata para el punto en 155 km).....	54
Figura 14: Gráfico U/Th y ($^{230}Th/^{232}Th$) vs. distancia a lo largo el río Ñuble.....	54
Figura 15: Gráfico ($^{230}Th/^{232}Th$) vs. ($^{238}U/^{232}Th$) en muestras de sedimentos del río Ñuble.....	55
Figura 16: Gráfico ($^{226}Ra/^{230}Th$) vs. distancia a lo largo del thalweg del río Ñuble (Itata para el punto en 155 km).....	56
Figura 17: Gráfico Ba/Th vs. distancia a lo largo del thalweg del río Ñuble en sedimentos.....	57

Figura 18: Gráfico Ba/Z vs. distancia a lo largo del thalweg del río Ñuble en muestras de agua.	59
Figura 19: Gráfico ($^{226}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$) vs. ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) en sedimentos del río Ñuble.....	60
Figura 20: Gráfico ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) vs. ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) en sedimentos del río Ñuble.	60
Figura 21: Esquema de la estructura de la resina (fuente: página web de EICHROM).....	87

Indice de Tablas

Tabla 1: Pesaje de muestras y spike, utilizando una balanza analítica con una precisión de 5 µg.	28
Tabla 2: Protocolo de ataques ácidos.....	29
Tabla 3: Procedimiento de impregnación de filamentos.....	31
Tabla 4: Comparación del instrumental de espectrometría de masas.....	37
Tabla 5: Concentraciones de elementos mayores en las muestras de sedimentos del río Ñuble (% peso).	39
Tabla 6: Concentraciones de elementos mayores en las muestras de agua del Río Ñuble (ppm).	40
Tabla 7: Concentraciones de elementos traza en las muestras de sedimentos.	41
Tabla 8: Concentraciones de elementos traza y algunos mayores en muestras de agua del río Ñuble	42
Tabla 9: Interpretación de los difractogramas de rayos X en roca total de sedimentos del río Ñuble.	42
Tabla 10: Interpretación de difractogramas de las fracciones arcillosas (<2 µm): muestras del río Ñuble.	43
Tabla 11: Razones de actividad entre nucleidos de la serie del U-238 (²³⁸ U, ²³⁴ U, ²³⁰ Th y ²²⁶ Ra) y ²³² Th.....	44
Tabla 12: Concentraciones de U, Th y ²²⁶ Ra en muestras de sedimento del río Ñuble obtenidas por TIMS.	44
Tabla 13: Razones isotópicas de Sr y Nd en las muestras de sedimentos obtenidas por TIMS e ICP-MS.	45
Tabla 14: Proporciones entre La y tierras raras pesadas (Tb, Ho, Er y Tm) en sedimentos del río Ñuble.	51
Tabla 15: Resinas usadas para la separación química.....	83
Tabla 16: Clasificación de resinas según carga eléctrica del grupo funcional.....	84
Tabla 17: Función de alguna de las resinas de extracción de EICHRON.....	87

CAPÍTULO 1: Introducción

1.1 Formulación

A medida que un macizo de roca se meteoriza progresivamente desde la superficie, la zona expuesta a la atmósfera es fracturada y alterada, y el material es erosionado dando origen a sedimentos. El lapso entre el comienzo de la meteorización de un volumen de roca, y la erosión del mismo se denomina tiempo de meteorización. Considerando esta “línea temporal de base”, el tiempo de transferencia sedimentaria corresponderá a la edad de la erosión.

La cuantificación de esta escala temporal es de gran importancia no solo en áreas como la sedimentología, geomorfología fluvial e hidrología, sino también en tectónica y evolución de macizos cordilleranos (Bourdon *et al.*, 2003). Por ejemplo, en los modelos de dinámica morfológica de cuencas de drenaje, es uno de los parámetros esenciales (ej. Crave y Davy, 2001; Verhaar *et al.*, 2008). Los resultados de estos modelos muestran que la evolución temporal de una red de drenaje depende fuertemente de las capacidades de transporte y erosión de los ríos de una cuenca. Dicha capacidad es descrita, entre otras cantidades, por un tiempo característico de transporte.

Recientemente, algunos autores han estudiado la meteorización y la pedogénesis (formación de suelo) a través de metodologías basadas en los desequilibrios de la serie del uranio (ej. Chabaux *et al.*, 2003; Dosseto *et al.*, 2006a). Tanto la meteorización *in situ*, es decir, la descomposición química y física de rocas frescas en su lugar de afloramiento (por efectos oxidativos y de disolución acuosa), como la maduración de sedimentos en presencia de agua producen un fraccionamiento (o separación química) de elementos, en particular del uranio (U) y del torio (Th) contenidos inicialmente en los minerales constituyentes de la roca. Dichos fraccionamientos químicos, junto con un eventual fraccionamiento isotópico de U, generan desequilibrios en las series del U y del Th, por ejemplo, la del uranio-238 (Bourdon *et al.*, 2003).

Como se explica más adelante (ver 2.1), el tiempo de regreso al equilibrio en un sistema cerrado es proporcional a la vida media del segundo isótopo de la cadena de decaimiento (^{234}U en este caso). La duración de los procesos que producen fraccionamiento en diversos ambientes, en particular el fluvial, es del mismo orden de magnitud que las vidas medias de tres nucleidos de la serie del uranio-238 (^{238}U): ~245 ka para el uranio-234 (^{234}U), ~75 ka para el torio-230 (^{230}Th) y ~1,6 ka para el radio-226 (^{226}Ra). Gracias a ello, es posible medir desequilibrios significativos en muestras de sedimentos fluviales. Luego, como explican Chabaux *et al.* (2003), a partir de su adecuada interpretación y modelamiento se puede estimar (o al menos acotar) tiempos de maduración y transporte sedimentarios (ej. Granet *et al.*, 2007; Dosseto *et al.*, 2006a,b,c; Vigier *et al.*, 2001; Plater *et al.*, 1988, 1994). Otros estudios han logrado caracterizar cuantitativamente la dinámica de la meteorización y de la formación de suelos (ej. Braun *et al.*, 1993; Gueniot *et al.*, 1988a,b).

Es importante también mencionar, que existen otras aproximaciones para abordar la pregunta del tiempo de transferencia sedimentaria. Por ejemplo, los nucleidos cosmogénicos (TCN: Terrestrial Cosmogenic Nucleids) han sido medidos en sedimentos para cuantificar tasas de erosión promedio a la escala de cuenca (ej. Granger *et al.*, 1996; Schaller *et al.*, 2001; Riebe *et al.*, 2001a,b; Schaller *et al.*, 2002; Riebe *et al.*, 2004; Schaller *et al.*, 2004; von Blanckenburg *et al.*, 2004; von Blanckenburg, 2005; Kirchner *et al.*, 2006, Carretier *et al.*, 2009), como también

edades de exposición de depósitos aluviales (ej. Ritz *et al.*, 1995; Anderson *et al.*, 1996; Repka *et al.*, 1997; Brown *et al.*, 1998; Hancock *et al.*, 1999; van-der Woerd *et al.*, 2002; Siame *et al.*, 2004; Ritz *et al.*, 2006; Regard *et al.*, 2006). Sin embargo, no existe hasta la fecha un método establecido para la cuantificación a escala geológica de los tiempos de transporte de sedimentos, siendo ésta una línea de investigación relativamente nueva.

El enfoque de los desequilibrios en las series del U ha sido usado en estudios de transporte de sedimentos en ríos de larga trayectoria y con extensas hoyas hidrográficas, por ejemplo, en tributarios del río Amazonas (Dosseto *et al.*, 2006a,b,c) y en tributarios del río Ganges (Granet *et al.*, 2007). Sin embargo, este enfoque no ha sido empleado aún en ríos de trayectoria corta en un margen continental activo, por ejemplo en la vertiente occidental de los Andes.

A lo largo de la vertiente occidental de los Andes Centrales, donde se enmarca la región de interés de este trabajo (cuenca del río Ñuble), las principales características tectónicas relativas a la subducción de la placa de Nazca bajo la placa Sudamericana (espesor litosférico, ángulo de subducción, ángulo, tasa de convergencia, historia de la deformación, ...) ¹, así como el clima (precipitaciones, temperaturas, historia climática, ...) presentan variaciones desde importantes a enormes. Por otro lado, la morfología de un río y su cuenca dependen a escala geológica de varios factores: del clima (Vandenbergh, 2002; Huisink, 1999; Bogaart *et al.*, 2002; Bogaart y van Balen, 2000), de la tectónica regional (Riebe *et al.*, 2001a,b), de las litologías presentes y de la actividad volcánica. Por ello, no es extraño encontrar a lo largo de Chile, cuencas con una amplia gama de morfologías. Es intuitivo plantear entonces que la capacidad de transporte de un río y la tasa de erosión promedio en su cuenca, dependen a escala geológica, de forma directa, y en mayor o menor medida, de todos los factores climáticos y tectónicos mencionados, así como de las litologías y la actividad volcánica.

En esta Memoria de Título se aborda la cuantificación de tiempos de transporte de sedimentos a lo largo del río Ñuble utilizando los desequilibrios de la serie del uranio-238 en muestras de sedimentos. Este estudio constituye un primer paso dentro de un proyecto de investigación más amplio, el proyecto SESPEED, que pretende probar dos métodos para medir velocidades de transporte de sedimentos gruesos fluviales (carga de fondo) en los Andes Centrales entre los 30°S y los 38°S (ríos Bío-Bío, Tigririca, Cachapoal, Limarí, Choapa, etc.): desequilibrios en la serie del U-238 y nucleidos cosmogénicos. Este proyecto es financiado por el IRD de Francia (Institut de Recherche pour le Développement) y dirigido por el Dr. Carretier del LMTG de Toulouse (Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie). Participan del proyecto investigadores del LMG T y del LHyGeS de Estrasburgo (Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg), con la colaboración de dos académicos del Departamento de Geología (FCFM, Universidad de Chile).

Para esta memoria se escogió el río Ñuble, por dos motivos: (a) se contaba con suficientes muestras para estudiar la evolución de sus sedimentos a lo largo de su curso, y (b) al presetar su cuenca una escorrentía superficial grande y un clima húmedo respecto de los ríos muestreados para el proyecto, se esperaba a priori encontrar en el Ñuble desequilibrios máximos dentro de este conjunto de muestras.

¹ A lo largo de la vertiente occidental de los Andes Centrales el espesor elástico litosférico aumenta de sur a norte (Tassara *et al.*, 2007). También existe en esa zona un segmento de flat-slab (subducción plana) entre los 30°S y los 33°S con una gran variación del ángulo de subducción, que coincide espacialmente con la zona de los valles transversales. Respecto de la historia de la deformación, además del alzamiento de los Andes, un buen ejemplo es el Sistema de Fallas de Atacama, que jugó un rol fundamental durante el Neógeno entre los 20°S y los 27°S, actuando como una barrera para los sedimentos provenientes del este (Riquelme *et al.*, 2003).

1.2 Objetivos

Objetivo general

Estimar tiempos de transporte fluvial en la cuenca del río Ñuble, con el propósito de caracterizar cuantitativamente su dinámica sedimentaria.

Objetivos específicos

Se empleó un enfoque similar al usado por Granet *et al.* (2007) y Dosseto *et al.* (2006c), es decir, medir, interpretar y modelar los desequilibrios de la serie del ^{238}U en sedimentos fluviales del río Ñuble. Se formularon los siguientes objetivos específicos.

1. Estudiar la química de elementos mayores y traza, la mineralogía y la isotopía de Sr-Nd en las muestras, con el propósito de caracterizar la evolución de los sedimentos.
2. Obtener, por espectrometría de masas, las razones de actividad entre nucleidos de la serie del ^{238}U (^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra), así como las proporciones isotópicas de Sr y Nd, en muestras de sedimento tomadas en distintos puntos del cauce principal del río Ñuble, y otros puntos de la cuenca del río Itata.
3. Usar los antecedentes geoquímicos y geológicos, para constreñir el comportamiento de los isótopos de U, Th y Ra, y a partir de ello interpretar los desequilibrios medidos y estimar tiempos de residencia sedimentaria.

CAPÍTULO 2: Series del uranio y del torio

2.1 Generalidades

Las denominadas “series del uranio y del torio” corresponden a tres cadenas de desintegración radioactiva, que comienzan con un nucleido de la serie de los actínidos con una vida media ($t_{1/2}$) larga, específicamente el uranio-238 (^{238}U , $t_{1/2} \approx 4,47$ Ga), el uranio-235 (^{235}U , $t_{1/2} \approx 0,707$ Ga) y el torio-232 (^{232}Th , $t_{1/2} \approx 14,1$ Ga), y terminan con un isótopo estable de plomo (^{206}Pb , ^{207}Pb y ^{204}Pb , respectivamente; ver Figura 1). Entre el padre (actínido) y el hijo (plomo) existen pasos intermedios de decaimiento, los cuales tienen vidas medias mucho menores, desde microsegundos a pocos cientos de miles de años. En un sistema cerrado, es decir, sin intercambio de materia con su medio, las concentraciones N_k de los nucleidos de cualquier serie de desintegración radioactiva, satisfacen el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales (Bourdon *et al.*, 2003).

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 \cdot N_1$$

$$\frac{dN_k}{dt} = -\lambda_k \cdot N_k + \lambda_{k-1} \cdot N_{k-1} \quad \forall k \geq 2$$

Las constantes λ_k , llamadas “constantes de desintegración”, definen las velocidades de decaimiento radioactivo de cada reacción en la cadena, siendo inversamente proporcionales a las vidas medias². Aplicando la transformada de Laplace a estas ecuaciones, Bourdon *et al.* (2003) llegaron a la solución explícita de las cantidades N_k como funciones del tiempo.

$$N_m(t) = \sum_{i=1}^m A_i^m e^{-\lambda_i t} \quad \forall m \in \{1, \dots, n\} \quad \forall t \geq 0$$

$$A_i^m \equiv \sum_{j=1}^i N_j^0 \frac{\lambda_j}{\lambda_m} \prod_{k=j:k \neq i}^m \frac{\lambda_k}{\lambda_k - \lambda_i}$$

Naturalmente, se cumple la siguiente condición de consistencia.

$$N_m(0) = N_m^0 \quad i.e.$$

$$N_m^0 = \sum_{i=1}^m A_i^m \quad \forall m \in \{1, \dots, n\}$$

Equilibrio secular y desequilibrio:

Se define primero el concepto de equilibrio radioactivo, y enseguida el de desequilibrio. Por simplicidad, consideremos los dos primeros nucleidos en la serie, es decir el nucleido padre A_1 y su hijo A_2 , cuyas concentraciones en un sistema cerrado satisfacen las ecuaciones de arriba, *i.e.*

² $\lambda = \ln(2) / t_{1/2}$

Table 2. Half-lives for the U- and Th- decay series nuclides, with decay modes.

²³⁸ U decay chain			²³⁵ U decay chain			²³² Th decay chain		
Nuclide	Half-life	Ref.	Nuclide	Half-life	Ref.	Nuclide	Half-life	Ref.
²³⁸ U α	4,4683 ± 0.0048 Byrs	1	²³⁵ U α	0.70381 ± 0.00096 Byrs	1	²³² Th α	14,0100 Byrs	4
²³⁴ Th β	24.1 days	2	²³¹ Th β	1.063 days	2	²²⁸ Ra β	5.75 ± 0.03 yrs	4
²³⁴ Pa β	6.69 hours	2	²³¹ Pa α	32,760 ± 220 yrs	5	²²⁸ Ac β	6.15 hours	2
²³⁴ U α	245,250 ± 490 yrs	3	²²⁷ Ac α,β	21.77 ± 0.02 yrs	4	²²⁸ Th α	1.912 ± 0.002 yrs	4
²³⁰ Th α	75,690 ± 230 yrs	3	²²⁷ Th α	18.72 days	2	²²⁴ Ra α	3.66 days	2
²²⁶ Ra α	1599 ± 4 yrs	4	²²³ Fr α,β	22 min.	2	²²⁰ Rn α	55.6 sec	2
²²² Rn α	3.823 ± 0.004 days	4	²²³ Ra α	11.435 days	2	²¹⁶ Po α	0.145 sec	2
²¹⁸ Po α,β	3.04 min	2	²¹⁹ At α,β	50 sec	2	²¹² Pb β	10.64 hours	2
²¹⁸ At α,β	1.6 sec	2	²¹⁹ Rn α	3.96 sec	2	²¹² Bi α,β	1.009 hours	2
²¹⁸ Rn α	35 msec	2	²¹⁵ Bi β	7.7 min	2	²¹² Po β	0.298 μsec	2
²¹⁴ Pb β	26.9 min	2	²¹⁵ Po α,β	1.78 msec	2	²⁰⁸ Tl β	3.053 min	2
²¹⁴ Bi α,β	19.7 min	2	²¹⁵ At α	0.1 msec	2	²⁰⁸ Pb	stable	
²¹⁴ Po α	0.1637 msec	2	²¹¹ Pb β	36.1 min	2			
²¹⁰ Tl β	1.3 min	2	²¹¹ Bi α,β	2.14 min	2			
²¹⁰ Pb α,β	22.6 ± 0.1 yrs	4	²¹¹ Po α	0.516 sec	2			
²¹⁰ Bi α,β	5.01 days	2	²⁰⁷ Tl β	4.77 min	2			
²¹⁰ Po α	138.4 ± 0.1 days	4	²⁰⁷ Pb	stable				
²⁰⁶ Hg β	8.2 min	2						
²⁰⁶ Tl β	4.2 min	2						
²⁰⁶ Pb	stable							

*References: 1. Jaffey et al. (1971); 2. Lide (1998); 3. Cheng et al. (2000); 4. Holden (1990); 5. Robert et al. (1969)

Figura 1: Vidas medias de los nucleidos de las series del uranio y del torio (Bourdon *et al.*, 2003).

$$N_1 = N_1^0 e^{-\lambda_1 t}$$

$$N_2 = \left(N_2^0 - N_1^0 \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \right) e^{-\lambda_2 t} + N_1^0 \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{-\lambda_1 t}$$

De la Figura 1, es claro que $\lambda_2 \gg \lambda_1$, luego $T_{1/2_1} \gg T_{1/2_2}$. Consideremos el tiempo "t" que ha transcurrido desde que el sistema estuvo abierto, es decir desde que realizó intercambios de elementos con el medio por última vez. Si "t" es suficientemente grande para que $\exp(-\lambda_2 t)$ sea despreciable, pero no así $\exp(-\lambda_1 t)$, se puede hacer la siguiente aproximación.

$$\lambda_2 \cdot N_2 = \left(\lambda_2 \cdot N_2^0 - \frac{\lambda_1 \cdot N_1^0}{1 - \lambda_1 / \lambda_2} \right) e^{-\lambda_2 t} + \frac{\lambda_1 \cdot N_1}{1 - \lambda_1 / \lambda_2}$$

$$\dots \approx (\lambda_2 \cdot N_2^0 - \lambda_1 \cdot N_1^0) e^{-\lambda_2 t} + \lambda_1 \cdot N_1 \approx \lambda_1 \cdot N_1$$

Si se considera la ecuación diferencial para la cantidad N_2 , se notará que la condición anterior implica directamente $dN_2/dt \approx 0$. Esta condición se denomina **equilibrio radioactivo o equilibrio secular** (Bourdon *et al.*, 2003), y consiste para un sistema cerrado, en un equilibrio entre la tasa de formación de nucleidos A_2 a partir de A_1 ($N_1 \lambda_1$), y la tasa de formación de nucleidos A_3 a partir de A_2 ($N_2 \lambda_2$). En este contexto, la **actividad** de un nucleido A_1 se define como $N_1 \lambda_1$, y siendo A_1 el padre de A_2 , (A_2/A_1) denota la **razón de actividad** ("activity ratio") del sistema A_2 - A_1 , dada por $(A_2/A_1) \equiv (N_2 \lambda_2)/(N_1 \lambda_1)$ (Bourdon *et al.*, 2003). La condición de equilibrio radioactivo se reduce a la igualdad entre las actividades del nucleido padre y la del hijo. El equilibrio secular equivale a una razón de actividad (A_2/A_1) igual a 1.

Un **desequilibrio** en la cadena o serie de desintegración se define como cualquier desviación de la condición de equilibrio secular. Tomando en cuenta el caso del sistema A_1 - A_2 , la siguiente aproximación es válida si $\lambda_1 \ll \lambda_2$.

$$\lambda_2 \cdot N_2 \approx (\lambda_2 \cdot N_2^0 - \lambda_1 \cdot N_1^0) e^{-\lambda_2 t} + \lambda_1 \cdot N_1$$

$$\text{luego } \left[\left(\frac{A_2}{A_1} \right) - 1 \right] \approx \left[\left(\frac{A_2}{A_1} \right)_0 - 1 \right] e^{-\lambda_2 t}$$

Es directo constatar que el proceso de retorno al equilibrio radioactivo depende esencialmente de λ_2 , sean cuales sean las condiciones iniciales de desequilibrio ($\lambda_2 N_2^0 - \lambda_1 N_1^0 \neq 0$). Y el tiempo de retorno al equilibrio será $T_{Eq} \approx 6 \cdot (t_{1/2})_2 = 6 \cdot \ln(2)/\lambda_2$ después del cual, si el sistema ha permanecido cerrado, se habrá restablecido el equilibrio radioactivo. Así, T_{Eq} es de unas seis veces la máxima vida media de los nucleidos intermedios de la cadena (todos menos el primero, el padre). Visto de otro modo, la velocidad de reacción (regreso al equilibrio) está siempre determinada por la constante de velocidad más lenta. Por ende, para la serie del uranio-238, después de seis veces la vida media del uranio-234 (aprox. 1,5 Ma) un sistema cerrado estará en equilibrio secular. La clave de este método está en que las diferencias de comportamiento geoquímico de los elementos involucrados: U, Th, Ra, etc. (ej. comportamiento en solución, adsorción, etc), producen fraccionamiento y ruptura del equilibrio.

2.2 Causas de desequilibrio en la serie del U-238

Como se dijo en la sección 1.1, la serie del ^{238}U es de particular interés para su aplicación al estudio de fenómenos que ocurren en escalas de tiempo del orden de decenas a cientos de miles de años, hasta 1 Ma (similar a las vidas medias del ^{234}U , ^{230}Th y ^{226}Ra). Tal es el caso de la maduración y el transporte de sedimentos fluviales, y es por eso que se concentra la atención en esta serie. Los desequilibrios en la serie del ^{238}U son producidos mediante dos categorías de mecanismos: el fraccionamiento químico y los efectos del *alpha-recoil*.

2.2.1 Fraccionamiento químico

Algunos procesos naturales, tales como los cambios de fase, la meteorización o la fusión parcial de una roca, producen difusión química entre el sistema (rocas, granos minerales, magma, sedimentos, agua, etc.) y su medio, de forma tal que el intercambio de elementos es diferenciado. Es decir, hay elementos que entran o salen del sistema en forma preferencial respecto de otros, modificando las proporciones entre los elementos que afectan (sus abundancias relativas). Este fenómeno se llama **fraccionamiento químico**, y depende de las características geoquímicas de los elementos en cuestión (en el caso de la serie del ^{238}U éstos son U, Th, Ra, Pa, ...), así como de las condiciones químicas y físicas del sistema y su entorno. Si se trata de aquellos elementos presentes en una serie de desintegración radioactiva, es evidente que el fraccionamiento provoca desequilibrio radioactivo³. Para los ambientes superficiales, en particular el fluvial, las variables que controlan el fraccionamiento son: la temperatura, la composición del agua, la actividad de microorganismos, la presencia de coloides, presencia de minerales capaces de adsorber elementos, etc. Los mecanismos de fraccionamiento químico en ambientes fluviales son detallados más adelante (ver 2.3).

2.2.2 Alpha-recoil

Este fenómeno ocurre con aquellos nucleidos radioactivos con “modo de decaimiento alfa”, es decir, cuyo mecanismo implica la desintegración de su núcleo en uno más liviano (en 4 u.m.a.) y un núcleo de He o partícula alfa (e.g. ^{238}U , ^{234}U o ^{230}Th en la serie del ^{238}U). Cuando ocurre la desintegración radioactiva del nucleido padre, debido a la fuerza de Coulomb (y a las fuerzas nucleares) entre el nucleido hijo y la partícula alfa, éstos se alejan uno del otro violentamente. La partícula alfa es mucho más liviana que el nucleido hijo, y es eyectada a una gran velocidad, mucho mayor que la velocidad de retroceso (*recoil*) del hijo, por conservación de momentum y energía. El núcleo de He causa una estela recta de daños en la estructura cristalina, lo que puede facilitar localmente la difusión de elementos dentro del cristal, en particular del nucleido hijo y/o padre. Por otro lado, el nucleido hijo puede ser dislocado de su posición cristalina, propiciando su movilización. Si el padre estaba cerca del borde del cristal, esa dislocación puede significar la salida directa del hijo del cristal hacia una fase vecina (ej.

³ También existe el fraccionamiento isotópico, i.e. el intercambio entre el sistema y su medio de un isótopo con respecto a otro en forma diferenciada. La naturaleza diferenciada de dicho intercambio, se debe a las diferencias relativas de masa entre los isótopos de uno o más elementos. Por ejemplo, el oxígeno tiene tres isótopos estables (^{16}O , ^{17}O y ^{18}O), siendo el más liviano también el más abundante. Cuando el agua de mar se evapora, aquellas moléculas de H_2O que contienen sólo ^{16}O cambian de fase con mayor probabilidad que el resto de las moléculas de agua. Sin embargo, es sabido que este fenómeno afecta principalmente a los elementos de baja masa atómica, y por ende bajo número atómico. Los isótopos de elementos más pesados, como el uranio o el torio, tienen diferencias relativas de masa tan pequeñas, que el efecto es en general despreciable.

otro cristal, una solución acuosa o la atmósfera).

En la serie del ^{238}U , este mecanismo es el responsable del fraccionamiento isotópico entre el ^{238}U y el ^{234}U , pues propicia la movilidad del nucleido hijo respecto de la del padre.

2.3 Desequilibrios en ambientes acuosos

2.3.1 Movilidad del Th

Chabaux *et al.* (2003) afirman que el Th es altamente insoluble y casi inmóvil en un perfil de meteorización con $\text{pH}>3-4$, aunque puede llegar a ser móvil en presencia de ácidos orgánicos. Según los mismos autores existen dos explicaciones a este comportamiento: (a) el Th se encuentra principalmente en minerales residuales primarios y secundarios, incluyendo minerales accesorios relictos, y posiblemente en minerales de arcilla (Middleburgh *et al.*, 1988; Braun *et al.*, 1993); y (b) el Th se encuentra fuertemente ligado o adsorbido a minerales neoformados como partículas de arcilla y/o hidróxidos de Fe (Middleburgh *et al.*, 1988; Gueniot *et al.*, 1988a,b). Así, por un lado el Th se da en minerales resistentes a la meteorización y la erosión, y por otro, si llega a ser disuelto, es muy probable que no migre significativamente al ser adsorbido en forma muy estable a ciertos minerales. Sin embargo, por su alta afinidad a la materia orgánica, puede ser movilizado con ésta, así como mediante algunos complejos inorgánicos, como sulfato, fluoruro, fosfato e hidróxido. El Th sólo se encuentra en la naturaleza como un catión tetravalente (Chabaux *et al.*, 2003).

2.3.2 Movilidad del U

A diferencia del Th, el U es altamente móvil. Los datos termodinámicos indican que en condiciones superficiales, las especies de U estables en presencia de H_2O más abundantes son los estados de oxidación U^{IV} y U^{VI} (Chabaux *et al.*, 2003). En condiciones oxidantes, el U ocurre como U^{VI} , formando el ion uranilo (*uranyl*) UO_2^{2+} , y forma fácilmente complejos con carbonato e hidróxido, y también con fosfato y fluoruro (Chabaux *et al.*, 2003). La formación de estos compuestos de uranilo aumenta sustancialmente la solubilidad del U, por ejemplo, la solubilidad de la uraninita aumenta debido a la presencia de CO_2 y la consecuente formación de carbonatos de uranilo (Chabaux *et al.*, 2003). Ligandos orgánicos, tales como los ácidos húmico, fúlvico y cítrico, también pueden unirse con fuerza al U y modificar sustancialmente su movilidad (Gascoyne, 1992; Lenhart *et al.*, 2000; Montavon *et al.*, 2000).

El fenómeno de adsorción o retención en la superficie de minerales es de gran relevancia en el comportamiento del U en ambientes acuosos, pudiendo limitar su movilidad. La capacidad de adsorción de U disminuye desde los hidróxidos de Fe y el gel de sílice, a las arcillas y micas, y a los ópalos (Chabaux *et al.*, 2003). Por ejemplo, en ambientes reductores, la bentonita es un buen fijador de uranio, y parece ser un catalizador de la reducción del U^{VI} adsorbido en U^{IV} insoluble por materia orgánica (Giaquinta *et al.*, 1997). El pH de la solución, entre otras varias variables físico-químicas, influencia fuertemente la capacidad de retención de U por los minerales (Chabaux *et al.*, 2003). Los mecanismos involucrados en la inmovilización parcial del

U en suelos y perfiles de meteorización son: (1) su concentración en minerales accesorios relictos, y (2) adsorción a o coprecipitación con hidróxidos de Fe amorfos, minerales de arcilla y/o materia orgánica (Moreira-Nordemann y Sieffermann, 1979; Tieh *et al.*, 1980; Gueniot *et al.*, 1988a,b; Middleburgh *et al.*, 1988).

La actividad de microorganismos es otro fenómeno que puede afectar la movilidad del U en la naturaleza. Se ha mostrado que bacterias reductoras de hierro y azufre son capaces de reducir U^{VI} en U^{IV} (Fredrikson *et al.*, 2000; Lovley *et al.*, 1991; Lovley y Phillips 1992; Spear *et al.*, 2000). Según Suzuki y Banfield (1999), los numerosos mecanismos de acumulación de U por microbios, se subdividen en dos grandes categorías: dependientes del metabolismo (vía la acción de enzimas) e independientes del metabolismo (*ej.* interacciones de algún complejo de U con zonas de la célula cargadas eléctricamente). La fijación de radio-nucleidos por coloides (macromoléculas, virus y fragmentos de microbios: de 1 a 1000 nm de diámetro) produce de forma variable, y a veces importante, fraccionamiento en el sistema U-Th (Chabaux *et al.*, 2003).

2.3.3 Movilidad del Ra

La solubilidad del Ra es generalmente baja excepto en aguas salinas y reducidas (no es el caso de ríos) donde puede formar complejos con cloruros y sulfatos (Dickson, 1985; Langmuir y Melchior, 1985; Sturchio *et al.*, 1993) o con carbonatos en solución acuosa (Rihs y Condomines, 2002). El Ra también puede ser adsorbido bajo determinadas condiciones, lo que puede limitar su movilidad (Chabaux *et al.*, 2008).

2.3.4 Alpha-recoil

Finalmente, pero no de forma menos relevante, el fenómeno del alpha-recoil puede afectar la movilidad del átomo hijo (Chabaux *et al.*, 2003).

Los daños en la estructura cristalina (y/o la oxidación de $^{238}U^{IV}$ en $^{234}U^{VI}$) debido a las reacciones de desintegración radioactiva, aumentan la movilidad del ^{234}U respecto al ^{238}U , haciéndolo más propenso a ser incorporado a una solución acuosa (Chabaux *et al.*, 2003). Los resultados de varios estudios, tanto en silicatos como en minerales radioactivos, indican que el nucleido hijo puede ser movilizado más fácilmente debido al "recoil" y que la eficiencia de su incorporación en solución es función del tiempo de "annealing" o tiempo de recuperación de la estructura cristalina. Este mecanismo de fraccionamiento es más efectivo, mientras más corta sea la escala temporal sobre la cual ocurre la disolución del nucleido hijo (a su vez proporcional a la vida media del padre) en comparación con el tiempo de "annealing"⁴. En consecuencia, este mecanismo es más eficiente para nucleidos padres con vidas medias relativamente cortas (Chabaux *et al.*, 2008).

La eyección directa de átomos desde fases minerales hacia una fase fluida es uno de los mecanismos de liberación de ^{234}U en aguas naturales (Kigoshi, 1971) y de Th, Ra y Rn en aguas subterráneas (Sun y Semkow, 1998), y da cuenta del desequilibrio ^{238}U - ^{234}U (Chabaux *et al.*, 2003). El ^{226}Ra puede ser directamente eyectado a la fase acuosa por "alpha-recoil" de

⁴ Para la muscovita el tiempo de "annealing" puede llegar a los 100 ka, mientras que es de 15 ka para la monacita (fosfato rico en tierras raras, entre ellas Th).

nucleos de ^{230}Th . Para una distribución homogénea de ^{230}Th en el volumen de un grano mineral, se predice una proporción entre átomos de ^{226}Ra eyectados y producidos entre $1,3 \cdot 10^{-4}$ y $3 \cdot 10^{-2}$ en función del tamaño y la forma del grano (Chabaux *et al.*, 2008). Sin embargo, se han observado elevadas concentraciones de ^{222}Rn (un gas, hijo directo del ^{226}Ra mediante decaimiento alfa) en ciertos materiales naturales, lo que sugiere que en estos casos el nucleido padre se concentra en los bordes de los granos (Krishnaswami y Seidemann, 1988; Swarzenski *et al.*, 2003). En este contexto, la adsorción de nucleidos de la serie del ^{238}U a granos minerales adquiere gran relevancia.

CAPÍTULO 3: Hidrología, morfología y clima

El río Ñuble, de donde vienen casi todas las muestras, es el principal tributario del río Itata, que fluye de este a oeste en la parte norte de la VIII Región del Bío-Bío, en Chile Central. La cuenca hidrográfica del río Itata se sitúa entre las latitudes 36°10'S y 37°20'S y las longitudes 71°00'W y 72°55'W aproximadamente, y abarca una superficie de 11.294 km² (ver Figura 2).

A continuación se describen las principales características hidrológicas, morfológicas y climáticas de la cuenca de este río.

3.1 Hidrología

El río principal se origina en la alta cordillera, la confluencia de los ríos Cholguán, que viene desde el norte, y Huépil, desde el sur, a pocos kilómetros al norte del río Laja. En un recorrido de 85 km con rumbo al NNW hasta su junta con el Ñuble, capta la aguas de sus principales tributarios que constituyen una red de drenaje paralela de dirección al poniente y cuyas cabeceras se encuentran en la zona de La Montaña. De ella forman parte los ríos Danicalqui, Diguillín y Larqui.

Poco más arriba de su junta con el Danilcalqui, el Itata presenta un salto de 20-25 m de altura. A partir de él, río fluye en la Depresión Intermedia entre riberas bajas y cultivables. En el curso inferior, después de trasponer la Cordillera de la Costa, los bancos de arena obligan a la corriente a extenderse considerablemente en vegas y su profundidad disminuye. El ancho en la boca del Itata varía de 100 a 200 m en verano, y llega a 300 m en invierno.

El principal afluente del Itata es el Ñuble, cuya cuenca cubre 5.097 km². Nace al pie del paso de Buraleo, al oriente de los nevados de Chillán (3212 m s.n.m). Desarrolla su curso superior en dirección al NNW y a 40 km de su origen recibe desde el norte su principal afluente, el río Los Sauces. Tras un recorrido de 155 km, el Ñuble se junta en el borde oriental de la Cordillera de la Costa al Itata en una localidad llamada Confluencia.

Después de la confluencia con el Ñuble, el Itata desarrolla su curso inferior en el corazón de la Cordillera de la Costa, donde sólo recibe esteros menores, siendo el río Lonquén el de mayor caudal. Drena un área de cierta importancia (1.075 km²) de los cerros costeros al sur y al este de la ciudad de Quirihue.

3.2 Relieve

Se reconocen los siguientes rasgos geomorfológicos relevantes, de orientación NNE-SSW (Gajardo, 1981; Muñoz y Niemeyer, 1984).

- **Llanuras litorales:** constituidas por sedimentos marinos terciarios y fluvio-marinos del cuaternario, se elevan hasta alturas de 300 m s.n.m. y presentan dunas, cordones litorales, marismas y paleolechos.
- **Cordillera de la Costa:** muestra los rasgos de un macizo cordillerano en estado de madurez, atravesado por ríos que desembocan en el mar. De relieve aplanado, contiene algunos cerros que dominan el paisaje con alturas de 550 m a 770 m s.n.m.

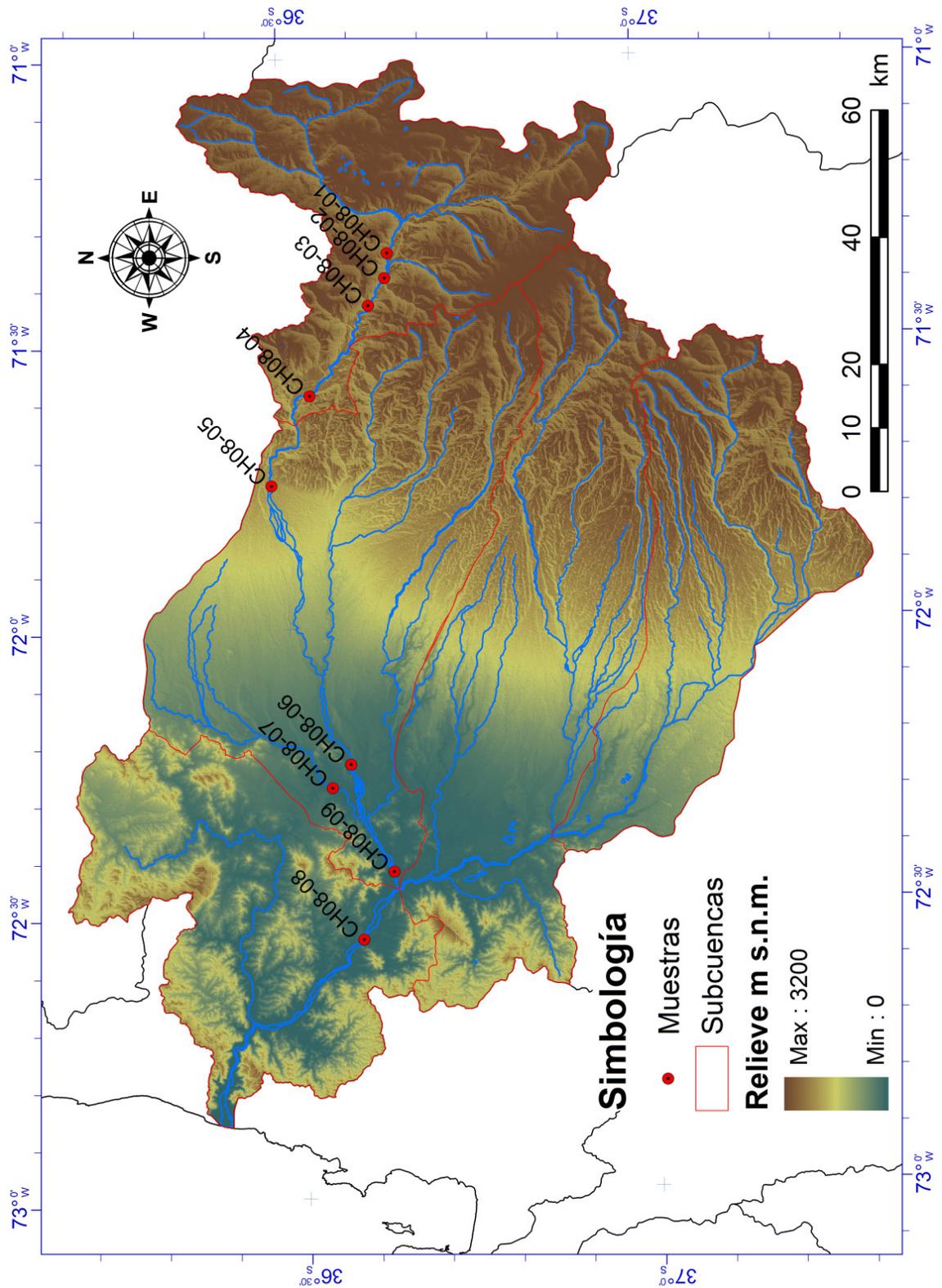


Figura 2: Relieve y red de drenaje del río Itata. Los puntos muestreados se indican con círculos rojo. La red de drenaje y los límites de cuenca fueron tomados del mapa digital del IGM. El relieve se trazó a partir de un archivo "raster" de la topografía de Sudamérica de 90 m de resolución.

- **Depresión Central:** amplia llanura de unos 150 m de altitud media y de superficie ondulada hacia el sur. Cerca de Chillán alcanza su máximo ancho este-oeste con 40 km.
- **Precordillera:** es la unidad morfológica transicional entre la alta montaña por el este y la Depresión Central por el oeste. Su altura varía entre los 400 m y 500 m s.n.m., y está profundamente disectada por los causes que la atraviesan. Al norte del río Cato (~36°4'S), el quiebre de pendiente entre esta unidad y la Depresión Central es fácilmente identificable, mientras que al sur de este río el relieve pasa gradualmente de la montaña a la Depresión Central.
- **Cordillera Principal:** sus contrafuertes más occidentales, cuyas cumbres más altas alcanzan los 1800 a 2000 m s.n.m., constituyen un relieve abrupto. Más al este el relieve es más suave y la mayoría de las cumbres no sobrepasan los 2500 m s.n.m, alcanzando excepcionalmente los 3000 m s.n.m.

3.3 Clima

El clima de la cuenca del río Itata es mediterráneo y con al menos dos meses consecutivos con déficit hídrico en verano. El patrón de variación ombroclimática es el característico para la zona centro sur de Chile: las precipitaciones tienden a ser mayores al oeste de ambas cordilleras, pues ellas constituyen barreras para los frentes húmedos que llegan al continente desde el Océano Pacífico, diferenciándose sectores de ombroclima húmedo y subhúmedo, con montos de precipitación que varían en torno a los 1.000 mm anuales (Fuenzalida, 1971).

Sobre la base del régimen pluviométrico y térmico, se distinguen dos tipos climáticos:

- Mediterráneo pluviestacional - oceánico, en casi toda el área de la cuenca, en que la amplitud térmica anual es inferior a 20 °C.
- Mediterráneo pluviestacional – continental, en los pocos sectores en que la altitud se eleva por sobre los 2.000 m s.n.m, donde - por efecto de la altitud, la amplitud térmica anual suele ser superior a 20 °C.

La Estación Meteorológica Chillán registra una temperatura promedio anual de 14,08 °C, con una mínima de 7,6 °C y una máxima de 20,56 °C (promedios mensuales). La precipitación promedio es de 85,43 mm y el total anual de agua caída es de 1.025 mm (ver Figura 3).

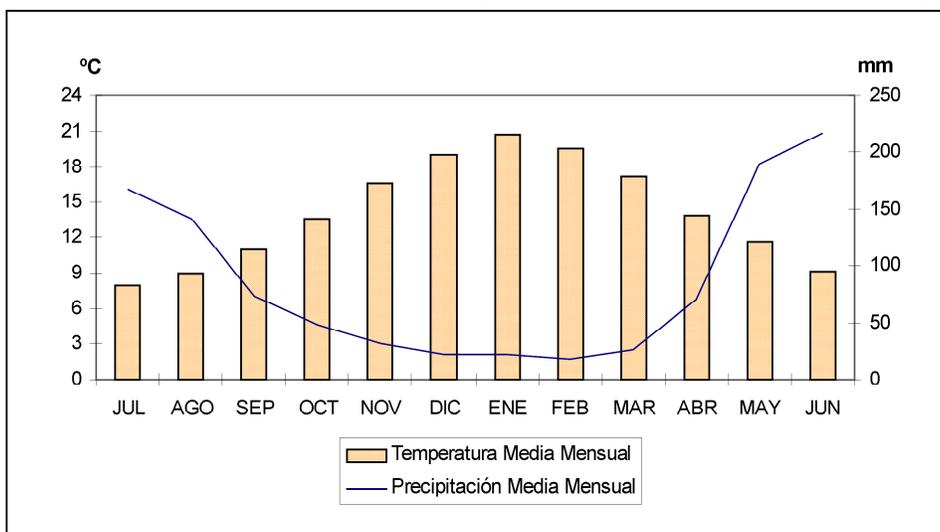


Figura 3: Precipitación y temperatura medias mensuales en la Estación Meteorológica de Chillán (Informe DGA, 2004).

CAPÍTULO 4: Marco geológico

En la zona geográfica de la cuenca del río Itata afloran rocas metamórficas asignadas al Paleozoico, rocas sedimentarias y volcánicas, marinas y/o continentales del Mesozoico-Cenozoico y sedimentos no consolidados del Cenozoico (Gajardo, 1981).

4.1 Paleozoico

Serie Oriental (Basamento Metamórfico)

Esquistos, filitas, gneises y metarenitas producto de metamorfismo de baja presión-alta temperatura. Corresponden a las facies de esquistos verdes y granulita, de oeste a este aparecen sucesivamente la biotita, la andalucita y la sillimanita (Aguirre *et al.*, 1972). La base de esta unidad es desconocida. La sobreyacen parcialmente y en discordancia angular y de erosión unidades sedimentarias del Cretácico y Cenozoico. Edades radiométricas del metamorfismo sugieren una edad mínima paleozoica (Gajardo, 1981).

4.2 Mesozoico

Estratos de Pocillas - Coronel del Maule - Quirihue

Triásico

De arriba hacia abajo esta secuencia está constituida por: alternancia de andesitas porfíricas, areniscas cuarcíferas, brechas volcánicas y riolitas, chert y alternancia de areniscas cuarcíferas y lutitas con intercalaciones de conglomerados de cuarzo (Lagno, 1979). De acuerdo a la flora fósil encontrada por Moreno-Roa *et al.* (1976), se le asigna una edad rética a las rocas sedimentarias de los Estratos de Pocillas.

Formación Río Blanco

Cretácico

Lavas andesíticas e intercalaciones de brechas piroclásticas y epiclásticas. Gardeweg (1980) le asigna una edad cretácica tardía en base a una datación K-Ar de granitoides que la intruyen ($60,5 \pm 0,3$ Ma). La base de esta unidad no se encuentra en la zona y está cubierta discordantemente por la Formación Cola de Zorro (Gajardo, 1981).

4.3 Cenozoico

Formación Cura-Mallín

Eoceno-Mioceno Inferior

Muñoz y Niemeyer (1984) definen dos miembros: Río Queuco (volcanoclástico) y Malla-Malla (epiclástico). El Miembro Río Queuco contiene casi la totalidad de los afloramientos de la Formación Cura-Mallín en el área de estudio, y está compuesto por tobas (de cristales, y en

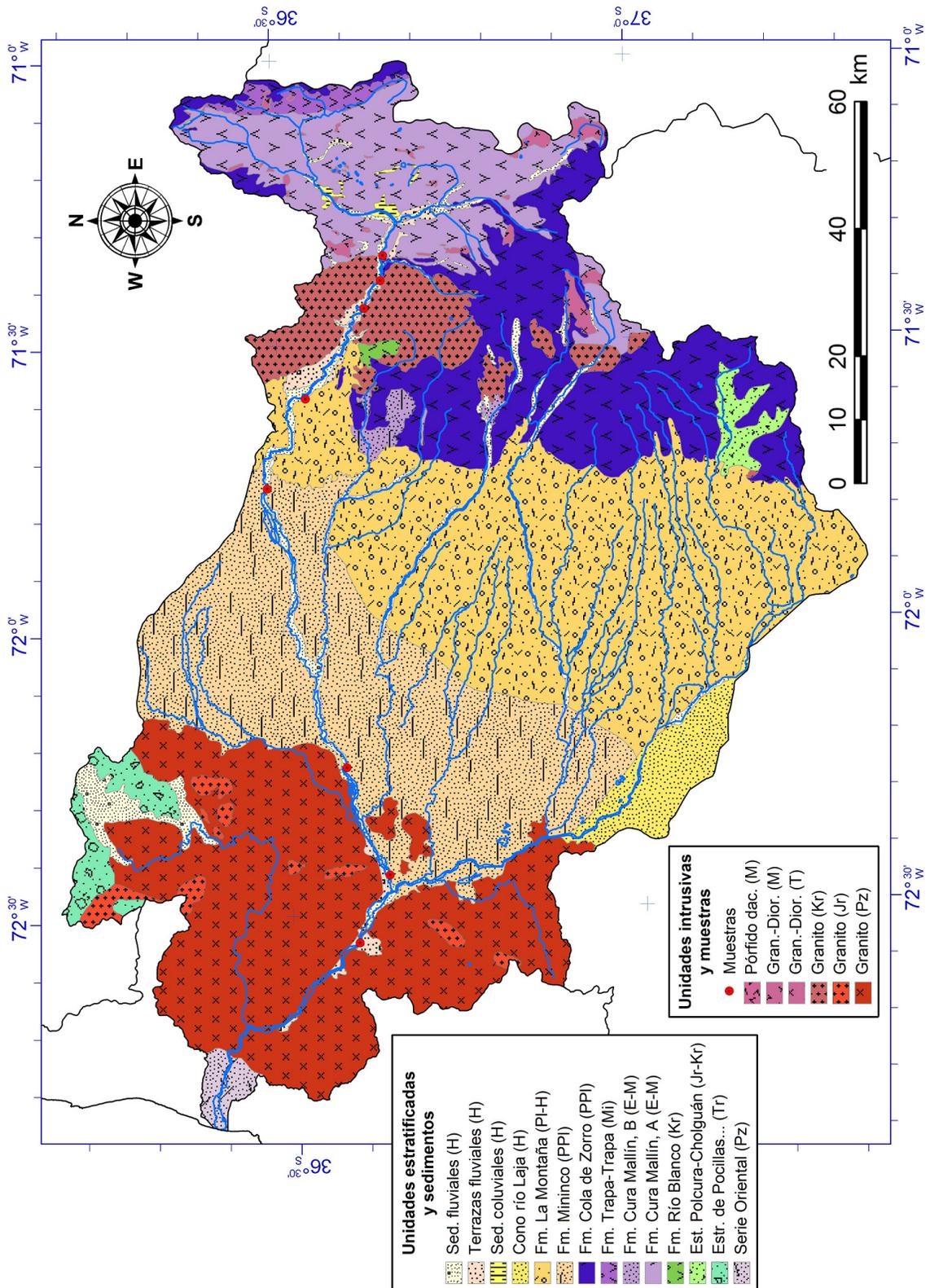


Figura 4: Unidades geológicas de la cuenca del río Itata. Los puntos rojos son los puntos de muestreo (Gajardo, 1981; Ferraris, 1981; Gajardo y Niemeyer, 1984).

menor cantidad vítreas y de lapilli), brechas (líticas, con fragmentos de andesitas y dacitas porfíricas y pómez) y, de forma subordinada, areniscas, conglomerados, lutitas y coladas de lava. El Miembro Malla-Malla está formado por areniscas, conglomerados y lutitas, y en menor proporción por tobas, brechas, calizas y niveles carbonosos. La formación es cubierta discordantemente por la Formación Cola de Zorro (Gajardo, 1981).

Formación Cola de Zorro

Plioceno Superior-Pleistoceno

Andesitas, andesitas basálticas, de naturaleza calcoalcalina, y de forma más escasa basaltos, dacitas y rocas piroclásticas (tobas líticas y de cristales, y brechas).

En las andesitas el mineral máfico más abundante es el clinopiroxeno, con o sin presencia de ortopiroxeno y/u olivino. La textura más común es porfírica con masa fundamental intersertal a pilotaxítica, siendo en ocasiones traquítica. Los minerales de alteración son iddingsita en ortopiroxenos y arcillas en plagioclasas. En las andesitas basálticas, el olivino es menos abundante que el clino- y el ortopiroxeno. La textura es porfídica, por lo general seriada con masa fundamental de diversos tipos (intergranular, intersertal, hialopilítica o pilotaxítica). Los minerales de alteración corresponden a iddingsita, bowlingita y montmorillonita. En los basaltos, los fenocristales de plagioclasa predominan sobre el olivino y los piroxenos, que están esencialmente en la masa fundamental.

Formación Trapa-Trapa

Mioceno Medio-Superior

Incluye andesitas, andesitas basálticas y dacitas calcoalcalinas, además de tobas y brechas, localmente arenosas o conglomerádicas. Las andesitas tienen textura predominantemente porfírica, con vesículas y amígdalas. Los fenocristales de plagioclasa (andesina-labradorita) son abundantes y alcanzan tamaños de hasta 1 cm, siendo los de piroxeno más pequeños y escasos. La masa fundamental es normalmente hialopilítica, apareciendo también felsítica intersertal, intergranular y pilotaxítica, donde se observan microlitos de plagioclasa, clinopiroxeno, minerales opacos y cantidades variables de vidrio (Muñoz y Niemeyer, 1984). En algunas muestras, Muñoz y Niemeyer (1984) observaron anfíbola (hornblenda), ortopiroxeno y olivino, en cantidades subordinadas.

Formación Mininco

Plioceno

Sedimentitas lagunares y fluviales, representadas por areniscas tobáceas, limolitas y conglomerados, con intercalaciones de arcillolitas y tobas. En las areniscas, el componente volcánico es principalmente andesítico, encontrándose también ceniza en la matriz. (Gajardo, 1981).

Formación La Montaña

Pleistoceno

Corresponde principalmente a depósitos morrénicos compuestos por sedimentos no-consolidados de escasa compactación, arcillosos, de color rojo a pardo-rojizo, que contienen de forma caótica fragmentos de rocas volcánicas, basálticas y graníticas, de distinto grado de redondeamiento y en diferente estado de alteración. El tamaño de los clastos varía entre 7 y 40 cm de diámetro promedio, habiendo en algunos sectores bloques de hasta 5 m. Esta unidad

presenta intercalaciones de arcillas, arenas y cenizas volcánicas bien estratificadas que se interpretan como glaciolacustres. Se dispone en discordancia de erosión, sobre rocas estratificadas e intrusivas, mesozoicas y cenozoicas, y sobre los sedimentos de la Formación Mininco (Gajardo, 1981).

Sedimentos de terrazas fluviales

Holoceno

Depósitos sedimentarios distribuidos en los valles principales, formando amplias superficies aterrazadas, y con espesores máximos de 20 m. Están compuestos por gravas y ripios, con clastos redondeados a subredondeados de andesitas y granitos de diámetro promedio entre 8 y 30 cm, y proporciones variables de arena y limo.

Sedimentos de valles actuales

Holoceno

Materiales no consolidados, incluyen gravas, ripios y arenas y forman el relleno actual de los cauces fluviales. Estos depósitos alcanzan su máxima extensión areal en la Depresión Central y la Cordillera de la Costa, donde los ríos pierden parte de su capacidad de transporte.

Sedimentos del cono del río Laja

Holoceno

Depósitos de arenas basálticas y andesíticas, compuestos por materiales piroclásticos provenientes del volcán Antuco y centros adyacentes, cuyo transporte fue fluvial y eólico (Gajardo, 1981; Ferraris, 1981).

4.4 Rocas intrusivas

Batolito de la Costa (Pzg)

Paleozoico Superior-Triásico Inferior

Este complejo plutónico está compuesto por rocas de composición petrográfica variable entre tonalita y granodiorita, con sectores menos extensos de diorita cuarcífera y granito (González-Bonorino, 1970; Hervé *et al.*, 1976). Estas rocas tienen grandes cristales de microclina, y han estado sometidas a intensos fenómenos cataclásticos, evidencia de lo cual es el fracturamiento de los cristales de cuarzo y feldespato (Escobar *et al.*, 1977). El Batolito de la Costa intruye a las rocas del Basamento Metamórfico e infrayace con discordancia de erosión a las rocas sedimentarias y sedimentario-volcánicas del Triásico, lo que permite asignarle una edad paleozoica tardía a triásica temprana (Gajardo, 1981).

Intrusivos de la Cordillera de la Costa (Jg)

Jurásico

Cuerpos intrusivos de composición similar al Batolito de la Costa, pero de textura más fina. Dataciones radiométricas por el método K-Ar indican edades entre 207 Ma y 172 Ma (Hervé y Munizaga, 1978).

Intrusivos de la Cordillera Andina (Kg)

Cretácico

Cuerpos intrusivos graníticos, tonalitas y granodioritas. Dataciones radiométricas por el método K-Ar indican edades mínimas de $83,9 \pm 3,8$ Ma y $85,4 \pm 5,2$ Ma (Gajardo, 1981).

CAPÍTULO 5: Métodos analíticos

5.1 Molienda de muestras

Se realizaron dos etapas de molienda. La primera permitió obtener para cada muestra aprox. 20 a 30 g de polvo < 100 μm , parte del cual (5 a 7 g aprox.) se volvió a moler hasta obtener un polvo < 50 μm . Para corroborar la calidad de la molienda, se hizo pasar con éxito uno de los frascos de polvo < 50 μm por un tamiz de 20 μm .

Primera etapa: se usó una máquina agitadora, la que funciona moviendo en círculos un recipiente de ágata con una cavidad cilíndrica y un disco del mismo material. La muestra se introduce en pequeñas cantidades cada vez (5 g) en el recipiente a un costado del disco, se cierra el recipiente y se lo fija dentro de la máquina que se hace funcionar durante 5 min. a 700 rpm. Las partículas de la muestra son golpeadas y aplastadas entre el disco y las paredes del recipiente. Al final de cada ciclo de molienda, se abre el recipiente y se hace pasar el polvo por un tamiz plástico de 100 μm con la ayuda de un pincel. Cada vez, al lograr hacer pasar toda la muestra a través del tamiz, se guardó el polvo resultante en frascos plásticos nuevos de polietileno previamente limpiados con HCl y agua químicamente muy pura o "agua MilliQ"⁵ (MQ). Entre la molienda de cada muestra se realizó un minucioso protocolo de limpieza del material. Primero se molió 2,5 g de cuarzo puro durante 5 min, para eliminar las partículas incrustadas en el ágata, descartando el polvo resultante. Enseguida se limpió el material (pincel, tamiz y recipiente y disco de ágata) con una escobilla, una esponja y detergente, enjuagando con abundante agua de la llave y luego con agua MQ. Finalmente, para secar más rápidamente el material, se usó etanol y un secador de pelo.

Segunda etapa: aquí se utilizó un recipiente muy similar y algo más pequeño, pero esta vez usando esferas de ágata (de 5 y 20 mm de diámetro) en vez del disco. Se molió de 5 a 7 g del polvo obtenido en la primera etapa (<100 μm) y se hizo pasar el polvo resultante por un tamiz plástico de 50 μm . Se usó una máquina agitadora, moliendo cada vez 1 a 2 g de muestra a 700 rpm, siendo todo el resto del protocolo idéntico al de la etapa anterior.

5.2 Mineralogía por difracción de rayos X

Se enviaron las muestras molidas (a < 100 μm , ver 6.1) al laboratorio de difracción de rayos X de la Universidad de Estrasburgo, para determinar las especies minerales presentes en las muestras.

Primero se realizaron **análisis de roca total**, con la ayuda de un difractómetro de RX Brüker (modelo D5000), en modo $\theta / 2\theta$ (barrido de 3 a 65°, por pasos de 0,02° de una duración de 2 s, anticátodo de Cu, 40 kV – 30 mA).

Para la **determinación de arcillas** se agregó agua desmineralizada a cada muestra, y

⁵ El agua MilliQ (MQ) se prepara a partir de agua bidestilada, haciéndola pasar por un sistema de ultrafiltrado microscópico que elimina casi la totalidad de los iones en solución. Al final, esta agua tiene una resistividad eléctrica de entre 18 y 20 M Ω /cm. Esta agua fue usada en todas las manipulaciones químicas (ver 6.3).

mediante centrifugación, se recuperó y decantó la fracción arcillosa (< 2 µm). Eliminando el agua, quedó una pasta húmeda que fue esparcida con una espátula sobre una lámina de vidrio, con el propósito de orientar los granos de arcilla paralelos a la lámina, de modo de reforzar la reflexión de la familia de planos {0 0 1}. Se dejó secar las láminas al aire. Enseguida se realizaron 4 caracterizaciones (4 difractogramas) de cada muestra:

- sin tratamiento
- después de tratamiento con etil-glicol
- después de tratamiento con hidracina
- después de calentamiento a 490 °C durante 4 horas.

El propósito de realizar mediciones con y sin estos tratamientos, es de diferenciar ciertos minerales arcillosos que no son disociables con sólo un difractograma (por ejemplo la reflexión (001) de la kaolinita a ~7,15 Å coincide con la reflexión (002) de la clorita).

Las muestras fueron caracterizadas con la ayuda de un difractómetro de RX Brüker (modelo D5000), en modo $\theta / 2\theta$ (barrido de 3 a 15° o 3 a 30°, por pasos de 0,02° de una duración de 1 s, anticátodo de Cu, 40 kV – 30 mA).

5.3 Manipulaciones químicas

Enseguida se describe las principales etapas de preparación de muestras y separación química de los elementos de interés.

5.3.1.- Ataques ácidos

Se introdujo y pesó aprox. 200 mg de polvo de muestra tamizado a < 50 µm, dentro de frascos de teflón especial para isotopía marca Saville, luego se introdujo y luego pesó algunas gotas de "spike"⁶ (6 gotas del spike de U y Th, y 3 del de Ra; ver Tabla 1).

Muestra	Ataques U-Th		Ataques Ra	
	muestra [mg]	spike U-Th [mg]	muestra [mg]	spike Ra [mg]
CH-08-01	217,17	187,92	191,76	88,32
CH-08-02	181,65	182,93	198,45	64,00
CH-08-03	192,98	174,90	224,47	64,27
CH-08-04	195,16	196,30	200,54	53,68
CH-08-05	174,14	190,36	213,82	62,70
CH-08-06	204,48	179,29	205,80	60,62
CH-08-08	197,55	190,05	227,33	63,93
CH-08-09	205,83	187,00	293,92	88,97
CH-08-09 dup	225,27	214,20	202,83	64,80
CH-08-BI	0,00	62,26	0,00	60,66

Tabla 1: Pesaje de muestras y spike, utilizando una balanza analítica con una precisión de 5 µg.

⁶ Un spike es una solución artificial que contiene isótopos naturales y artificiales en concentraciones conocidas, y proporciones muy distintas a las muestras naturales. Se usa en la técnica de dilución isotópica que permite medir concentraciones de isótopos (ver Anexo B).

Enseguida se realizó los ataques ácidos; siguiendo el protocolo mostrado en la Tabla 2.

Es muy importante haber logrado un molido homogéneo y suficientemente fino para obtener una digestión completa de los minerales: al final no debe restar ninguna partícula del polvo original. Algunos minerales son especialmente resistentes a los ácidos, por ejemplo el circón, que además tiene un alto contenido de uranio y torio, de ahí la importancia del molido. Los ataques ácidos aquí realizados fueron exitosos, puesto que las soluciones obtenidas mediante ellos tenían un aspecto diáfano y no contenían partículas visibles.

Día	Pasos	Propósito
1	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Introducción y pesaje de ~200 mg de muestra (polvo < 50 µm) en frascos de teflón. ◦ Introducción y pesaje de spike (6 gotas para U-Th y 3 gotas para Ra) ◦ +1 ml de HNO₃ 6N, procurando humectar bien el polvo. ◦ + 4 ml de HF; se cerró los frascos y se los sometió a ultrasonido durante al menos 10 minutos (para separar las partículas). ◦ A 70 °C durante toda la noche y la mañana del día siguiente. 	<p>Hacer mezcla para dilución isotópica.</p> <p>Romper los enlaces Si-O, es decir, disolver los silicatos.</p>
2	<ul style="list-style-type: none"> ◦ +1 ml de HClO₄ 	Favorecer las reacciones de oxidación para eliminar la materia orgánica
3	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Evaporar a 70 °C durante un día y medio. 	
4	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Cerrar y calentar a 150 °C durante una noche 	
5	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Dejar a 120 °C durante 2 días. ◦ Verificar que no quede ninguna partícula negra (restos de materia orgánica); de haber alguna, agregar 0,5 ml de HNO₃ bidestilado, 0,5 ml de HCl bidestilado y 1 ml de HF, cerrar y calentar a 120 °C, luego a 150 °C hasta que desaparezcan las partículas negras. 	Disolver los gels de sílice, fluoruros de Fe, minerales pesados y óxidos de Al.
6	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Agregar 1 ml de H₃BO₃, 2 ml de HCl 6N y 3 ml de H₂O, cerrar y mantener a 100 °C durante medio día. Evaporar a 110 °C en el día y 150 °C en la noche. 	
7	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Verificar que no reste ninguna partícula con la linterna, si queda algo, repetir los pasos del día 5 y 6. 	
8	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Disolver la costra en 1 ml de HNO₃ 7,5N, cerrar y someter a ultrasonido durante 10 min. Evaporar a 120 °C, luego 150 °C. Disolver en 1 ml de HNO₃ 7,5N, cerrar y someter a ultrasonido durante 10 min., dejar a 70 °C durante una noche. ◦ Trasvasar a frascos más pequeños. Centrifugar a 4000 rpm durante 10 min. 	<p>Eliminar restos de ácidos de la solución (salvo ácido nítrico).</p> <p>Decantar los cristales precipitados.</p>

Tabla 2: Protocolo de ataques ácidos

Tanto los ataques ácidos como las separaciones químicas (detalladas a continuación), se realizaron con guantes y delantal bajo una campana en una “sala limpia”. Una sala limpia es una pieza donde el aire contiene muy pocas partículas en suspensión, gracias a varios filtros de aire, a dos antecámaras con sus respectivas puertas y a un riguroso protocolo de limpieza y mantenimiento. Las campanas contienen aún menos partículas en suspensión.

5.3.2.- Separación y purificación química

Se utilizaron dos técnicas de separación y purificación de elementos químicos (en este caso U, Th, Ra, Sr y Nd). Para el U y el Th se usó cromatografía de intercambio iónico, basada en las propiedades físico-químicas de las resinas intercambiadoras de iones. Y para el Sr, el Nd y el Ra, se usaron resinas de extracción. Para más detalles ver el Anexo B: Resinas cromatográficas. Al final del proceso se obtuvo para cada muestra y cada uno de estos elementos, una solución acuosa del elemento (en HCl o en HNO₃) purificada (casi sin otros elementos). A estas soluciones se les llama **fracciones de Ra, Sr, Nd, U y Th**. Enseguida se evaporó completamente las fracciones. De tratarse de una solución de HCl, se volvió a disolver el residuo sólido en HNO₃ y se lo evaporó nuevamente, para eliminar los grupos cloruro (los análisis de espectrometría de masa se realizan sobre una solución en ácido nítrico puro).

5.4 Preparación de filamentos

Fijación a los “pies de filamento”

Para sujetar los filamentos de forma firme y segura se usa una pieza llamada *pie de filamento*. Se trata de una placa metálica plana de aproximadamente 20x40x1 mm, con dos bornes o electrodos aislados eléctricamente de la placa y entre ellos. Existen pies simples y dobles, y se los utiliza en dos técnicas diferentes de ionización térmica (ver 5.5.3 más abajo).

Los filamentos utilizados son de Re, de 40 µm de espesor por 2 mm de ancho (vienen en tiras de ~15 cm de largo). Su preparación comienza por cortarlos en segmentos de 2 cm de largo. Luego, con una pinza, se pone cada segmento en una herramienta especial y se lo dobla en forma de “C” en ángulos rectos. Luego se fija el pie de filamento a la herramienta mediante un tornillo, quedando las puntas del filamento sobre las puntas de los bornes del pie. Enseguida se solda el filamento a los bornes con un arco eléctrico. Antes de soldar, el pie de filamento debe haber sido limado, para eliminar restos de Re (el Re no suelda sobre si mismo), lavado (baños de agua con detergente y de agua destilada) y secado, para eliminar las moléculas orgánicas de la superficie de los electrodos (como se explica más adelante en 5.5.3, estas moléculas pueden provocar interferencias isobáricas).

Degasificación

Consiste en calentar sucesivas veces los filamentos (haciendo pasar por ellos una corriente de hasta 4,5 A) en una cámara de vacío ($P < 2 \cdot 10^{-7}$ bar). Ello vaporiza y elimina la mayor parte de los elementos volátiles. Para lograr la presión requerida a partir de la presión atmosférica, se bombea el aire durante unas 6 a 7 horas.

U	Th
Depositar una pequeña gota de H ₃ PO ₄ (ácido fosfórico) al 2%	Depositar una pequeña gota de H ₃ PO ₄ al 2%
Subir la intensidad de corriente hasta 0,7 A. Esperar 2 minutos	Subir la intensidad de corriente hasta 0,7 A. Esperar 2 minutos
Depositar tres pequeñas gota de grafito una a una a 0,5 A	Depositar tres pequeñas gota de grafito una a una a 0,5 A
Redisolver la muestra a 70°C en 2,5 µl de HNO ₃ 1N	Redisolver la muestra a 70°C en 2,5 µl de HNO ₃ 1N
Depositar la muestra, la primera gota a 0,5 A, el resto a 0,8 A. Esperar 10 segundos.	Depositar la muestra, la primera gota a 0,5 A, el resto a 0,7 A. Esperar 10 segundos.
Subir progresivamente la intensidad de corriente hasta 1 A. Esperar 10 s.	Subir progresivamente la intensidad de corriente hasta 1,5 A. Esperar 10 s.
Subir progresivamente la intensidad de corriente hasta 1,5 A. Esperar 20 s.	Subir progresivamente la intensidad de corriente hasta 1,9 A. Esperar 10 s.
Bajar progresivamente la intensidad de corriente hasta 0 A.	Bajar progresivamente la intensidad de corriente hasta 0 A.

Sr	Ra
Depositar una pequeña gota de Ta ₂ O ₅ (óxido de tantalio) al 2%	Depositar una pequeña gota de Ta ₂ O ₅ al 2%
Subir la intensidad de corriente hasta 0,3 A. Esperar 5 minutos	Subir la intensidad de corriente hasta 0,3 A. Esperar 2 minutos
Redisolver la muestra a 70°C en HNO ₃ 1N	Redisolver la muestra a 70°C en 2,5 µl HNO ₃ 1N
Depositar 1 µl de la muestra a 0,8 A. Esperar 10 segundos.	Depositar la muestra a 0,5 A. Esperar 2 minutos.
Subir progresivamente la intensidad de corriente, hasta ver un color rojo oscuro (~ 2,2 A). Esperar 10 s.	Subir progresivamente la intensidad de corriente hasta 1,5 A. Esperar 10 s.
Bajar progresivamente la intensidad de corriente hasta 0 A.	Subir progresivamente la intensidad de corriente hasta 2,0 A. Esperar 5 s.
	Depositar una pequeña gota de Ta ₂ O ₅ al 2% a 0,5 A, esperar 1 minuto.

Tabla 3: Procedimiento de impregnación de filamentos.

Impregnación con la muestra

Para analizar los isótopos de U, Th, Ra y Sr, se depositó las fracciones respectivas sobre filamentos de Re previamente preparados, siguiendo un protocolo que depende del elemento a analizar (ver Tabla 3). La técnica consiste en depositar la fracción en pequeñas gotas sobre el filamento, evaporando cada gota antes de depositar la siguiente (para ello se hace pasar una corriente eléctrica baja por el filamento, calentándolo). Sobre el centro del filamento se deposita previamente un impregnante (óxido de tantalio o ácido fosfórico), para contener las gotas de la fracción sobre esa zona, y eventualmente un material poroso que actúa como una matriz, en cuyo volumen se esparcen los átomos del elemento a analizar. En el caso de uranio es necesario usar una suspensión de grafito como matriz, para ionizar los átomos de uranio de forma progresiva.

5.5 Espectrometría de masas

Las mediciones de proporciones y concentraciones isotópicas fueron obtenidas por el autor de esta memoria, en el Laboratorio de Hidrología y Geoquímica de Estrasburgo (LhyGeS: Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg), en la Universidad de Estrasburgo, Francia. Se usaron dos técnicas diferentes de espectrometría de masas, siendo la única diferencia entre ambas el método de ionización.

Para los isótopos de U, Th, Ra y Sr se usó un espectrómetro Thermo Scientific modelo Triton, que emplea la ionización térmica (TIMS = Thermal Ionization Mass Spectrometer), midiendo seis cantidades diferentes en cada muestra⁷:

- $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$, que permite determinar $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.
- $^{235}\text{U}/^{233}\text{U}$, que sirve para determinar [U].
- $^{232}\text{Th}/^{229}\text{Th}$, que sirve para determinar [Th].
- $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, que junto a [Th] y [U] permite obtener ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$).
- $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$, que permite calcular [^{226}Ra], y junto a [Th], determinar ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$).
- $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, que es directamente la cantidad de interés.

Las fórmulas que usadas para calcular los valores de concentración y razones de actividad están en el Anexo D: Cálculo de razones isotópicas. Las fórmulas de concentración se basan en la técnica de dilución isotópica, explicada en el Anexo C.

Por otra parte, los **isótopos de Nd** fueron analizados con un espectrómetro de multi-colección (MC-ICPMS) Thermo Scientific modelo Neptune, que emplea la ionización por plasma acoplado inductivamente (ICPMS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer). El instrumento entrega directamente la razón isotópica de interés $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$.

Ambos espectrómetros utilizados fueron construidos por el mismo fabricante y exceptuando la fuente de iones, tienen exactamente las mismas partes y la misma configuración de funcionamiento (ver Figura 5). Por ello, se presenta primero un esquema del funcionamiento general del espectrómetro desde la fuente iónica en adelante (los métodos de ionización se presentan en 5.5.3).

⁷ Aquí "muestra" se refiere a muestra original con "spike". Para más detalles, referirse al Anexo C: Dilución isotópica.

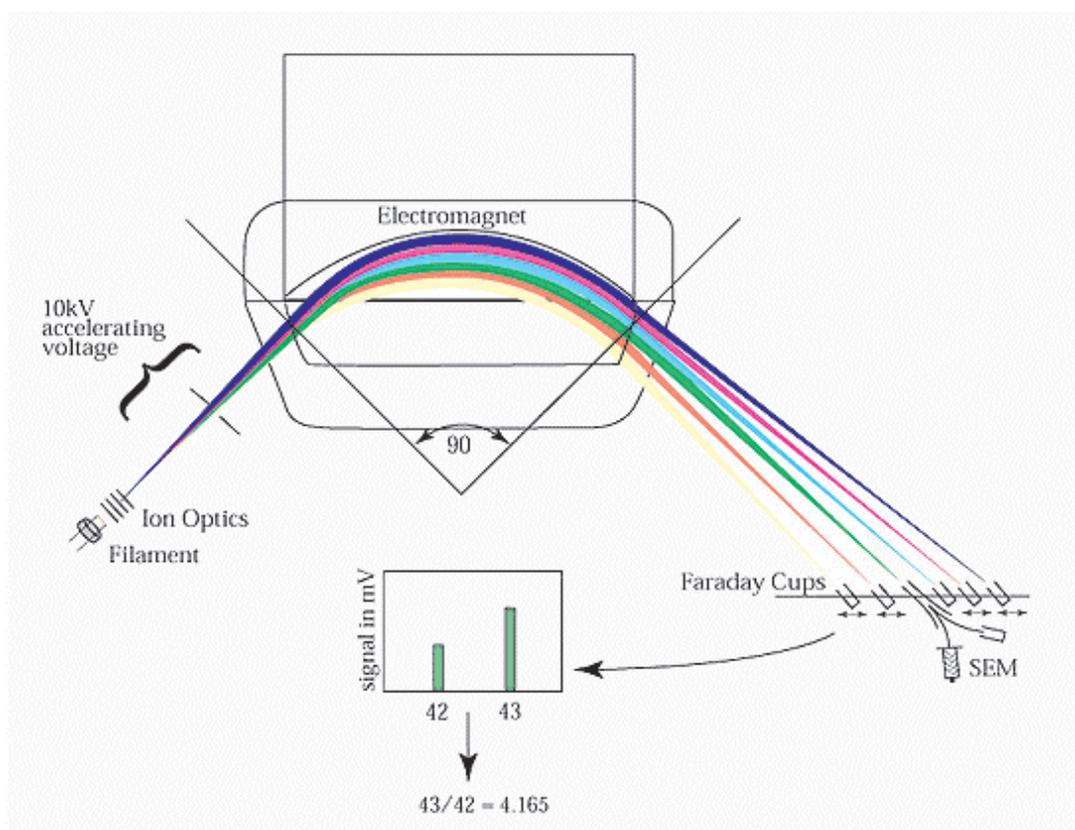


Figura 5: Esquema del funcionamiento de un espectrómetro de masa Thermo Scientific Triton (TIMS).

5.5.1 Trayectoria de los iones

Una vez generados, los iones son acelerados horizontalmente a grandes velocidades⁸ mediante una diferencia de potencial V_0 de 10 kV aprox., hacia una cámara de vacío⁹ a través de un orificio de ~ 1 mm de diámetro. Durante este primer tramo, los iones son focalizados por lentes iónicas (campos eléctricos calibrados perpendiculares al campo acelerador), es la óptica iónica de la Figura 5.

Enseguida, los iones entran en una zona donde el campo eléctrico externo es nulo y el campo magnético es constante y vertical hacia arriba (inducido por un electroimán). El campo magnético ejerce sobre los iones una fuerza proporcional a su intensidad B_0 , horizontal y siempre perpendicular a la velocidad de éstos (fuerza de Lorentz). Por lo tanto, los iones describen un arco de circunferencia en este segundo tramo.

⁸ Aquí, los isótopos analizados están ionizados con una carga $1+$ y tienen masas entre 86 y 238 u.m.a. aprox.. En consecuencia, la diferencia de potencial de 10 kV los acelera a velocidades entre $9 \cdot 10^4 \text{ ms}^{-1}$ y $1,5 \cdot 10^5 \text{ ms}^{-1}$. Expresado de otro modo, entre 265 y 440 veces la velocidad del sonido en el aire seco a 25°C (340 ms^{-1}).

⁹ En esta parte, el instrumento debe mantener una presión de 10^{-5} mbar durante todo el procedimiento. En el caso del MC-ICPMS la ionización es llevada a cabo a presión atmosférica, y en consecuencia la cámara de vacío debe ser bombeada durante todo el procedimiento. De lo contrario, los iones interactuarían con las moléculas del aire en su trayectoria.

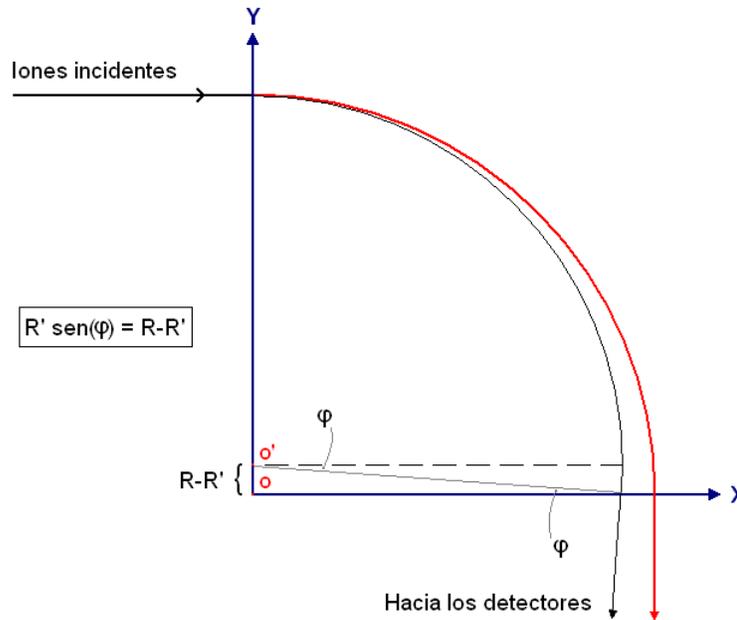


Figura 6: Esquema de las trayectorias de los iones bajo la influencia del electroimán¹⁰.

El radio de curvatura de dicho arco dependerá del valor de la velocidad del ion (a su vez función de V_0 y de la razón masa-carga), de B_0 y de la razón masa-carga del ion. La magnitud de la fuerza de Lorentz es qB_0v , que es igual a mv^2/R (fuerza centrípeta) por la segunda ley de Newton. Si además consideramos que en promedio los iones parten del reposo, la velocidad promedio a la cual se aceleran los iones está dada, por igualar la energía cinética ($mv^2/2$) con la energía potencial (qV_0). Así, se obtienen dos ecuaciones (para R y v):

$$R = \frac{m}{q} \frac{v}{B_0}, \quad v \approx \sqrt{2V_0 \frac{q}{m}} \quad \text{luego} \quad R \approx \sqrt{\frac{m}{q}} \cdot \frac{\sqrt{2V_0}}{B_0}$$

En la Figura 6, los iones describen arcos de circunferencia debido a un campo magnético, el cual es distinto de cero sólo en el cuadrante superior derecho del plano (para $x > 0$ e $y > 0$), por lo que las trayectorias son rectas del eje "y" hacia la izquierda y del eje "x" hacia abajo. El tramo circular de cada trayectoria varía entorno de una "trayectoria media" radio de " R " y una apertura angular de 90° . Tomando en cuenta las relaciones geométricas expuestas en la Figura 6, la desviación angular " φ " de un ion respecto del eje "y" está dada por

$$\varphi \approx \arcsen\left(\frac{R}{R'} - 1\right) \approx \arcsen\left(\sqrt{\frac{\eta}{\eta'}} - 1\right) \quad \text{donde} \quad \eta = \frac{m}{q}$$

De esta manera, suponiendo que la energía cinética de los iones tiene poca variación, los iones de un mismo isótopo tendrán todos una desviación angular similar respecto del eje "y" (Figura 6), y llegarán al mismo detector como un haz de partículas (ver Figura 5). Garantizar la

¹⁰ El origen de coordenadas coincide con el centro del cuarto de circunferencia rojo (radio R), que representa la trayectoria media de los iones. Dependiendo de su relación masa-carga, cada ion es desviado de la trayectoria roja. El arco de circunferencia negro (radio R') es una trayectoria deflectada hacia dentro (ion más liviano).

focalización de ese haz de partículas, y así maximizar el nivel de la señal, es precisamente la función de la óptica iónica.

5.5.2 Detección

Los equipos aquí empleados cuentan con dos tipos de instrumentos de detección: La copa de Faraday y el contador de iones.

Copas de Faraday

Tanto el espectrómetro Triton, como el Neptune cuentan con diez copas de Faraday dispuestas como se muestra en la Figura 5. Son instrumentos móviles (tienen motores muy precisos) y su posición es calibrada cada vez para optimizar la intensidad de la señal. Se trata de un electrómetro conectado a una jaula de Faraday (material conductor que envuelve un volumen) hacia cuyo interior se dirigen los iones. Cada ion (o grupo de iones) que entra(n) en la jaula puede verse como un impulso de corriente localizado en el tiempo, el que induce(n) un campo electromagnético variable (por las ecuaciones de Maxwell). El campo eléctrico provoca una corriente de electrones sobre la superficie de la jaula proporcional a la corriente de iones en su interior. Es la tensión (o fuerza electromotriz) debido a esa corriente eléctrica la que mide el electrómetro.

Contador de Iones

Más allá de la copa central, en el sentido de avance de los iones, se ubica el contador de iones. Entre las copas y el contador, hay un filtro de masa de cuadrupolo (quadrupole mass filter) que selecciona los iones en función de su relación masa-carga. Esta selección permite obtener peaks de señal mejor definidos en torno a la relación masa carga física, y menos ruido de fondo. El campo de cuadrupolo es generado por cuatro barras cilíndricas de metal cargadas eléctricamente, dispuestas paralelamente en un arreglo cuadrado. Sólo los iones con determinadas razones masa-carga tendrán trayectorias estables entre las cuatro barras. Dichos iones no impactan directamente al detector, sino a un multiplicador de electrones (SEM: Secondary Electron Multiplier)¹¹. El resto de los iones son atraídos a alguna barra o desviados, lejos del instrumento de detección. La detección se realiza finalmente en forma indirecta, mediante el conteo de los pulsos de electrones secundarios (un pulso eléctrico = un ion). Si bien el contador de iones es capaz de percibir señales mucho más débiles que un copa de Faraday, no está exento de limitaciones. Por ejemplo, la resolución temporal de conteo del SEM es finita, e igual al "tiempo muerto" instrumental (tiempo mínimo necesario para "resolver" o diferenciar dos iones que se descargan sobre el SEM muy cerca en el tiempo).

Los instrumentos fueron usados de dos maneras diferentes para medir razones isotópicas:

- A. **Modo multicolección:** consiste en focalizar dos o más haces de iones (cada uno corresponde a un isótopo) en la misma cantidad de copas de Faraday, y medir la razón isotópica a partir de las razones entre las respuestas instrumentales (en Volts). Como se

¹¹ Un multiplicador de electrones es un tubo curvo metálico, con forma de cono o cuerno, con un alto voltaje opuesto en carga al ion que se mide. Cada descarga de un ion en el metal cargado, produce la emisión de varios electrones secundarios dentro del tubo, que a su vez impactan el interior del multiplicador y provocan la emisión de aún más electrones secundarios, y así sucesivamente. Según Jarvis *et al.* (1992) al final del tubo saldrían del orden de 10^8 electrones por cada ion que entra al tubo.

explica en 5.5.1, el espectrómetro de masa separa los iones según su masa de una manera que recuerda a un prisma que descompone un haz de luz blanca en sus componentes según longitud de onda.

- B. **Modo SEM/Faraday:** se focaliza el haz de iones de un isótopo al SEM, y se mide (en número de átomos), y luego se dirige el haz del otro isótopo hacia la copa central, y se mide (en Volt). Antes de la medida, debe calibrarse la respuesta instrumental del contador de iones respecto de la copa central, para que el computador que controla en instrumento pueda calcular la razón isotópica.

5.5.3 Técnicas de Ionización

Ionización térmica (TI = Thermal Ionization)

Como se explica en el 5.2.4 (Preparación de filamentos), la muestra está impregnada en la superficie de un filamento de un metal muy refractario (Re). Para calentar el filamento (hasta ~2000-2500 °C), se hace pasar una corriente eléctrica a través de él. Debido a la alta temperatura, parte de los átomos de la muestra se ionizan, el resto ebulle antes de recibir suficiente energía para su ionización.

Una de las desventajas de esta técnica es su límite de detección, por ejemplo de ~20 ppm para el ^{238}U , siendo ampliamente menos sensible que el ICP-MS con ~10 ppt para el mismo isótopo. También cabe mencionar, que no todos los elementos son ionizados fácilmente con esta técnica, restringiendo su aplicabilidad a aquellos elementos y compuestos cuyo potencial de ionización sea relativamente bajo. Además, la ionización no es igualmente eficiente para todos los elementos, siendo generalmente menor al 1%. Si bien es importante corregir por fraccionamiento isotópico experimental (particularmente en la fuente iónica), este efecto es en promedio menor y más consistente que en otras técnicas.

Plasma Acoplado Inductivamente (ICP = Inductively Coupled Plasma)

Primero se nebuliza la muestra (en forma de solución en HNO_3 0,75N), separándola en pequeñas gotas, gracias a su aspiración (un flujo de argón de alta velocidad produce la diferencia de presión necesaria). Enseguida el aerosol pasa a una cámara donde las gotas más gruesas son drenadas (Jarvis *et al.*, 1992), saliendo de ella típicamente sólo el ~2% más fino (Olesik, 1996). Esta nube de finas gotas es incorporada a un flujo de argón mantenido entre tres tubos concéntricos (antorcha), que termina en una "llama" de plasma¹² muy caliente (hasta ~10000 K en su interior). El plasma de argón es afectado por un campo electromagnético variable (usualmente ~27 MHz), que es generado por una bobina de inducción y es la fuente de energía del plasma. Se dice que el plasma está acoplado al campo electromagnético. El plasma caliente separa los compuestos presentes en la solución original en átomos individuales y luego los ioniza en una proporción significativa.

¹² Un plasma es un gas eléctricamente conductor.

Técnicas		Ventajas	Desventajas
Ionización	Por plasma (ICP)	1. Límite de detección muy bajo (~10 ppt). 2. Capacidad de ionizar todo y mayor eficiencia de ionización. 3. Medición rápida y semi-automatizada.	1. Fraccionamiento de masa instrumental mayor. 2. Ocurrencia de interferencia isobárica. 3. La contaminación del Ar impide analizar ciertos elementos (p.e. Sr)
	Termal (TI)	1. Los iones producidos tienen un rango de energía acotado, y no hay necesidad de usar un filtro de energía. 2. El uso de soluciones mono-elementales evita la interferencia isobárica.	1. Límite de detección de ~20 ppm para el ^{238}U . 2. No todos los elementos pueden ser ionizados. 3. La eficiencia de ionización es más baja (generalmente <1%) 4. La preparación de los filamentos y su análisis demandan mucho trabajo y tiempo.
Detección	Multiplicador de electrones	1. Medición directa y absoluta de los iones 2. Límite de detección muy bajo.	No se puede usar para medir muestras concentradas (se satura y se daña).
	Copas de Faraday	La estabilidad de las condiciones de operación permite mayor precisión (método más robusto).	Necesita de un gran número de iones incidentes para detectar una señal.

Tabla 4: Comparación del instrumental de espectrometría de masas

Una de las grandes ventajas de esta técnica es su límite de detección extremadamente bajo, pudiendo llegar a menos de 10 ppt. Sin embargo, uno de los inconvenientes de usar plasma para la ionización es que produce "fraccionamiento de masa instrumental", debiendo corregir los resultados por este efecto. Por otro lado, los isótopos de Sr no pueden medirse con esta técnica, dado que en el Ar del plasma hay grandes cantidades de Rb, y el ^{87}Rb interfiere con las mediciones de ^{87}Sr por tener casi la misma masa que éste último.

5.5.4 Procedimiento de medición

TIMS Triton

1. Aumentar progresivamente la intensidad de corriente que pasa por el filamento para calentarlos, hasta que éste comienza a emitir iones¹³. En ese momento abrir la compuerta que separa la fuente de iones del resto del instrumento.
2. Calibrar la posición de las copas de Faraday para los isótopos a medir¹⁴.
3. Focalizar: optimizar el nivel de señal en función de los parámetros de la óptica iónica (tensiones).
4. Calibrar la relación entre razón masa-carga y magnitud del campo magnético (B_0)¹⁵.

¹³ En la práctica se espera que el filamento alcance una determinada temperatura (medida con un piranómetro).

¹⁴ Para cada grupo de isótopos (U, U-Th, Ra, Sr) las posiciones óptimas de las copas han sido pre-calibradas y guardadas en archivos en el computador que controla el instrumento.

5. En modo SEM/Faraday debe verificarse que el nivel de ruido electrónico del SEM sea bajo (menos de 7-10 cuentas por minuto), y que no haya masas parásitas (peaks de señal en masas atípicas), que son indicio de eventuales interferencias isobáricas.
6. En modo SEM/Faraday, se necesita calibrar el contador de iones respecto de las copas.
7. Lanzar la medición, típicamente 200 ciclos de medición, de lo cual se hace una estadística (promedio y error estándar interno). La señal debe mantenerse estable durante todo el procedimiento, o al menos nunca bajar de un cierto nivel mínimo (100 cuentas por segundo para el SEM).

ICP-MS Neptune

La medición de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, es mucho más simple, porque no hay filamento y la señal se estabiliza por sí sola. El procedimiento es casi totalmente automatizado y dura ~10 minutos por muestra en vez de ~2 horas por muestra como en el Triton. Concretamente se realizan los pasos 2-7 recién detallados, sin necesidad de monitorear la temperatura de un filamento ni el nivel de la señal.

¹⁵ Al variar B_0 barriendo un cierto intervalo de valores, el haz de iones se deflecta pasando de un lado a otro del detector. El máximo de señal debería ocurrir justo en valor de B_0 correspondiente a la razón masa-carga física del ion (hay una equivalencia entre B_0 y m/q). Esta condición permite calibrar la relación B_0 vs. m/q .

CAPÍTULO 6: Resultados

6.1 Muestras

Las muestras analizadas corresponden a sedimentos fluviales de granulometría media a fina (< 4mm) tomados del lecho del río Ñuble (códigos CH08-01 a 06 excepto 03, y CH08-09) e Itata (código CH08-08), y a muestras de agua tomadas en los mismos lugares (códigos CH08-01 a 09, salvo 02 y 06); ver Figura 2. El muestreo se realizó en distintos puntos del cauce del río, en la vertiente oriental de la Cordillera de la Costa y en la Cordillera Principal (Figura 2). La muestra CH08-03 fue tomada de un pequeño tributario del río Ñuble sobre roca granítica. Junto con la muestra CH08-08 son las únicas que no fueron tomadas del lecho del río Ñuble.

6.2 Elementos mayores y traza (ICP-AES, ICP-MS)

Estos análisis se realizaron sobre muestras molidas y fundidas las que fueron sometidas a espectrometría de emisión atómica (para los elementos mayores) y espectrometría de masas (para los elementos traza).

En las Tablas 5 y 6 se muestran las concentraciones de los elementos mayores en las muestras de sedimentos (en % de peso) y de agua (en ppm) respectivamente. El índice LOI (Loss On Ignition) corresponde a la pérdida de los componentes volátiles de las muestras.

	LOI		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
	110°C	1000°C										
	% peso											
LD	-	-	0,3	0,02	0,008	0,01	0,02	0,0001	0,001	0,05	0,004	0,06
CH08-01	0,90	2,56	58,28	15,14	3,32	4,77	9,15	0,15	1,17	3,07	1,31	0,18
CH08-02	0,90	2,65	58,94	15,65	3,02	4,79	7,96	0,15	1,00	3,36	1,41	0,16
CH08-03	0,81	2,61	64,17	15,25	1,85	3,26	5,76	0,10	0,75	3,08	2,24	0,13
CH08-04	0,83	2,33	57,75	15,18	3,23	4,87	9,67	0,15	1,25	3,19	1,38	0,18
CH08-05	0,83	2,38	59,03	15,68	3,03	4,86	8,13	0,14	1,05	3,29	1,39	0,17
CH08-06	0,56	1,68	62,69	15,14	2,31	4,43	6,56	0,12	0,87	3,63	1,80	0,21
CH08-09	0,66	1,70	63,76	14,93	2,20	4,26	6,05	0,10	0,82	3,43	1,93	0,15
CH08-08	0,40	0,73	63,56	14,69	2,95	5,47	6,38	0,11	0,83	3,12	1,61	0,14

LD = Límite de detección

Tabla 5: Concentraciones de elementos mayores en las muestras de sedimentos del río Ñuble (% peso).

Las muestras de sedimentos contienen principalmente sílice (58-64%), Al₂O₃ (15%) y Fe₂O₃ (6-10%) junto a menores contenidos de CaO (3-5%), MgO (2-3%) y Na₂O (3%). El orden relativo de abundancia de estos elementos se mantiene en las distintas muestras. Esto corresponde aproximadamente a la composición de rocas corticales de composición intermedia (andesítica) en concordancia con la composición de las rocas a partir de las cuales se formaron los sedimentos del río Ñuble, aún cuando no se cuente con datos geoquímicos de esas rocas.

Se trata de rocas volcánicas andesíticas a basálticas y en menor medida granitos de la Cordillera Principal, como también aquellas formaciones sedimentarias de la Depresión Intermedia producto de la erosión de las primeras (ver 4.1).

	COD ppm	K ppm	Na ppm	Ca ppm	Mg ppm	Fe ppm	Zn ppm	Cu ppm	F ppm	Cl⁻ ppm	SO₄²⁻ ppm	NO₃⁻ ppm
CH08-01	0,47	0,32	2,18	4,56	0,91	<LQ	<LQ	<LQ	0,03	0,51	2,45	0,52
CH08-03	0,42	0,12	1,16	2,70	0,43	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	0,28	2,56	0,34
CH08-04	0,57	0,34	2,21	4,36	0,99	<LQ	<LQ	<LQ	0,02	0,54	2,74	0,33
CH08-05	0,51	0,37	2,31	4,44	1,04	<LQ	<LQ	<LQ	0,02	0,58	2,83	0,55
CH08-07	5,63	1,75	6,71	7,77	3,64	<LQ	<LQ	<LQ	0,05	2,42	4,10	-
CH08-09	1,50	0,90	3,76	5,02	1,89	<LQ	<LQ	<LQ	0,03	1,49	3,44	0,84
CH08-08	3,58	1,85	12,57	5,44	2,43	<LQ	<LQ	<LQ	0,03	5,41	12,97	-

LQ = Límite de cuantificación

Tabla 6: Concentraciones de elementos mayores en las muestras de agua del Río Ñuble (ppm).

La concentración de elementos mayores en las muestras de agua presenta mayor variabilidad respecto de las muestras de sedimento. Los elementos más abundantes en el agua son el Ca, Na y Mg, los que de acuerdo al análisis de aniones se encontrarían en forma de sulfatos, nitratos o cloruros. Esto contrasta con la composición de los sedimentos, que contienen principalmente Si, Al y Fe, y en menor medida Ca, Mg, Na y K. que podrían encontrarse en forma de óxidos u otros compuestos insolubles o poco solubles.

En la Tabla 7 se muestra el contenido de elementos traza en las muestras de sedimentos.

	Sc ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Rb ppm	Sr ppm	Y ppm	Zr ppm
LD*	0,40	0,30	0,40	0,07	4,00	2,00	20,00	0,20	0,70	1,00	2,00	0,40
CH08-01	25,87	173,50	49,96	20,28	35,69	68,86	140,74	1,62	35,49	315,64	24,88	153,06
CH08-02	23,21	149,98	30,91	19,48	30,53	62,67	129,27	1,50	38,89	322,56	28,36	150,82
CH08-03	18,69	115,28	18,73	12,62	19,26	48,90	93,78	1,22	72,48	243,99	20,74	165,06
CH08-04	25,65	204,35	50,81	20,43	28,79	42,96	111,12	1,84	39,14	313,58	24,29	155,28
CH08-05	23,13	164,06	47,47	18,72	24,78	38,90	91,06	1,54	38,95	328,23	23,77	151,90
CH08-06	20,77	128,91	28,40	13,73	49,73	30,67	79,57	1,93	51,92	324,77	26,21	171,48
CH08-09	17,20	115,01	21,13	13,20	20,07	26,19	70,25	1,71	53,84	323,15	21,83	163,64
CH08-08	19,11	145,68	44,84	16,86	78,34	48,26	102,77	1,61	46,37	376,60	18,39	116,90

	Nb ppm	Mo ppm	Sb ppm	Cs ppm	Ba ppm	Hf ppm	Ta ppm	W ppm	Pb ppm	Th ppm	U ppm
LD*	0,10	0,09	0,04	0,60	0,50	0,06	0,00	0,10	0,20	0,02	0,00
CH08-01	4,91	0,63	0,68	1,66	329,34	3,86	0,37	5,06	17,05	3,58	1,04
CH08-02	4,62	0,72	0,58	2,06	349,03	3,84	0,35	4,88	14,66	3,89	1,11
CH08-03	4,02	0,94	0,92	2,98	465,20	4,28	0,33	4,56	15,52	5,44	1,56
CH08-04	5,14	0,76	0,70	2,16	332,48	3,91	0,37	4,54	12,58	3,85	1,16
CH08-05	4,50	0,69	0,66	2,17	342,55	3,79	0,34	4,35	10,28	3,92	1,08
CH08-06	5,34	0,96	0,66	2,63	428,17	4,34	0,41	6,66	10,49	4,83	1,29
CH08-09	4,87	0,69	0,54	2,67	487,08	4,04	0,38	4,83	10,63	4,54	1,24
CH08-08	3,58	0,60	0,18	1,68	420,98	2,97	0,27	4,72	9,19	3,14	0,82

	La ppm	Ce ppm	Pr ppm	Nd ppm	Sm ppm	Eu ppm	Gd ppm	Tb ppm	Dy ppm	Ho ppm	Er ppm	Tm ppm	Yb ppm	Lu ppm
LD*	0,04	0,03	0,00	0,02	0,01	0,01	0,30	0,10	0,01	0,002	0,01	0,003	0,001	0,002
CH08-01	16,42	33,22	4,52	19,01	4,47	1,38	3,80	0,61	4,26	0,93	2,38	0,39	2,54	0,41
CH08-02	15,27	33,51	4,53	19,55	4,82	1,49	3,95	0,70	4,69	1,03	2,60	0,43	2,65	0,41
CH08-03	15,45	32,22	4,16	16,45	3,60	1,06	3,24	0,51	3,54	0,77	1,92	0,34	2,23	0,36
CH08-04	16,18	34,44	4,56	18,87	4,41	1,33	3,74	0,61	4,06	0,90	2,26	0,39	2,40	0,38
CH08-05	14,82	31,42	4,29	18,12	4,09	1,27	3,46	0,61	3,90	0,84	2,10	0,36	2,19	0,37
CH08-06	18,55	38,52	5,15	21,20	4,83	1,39	4,20	0,70	4,49	0,99	2,43	0,42	2,60	0,42
CH08-09	15,45	32,99	4,41	17,90	4,09	1,21	3,44	0,60	3,83	0,83	2,03	0,35	2,18	0,35
CH08-08	12,71	26,51	3,57	15,03	3,37	1,10	3,03	0,49	3,09	0,66	1,66	0,29	1,78	0,27

* Límite de detección

Tabla 7: Concentraciones de elementos traza en las muestras de sedimentos.

La siguiente tabla presenta la concentración en elementos traza (y algunos mayores como el Na, Mg, Si, Ca) de las muestras de agua obtenidos mediante espectrometría de masas (ICP-MS).

	CH08-01		CH08-03		CH08-04		CH08-05		CH08-07		CH08-08		CH08-09	
	ppb	σ_m %												
Li	0,94	2,9	0,18	8,6	0,91	1,3	0,90	2,5	0,34	0,8	1,02	5,1	0,65	6,3
B	9,60	1,5	1,36	3,5	9,66	1,5	10,33	1,3	18,32	0,9	23,44	4,3	14,11	1,2
Na	2094	2,2	1115	1,0	2117	2,0	2244	1,4	6753	0,7	10460	1,7	3460	1,7
Mg	461,8	1,3	241,4	2,7	506,5	1,0	532,7	0,9	2142	1,7	1268	0,2	941,6	1,8
Al	9,410	1,0	5,393	1,9	9,87	1,6	10,40	0,4	14,40	4,3	11,09	0,6	6,559	0,2
Si	5978	1,2	3633	2,4	5960	2,6	6271	0,2	8701	1,1	8261	0,8	7210	0,6
K	372,4	1,2	191,2	3,7	386,3	2,3	414,3	1,2	1600	0,9	1319	1,6	801,1	0,2
Ca	5030	0,8	2997	1,1	4885	1,1	4995	1,0	9163	0,9	6226	0,2	5709	0,5
Sc	1,185	1,5	0,711	2,2	1,10	1,8	1,163	1,7	1,561	0,9	1,476	1,4	1,317	0,4
V	1,640	1,8	0,315	1,3	1,44	2,3	1,595	0,3	4,117	0,7	2,477	1,4	1,803	1,9
Cr	0,061	15	0,053	7,6	0,049	4,6	0,064	9,5	0,097	6,0	0,058	3,0	0,049	17
Mn	0,891	0,9	0,176	2,6	0,781	1,1	0,822	1,4	3,885	1,2	9,396	1,9	5,419	0,2
Fe	5,336	4,1	5,205	4,7	5,98	4,1	5,658	3,5	28,50	12	5,531	4,9	7,004	0,7
Co	0,010	19	0,008	25	0,008	21	0,008	49	0,211	5,4	0,033	3,1	0,030	9,5
Ni	0,035	35	0,030	43	0,021	3,8	0,023	33	0,383	2,6	0,099	3,5	0,047	19
Cu	0,204	2,1	0,161	5,8	0,197	5,1	0,193	2,3	2,840	0,9	0,645	2,2	0,531	2,6
Zn	2,586	2,4	3,639	1,6	4,65	5,2	4,316	1,7	4,016	0,8	3,850	1,0	2,785	3,2
As	1,689	3,5	0,115	7,9	1,57	4,8	1,601	5,6	1,596	1,8	1,292	2,4	1,167	2,7
Rb	0,935	2,3	0,561	1,3	0,933	0,7	0,979	0,3	6,680	1,5	3,675	1,8	1,941	1,0
Sr	18,89	0,9	13,05	0,8	19,05	1,9	19,89	0,8	77,00	1,0	38,81	2,7	30,42	1,0
Yb	0,0157	8,0	0,0204	12	0,0142	6,1	0,0145	8,0	0,0902	3,2	0,0145	9,0	0,014	6,0
Zr	5,56E-3	47	6,43E-3	14	2,86E-3	34	2,3E-3	23	0,0906	4,6	0,0041	9,7	5,8E-3	26
Mo	0,2802	2,0	0,3029	4,8	0,262	1,8	0,275	4,0	0,339	5,3	0,317	4,8	0,280	4,9

Cs	0,0335	2,6	0,0340	9,3	0,0258	2,4	0,0230	10	0,0139	4,1	0,0314	6,3	0,020	5,5
Ba	1,641	0,7	1,373	3,0	1,477	2,0	1,521	1,6	20,06	0,9	4,84	0,9	3,310	3,6
La	7,53E-3	12	8,89E-3	12	5,99E-3	20	7,16E-3	4,1	0,0285	6,5	0,0054	11	0,006	16
Ce	8,99E-3	4,5	6,68E-3	26	8,40E-3	9,2	9,68E-3	14	0,0597	6,7	0,0077	17	0,0095	6,6
W	0,0405	2,8	0,0140	6,9	0,0343	13	0,0379	10	0,0064	29	0,0197	12	0,0208	0,3
Pb	0,0106	15	0,0135	12	0,0097	13	8,24E-3	7,5	0,0154	6,6	0,0071	8,2	0,0045	31
Th	9,97E-6	>100	6,20E-4	26	3,38E-4	85	-6,8E-5	>100	1,67E-3	1,1	-3,4E-4	47	7,2E-5	>100
U	4,86E-3	24	4,21E-3	6,3	4,70E-3	22	4,32E-3	9,6	0,0419	3,0	0,0099	5,7	0,0074	20

Tabla 8: Concentraciones de elementos traza y algunos mayores en muestras de agua del río Ñuble con sus respectivos errores estándar de medición en % (σ_{Std}), obtenidas a partir de análisis ICP-MS. Los errores estándar por sobre el 15% están destacados en rojo. Se descartaron los elementos cuyos errores estándar son mayores que 15% para todas las muestras, por ejemplo Nb y Eu.

Para extraer mayor información de los datos de elementos traza (Tablas 7 y 8), es necesario normalizarlos dividiendo por un elemento inmóvil o poco móvil. En el Anexo A, se muestran gráficos de elementos normalizados respecto de Al y Th, tomando en cuenta que en general son elementos inmóviles o menos móviles que el resto.

6.3 Mineralogía por difracción de rayos X

La mineralogía de las muestras en estudio (principalmente cuarzo y plagioclasas) es consistente con la hipótesis del origen preponderantemente volcánico de los sedimentos. La ausencia de feldespato-K (salvo por la muestra CH08-03, tomada sobre un batolito granítico) sugiere que el aporte de los granitos es minoritario.

Muestra	Cuarzo	Plagioclasas	Feldespato K	Anfibola	Piroxeno	Magnetita	Hematita	Ceolitas	Magemita	Pirofano	Arcillas
CH08-01	XX	Xx			X	X	X	X	X?		X
CH08-02	XX	Xx			X	X	X	X	X?		X
CH08-03	XX	Xx	X	X	x?	X					X
CH08-04	XX	Xx			x?	X				X?	
CH08-05	XX	Xx	X?		x?	X	X	X?	X?		X
CH08-06	XX	Xx			x?	X	X		X?		X
CH08-08	XX	Xx			x?	X			X?		X
CH08-09	XX	Xx			x?	X	X				X

XX: Fase mayoritaria

X: Fase minoritaria

Tabla 9: Interpretación de los difractogramas de rayos X en roca total de sedimentos del río Ñuble. Las muestras fueron molidas (< 100 μm) previamente. Los signos de interrogación "?" indican la sospecha de la presencia del mineral respectivo.

En la fracción arcillosa se encuentra clorita, kaolinita, illita y smectita. Las arcillas provienen probablemente de la meteorización de los feldespatos (plagioclasas esencialmente) y otros silicatos (piroxenos, anfíbolos).

Muestra	Clorita	Kaolinita	Illita	Illita/Smectita	Smectita	Cuarzo	Plagioclasas	Anfíbola	Ceolitas
CH08-01	+	+	+	+	+	+	+		+
CH08-02	+	+	+	+	+	+	+		+
CH08-03	+	+	+	+	+	+	+		
CH08-04	+		+	+	+	+	+		
CH08-05	+	+?	+	+	+	+	+		+
CH08-06	+		+	+		+	+		
CH08-08	+		+		+	+	+		
CH08-09	+	+?	+		+	+	+		

Tabla 10: Interpretación de difractogramas de las fracciones arcillosas (<2 µm): muestras del río Ñuble. Las cruces indican la presencia de cada mineral. Los signos de interrogación "?" indican la sospecha de la presencia del mineral respectivo.

6.4 U, Th y Ra: Razones de actividad y concentraciones (TIMS)

Enseguida se presentan las razones de actividad entre isótopos de la serie del ^{238}U calculadas a partir de los datos de espectrometría de masas por ionización térmica¹⁶. La posición geográfica relativa de las muestras, de este a oeste, se indica por las letras a-h. Los desequilibrios de ^{226}Ra son mayores que los del ^{230}Th o el ^{234}U , que se mantienen relativamente cerca de la condición de equilibrio secular.

La Tabla 12 muestra las concentraciones de U, Th y Ra en las muestras de arena determinadas por dilución isotópica (ver anexo C). CH08-BI corresponde a un control de contaminación debido a las manipulaciones químicas (blanco). Los casilleros vacíos corresponden a análisis fallidos.

¹⁶ Las cantidades medidas directamente fueron las siguientes razones isotópicas $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ y usando la técnica de dilución isotópica se pudo calcular [U], [Th], [^{226}Ra] y las razones de actividad de interés.

Muestra	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$		$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$		$(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$		$(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$		
	Media	σ_m	Media	σ_m	Media	σ_m	Media	σ_m	
CH-08-01	a	0,9948	0,0029	0,8301	0,0025	1,0116	0,0047	1,00042	0,0076
CH-08-02	b	0,9981	0,0030	0,8047	0,0020	1,0054	0,0045	1,02875	0,0075
CH-08-03	c	1,0115	0,0030	0,6851	0,0017	1,0191	0,0045	1,08686	0,0078
CH-08-04	d	1,0058	0,0028	0,8186	0,0020	0,9861	0,0042	1,08201	0,0084
CH-08-05	e	0,9980	0,0035	0,7803	0,0022	0,9897	0,0049	1,04525	0,0076
CH-08-06	f	1,0083	0,0028	-	-	-	-	-	-
CH-08-08	h	0,9960	0,0027	0,7915	0,0023	1,0222	0,0044	1,06534	0,0078
CH-08-09	g	-	-	-	-	-	-	1,04637	0,0084
CH-08-09 dup	g	1,0073	0,0029	0,7655	0,0022	1,0202	0,0047	1,04637	0,0084

Tabla 11: Razones de actividad entre nucleidos de la serie del U-238 (^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th y ^{226}Ra) y ^{232}Th en muestras de sedimento del río Ñuble. Las razones de actividad destacadas en negrilla cuantifican directamente los desequilibrios radioactivos en la serie del U-238 (razón de actividad igual a 1,0 equivale a equilibrio secular). A la derecha del código de cada muestra se indica mediante una letra su posición relativa en el curso del río de este a oeste (a=río arriba, h = río abajo).

Muestra	[U] ppm		[Th] ppm		[^{226}Ra] fg/g		
	Media	σ_m	Media	σ_m	Media	σ_m	
CH-08-01	a	0,9616	0,0025	3,5375	0,0032	326,6	2,2
CH-08-02	b	0,9742	0,0025	3,6862	0,0044	339,3	2,2
CH-08-03	c	1,2136	0,0034	5,5405	0,0049	458,7	2,9
CH-08-04	d	1,0054	0,0025	3,6962	0,0034	364,0	2,6
CH-08-05	e	0,9849	0,0025	3,7830	0,0042	343,0	2,2
CH-08-06	f	1,1497	0,0028	-	-	417,8	2,7
CH-08-08	h	0,7187	0,0016	2,8052	0,0021	263,0	1,7
CH-08-09	g	-	-	-	-	376,2	2,4
CH-08-09 dup	g	1,0470	0,0026	4,2652	0,0056	379,8	2,7

CH-08-BI	[U] pg		[Th] pg		[^{226}Ra] pg	
	Media	σ_m	Media	σ_m	Media	σ_m
	16,7	0,1	87	2	-	-

Tabla 12: Concentraciones de U, Th y ^{226}Ra en muestras de sedimento del río Ñuble obtenidas por TIMS. A la derecha del código de cada muestra se indica mediante una letra su posición relativa en el curso del río de este a oeste (a=río arriba, h = río abajo).

6.5 Razones isotópicas de Sr y Nd (TIMS y MC-ICPMS)

Las razones isotópicas de Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) y Nd ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) obtenidas para los sedimentos (ver Tabla 13) presentan valores muy homogéneos, con una ligera tendencia a valores más radiogénicos río abajo (descartando el punto anómalo "c"). Por tratarse de isótopos estables o con vidas medias muy largas (miles de millones de años), estos datos permiten identificar el origen de los sedimentos.

Muestra		$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$2\sigma_m$ 10^6	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	ϵ_{Nd}	$2\sigma_m$
CH08-01	a	0,703924	5	0,512826	3,667	0,1
CH08-02	b	0,703919	4	0,512827	3,687	0,1
CH08-03	c	0,704079	4	0,512826	3,667	0,1
CH08-04	d	0,703927	3	0,512817	3,492	0,1
CH08-05	e	0,703934	5	0,512835	3,843	0,1
CH08-06	f	0,703979	4	0,512817	3,492	0,1
CH08-08	h	0,704510	4	0,512780	2,770	0,1
CH08-09	g	0,704284	5	0,512819	3,531	0,1
CH08-09dup	g	0,704288	5	0,512827	3,687	0,1

Tabla 13: Razones isotópicas de Sr y Nd en las muestras de sedimentos obtenidas por TIMS e ICP-MS. CH08-09 y CH08-09dup son dos mediciones de la misma muestra (prueba de reproductibilidad). A la derecha del código de cada muestra se indica mediante una letra su posición relativa en el curso del río de este a oeste (a=río arriba, h = río abajo).

CAPÍTULO 7: Discusión

7.1 Elementos mayores y traza e isótopos de Sr y Nd

A continuación se describe la evolución química e isotópica de los sedimentos del río Ñuble desde los Andes hacia el mar, y enseguida se discute e interpreta.

En el Anexo A se presentan gráficos de concentraciones de elementos químicos normalizados respecto a elementos inmóviles (Al y Th)¹⁷, en función de la distancia a lo largo del thalweg (camino seguido por el curso del río). La Figura 7 contiene una selección de algunos de dichos gráficos. Los puntos verdes representan muestras tomadas del lecho del río Ñuble. Estos puntos muestran que río abajo hay una disminución del contenido relativo de Mg, Fe, Ca, Mn, Co, Sc, V, Cr y Ti, un aumento de Ba, K y Rb (ver Figura 7). También hay una variación leve a nula (dentro de las barras de error) del contenido relativo de U, Th, Si, Na, Sr, Nd y Mo. La muestra CH08-03 (punto rojo a la izquierda en los gráficos del Anexo A) fue tomada en un pequeño tributario del Ñuble sobre roca granítica (anotación de terreno), y es más pobre en Fe, Mg, Ca, Mn, Co, y otros metales, y más rica en K, Ba y Mo que otras muestras geográficamente cercanas. La muestra CH08-08, también marcada en rojo, fue tomada río abajo de la confluencia con el río Itata y también presenta valores anómalos.

La composición de elementos mayores en los sedimentos es cercana a la composición de las andesitas, lo cual es consistente con la geología de la cuenca del río Ñuble: las posibles fuentes sedimentarias son andesitas, andesitas basálticas y basaltos, y en menor medida granitos. El perfil de tierras raras (Lantánidos) apoya esta hipótesis (ver Figuras 8 y 9), puesto que éste es muy similar, incluso en sentido absoluto (concentración), al perfil de tierras raras de rocas de volcanes activos geográficamente cercanos (Antuco y Laguna del Maule). La anomalía de Eu que se da en algunos granitos y pegmatitas no se observa en la Figura 9.

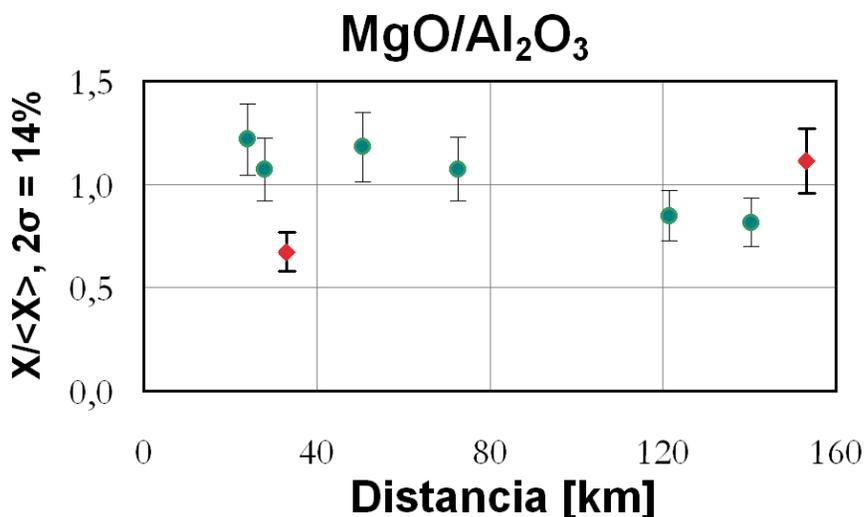


Figura 7: Elementos mayores y traza normalizados respecto a Th y Al₂O₃.
(continúa en las 3 páginas siguientes...)

¹⁷ Debido al espacio que ocupan los gráficos (14 páginas), se decidió incluirlos fuera de texto, en un anexo.

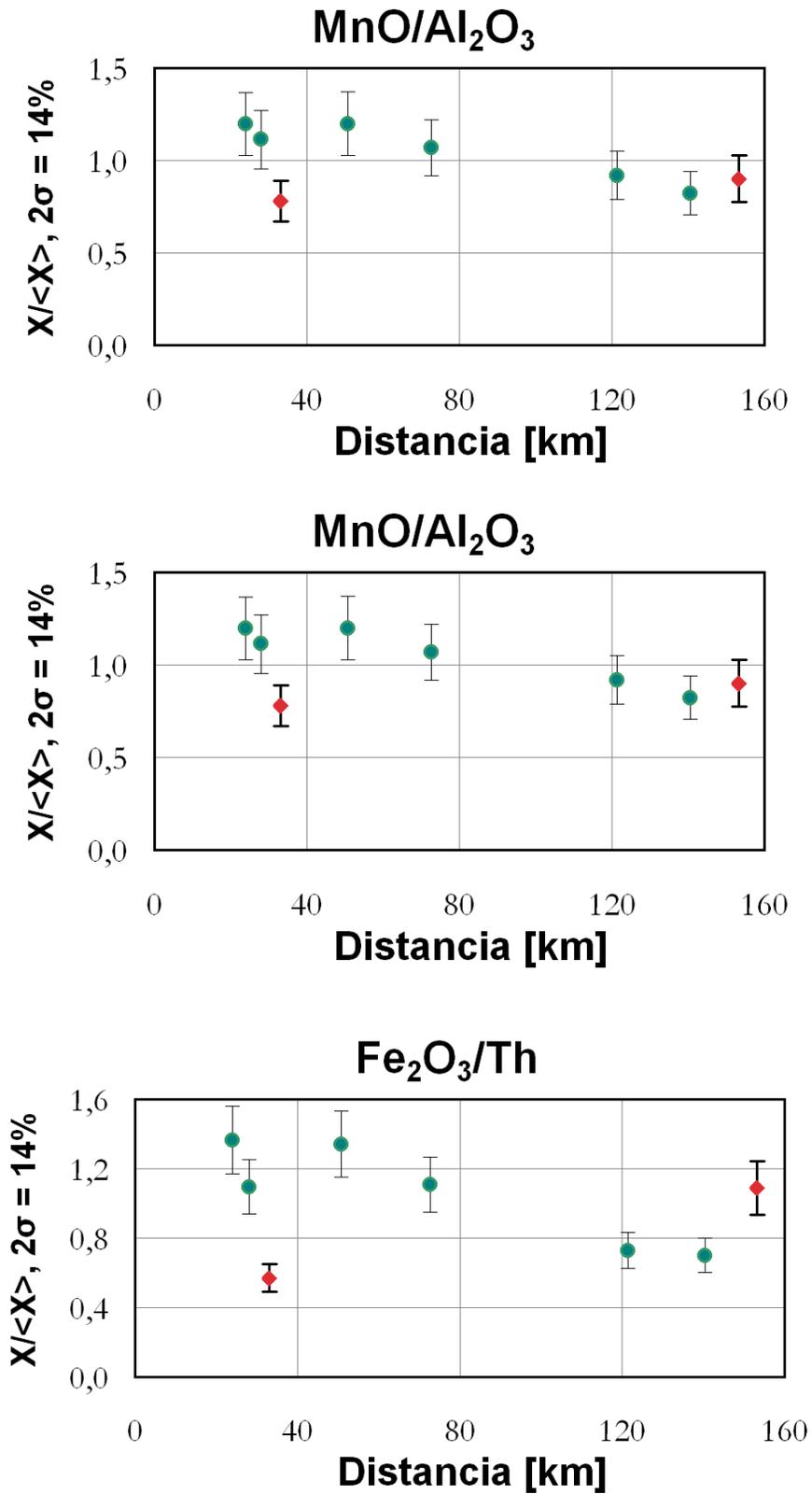


Figura 7: (...continuación: 1/3) Elementos mayores y traza normalizados respecto a Th y Al₂O₃.

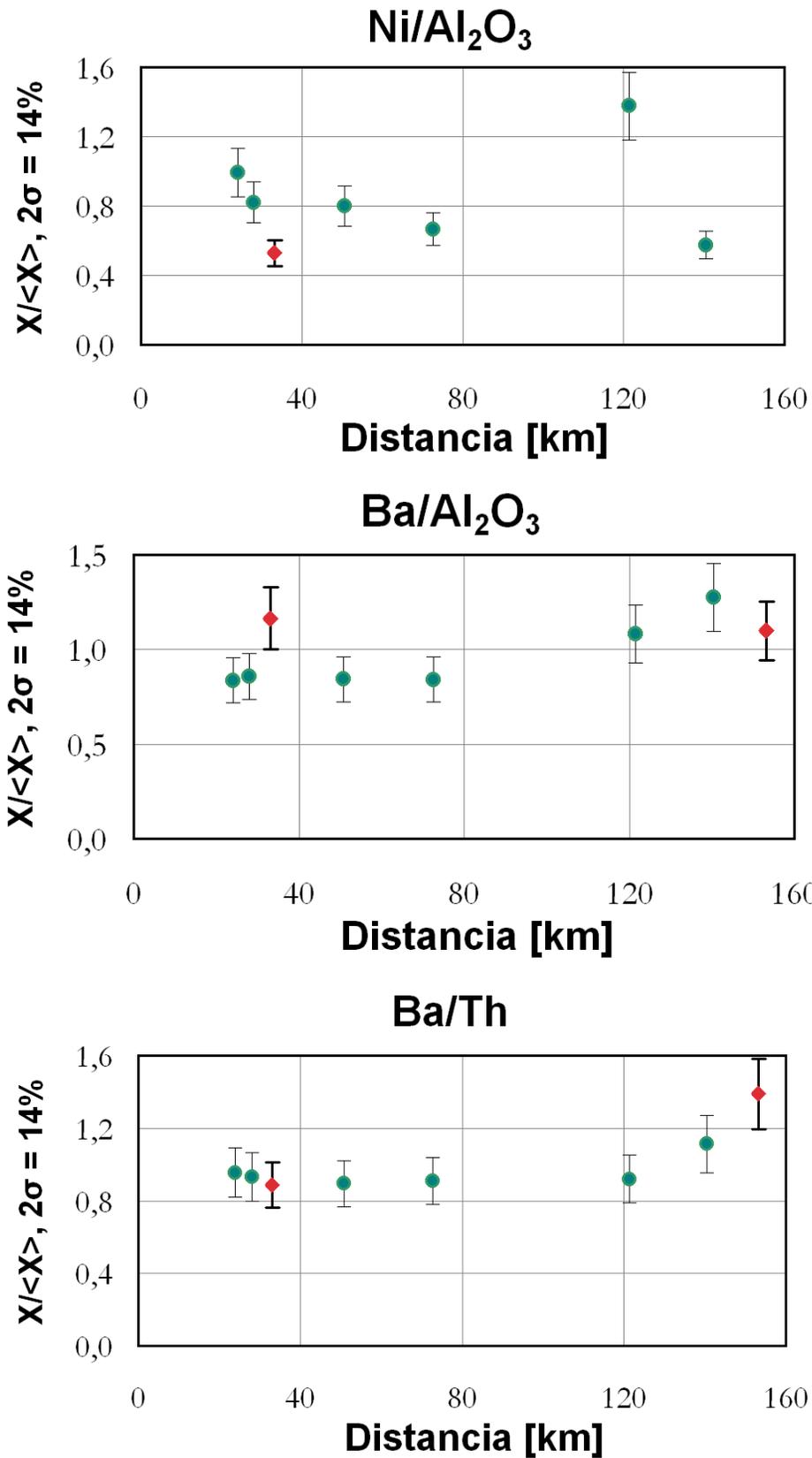


Figura 7: (...continuación 2/3) Elementos mayores y traza normalizados respecto a Th y Al₂O₃.

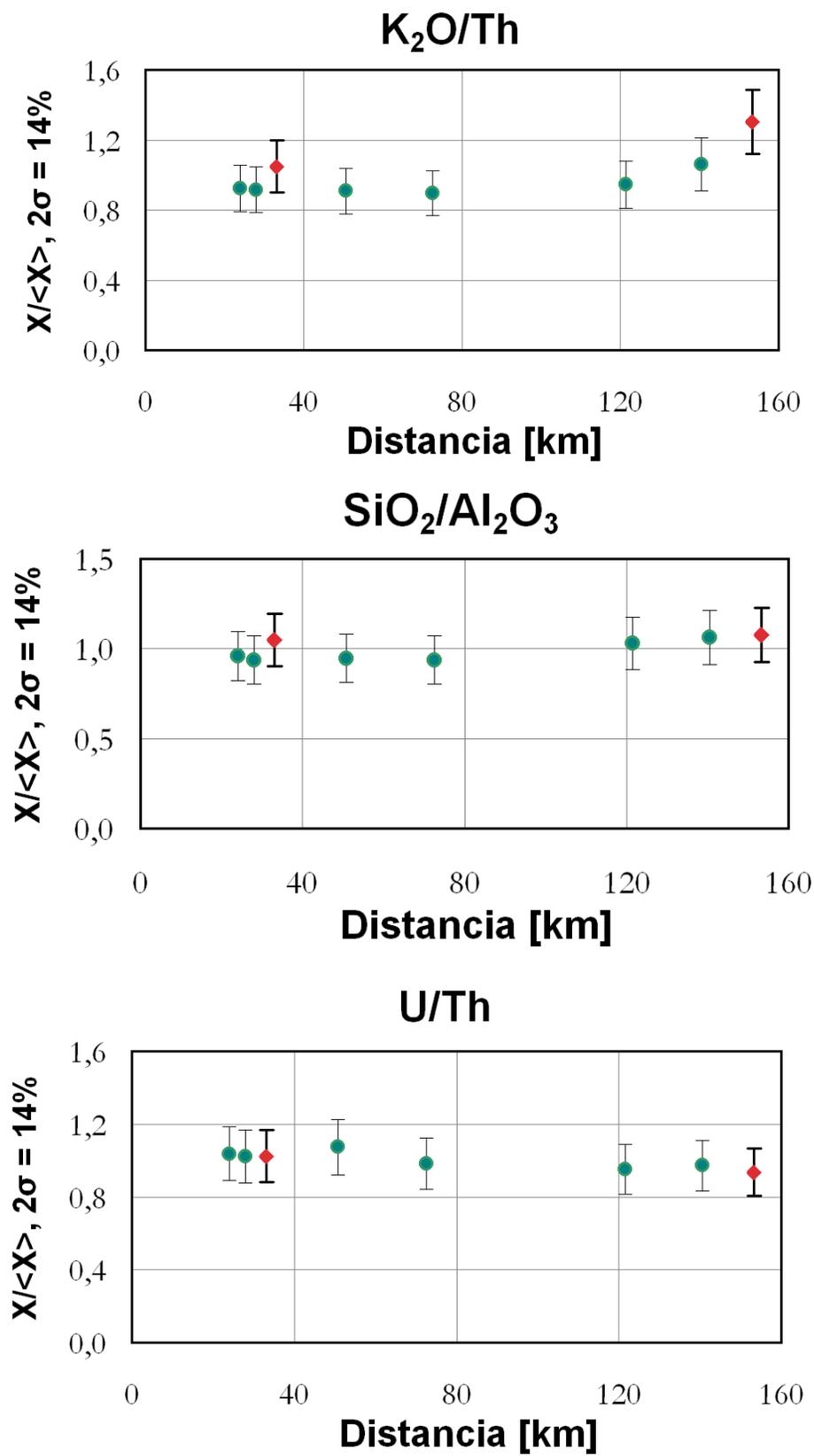


Figura 7: (...continuación: 3/3) Elementos mayores y traza normalizados respecto a Th y Al₂O₃.

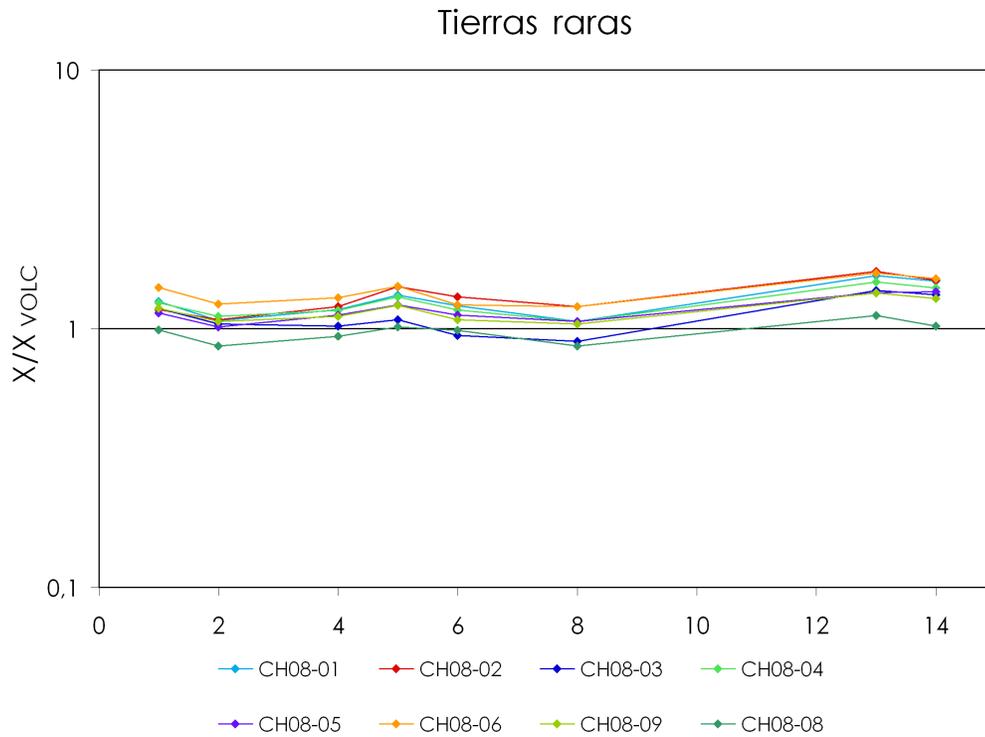


Figura 8: Perfiles de tierras raras de sedimentos (semilog) normalizados respecto a rocas volcánicas de la vertiente occidental de los Andes entre los 36 y 37,5° de latitud S (promedio sobre datos de los volcanes Antuco y Laguna del Maule, tomados de Hickey *et al.* (1986)). En el eje "X", 1=La, ..., 14=Lu.

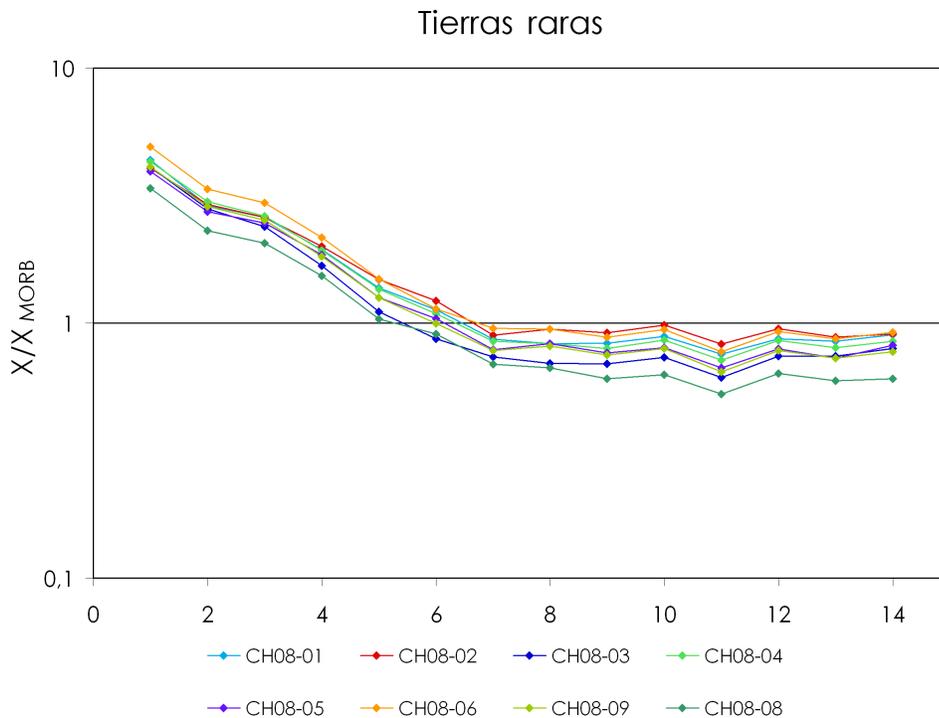


Figura 9: Perfiles de tierras raras de muestras del río Ñuble normalizados resp. a basaltos oceánicos (promedio global). Los datos de normalización se tomaron de Arévalo y McDonough (2010). En el eje "X", 1=La, ..., 14=Lu, el eje "Y" está en escala logarítmica.

Muestra	La/Tb	La/Ho	La/Er	La/Tm
CH08-01	4,24	4,09	4,68	4,05
CH08-02	3,45	3,43	3,98	3,44
CH08-03	4,77	4,65	5,45	4,47
CH08-04	4,18	4,17	4,87	4,05
CH08-05	3,83	4,09	4,79	4,01
CH08-06	4,19	4,35	5,18	4,29
CH08-09	4,07	4,29	5,17	4,24
CH08-08	4,09	4,48	5,20	4,30

Tabla 14: Proporciones entre La y tierras raras pesadas (Tb, Ho, Er y Tm) en sedimentos del río Ñuble. Notar que la muestra destacada en negrilla (CH08-03) presenta valores máximos sistemáticamente, sugiriendo mayor aporte de granitos para esa muestra.

La contribución de los granitos como fuente sedimentaria sería relativamente baja, ya que los granitos contienen significativamente menos Mg, Fe y Ca y más sílice que las andesitas y presentan un perfil de tierras raras ligeramente distinto, marcadamente más enriquecido en tierras raras livianas. En ese mismo sentido, la Tabla 14 indica que la muestra CH08-03 recibió aportes de una fuente enriquecida en tierras raras livianas (La, Ce, Pr, Nd, Pm y Sm) respecto de las pesadas (Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu), o bien empobrecida en tierras raras pesadas, posiblemente el Batolito Granítico de la Cordillera.

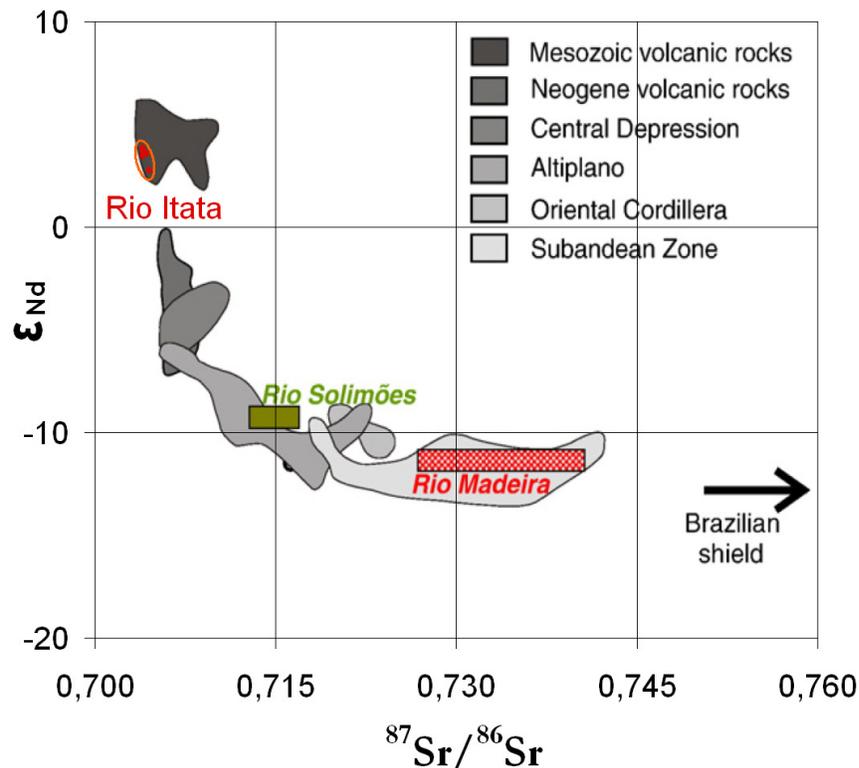


Figura 10: ϵ_{Nd} vs. $^{87}Sr/^{86}Sr$: comparación con sedimentos del río Amazonas. Tomado de Viers *et al.* (2008) quienes a su vez lo adaptaron de Roddaz *et al.* (2005). Los puntos rojos encerrados en el óvalo naranja representan las muestras de sedimentos del río Itata.

La composición de isótopos de Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) y Nd ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) se mantiene dentro de un rango pequeño si se compara con la evolución de sedimentos en la cuenca del río Amazonas (ver Figura 10), lo cual es coherente con que los sedimentos de ese río atraviesan distancias mucho mayores que los sedimentos del río Itata, pasando probablemente por un período de maduración mucho más largo, de una intensidad similar o mayor. En la Figura 10 la composición de las muestras del río Itata está contenida en una pequeña zona del campo más "primitivo" (más cercano a la roca madre: volcanitas andesíticas a basálticas). En la Figura 11, los sedimentos analizados, especialmente antes de entrar en la Depresión Central (muestras CH08-01, -02, -04, -05 y -06, en la Figura 11 a, b, d, e y f), presentan firmas de Sr-Nd muy similares a aquellas de rocas volcánicas de volcanes activos geográficamente cercanos a la zona de estudio (36°S y 37,5°S, especialmente este último). Conforme se avanza río abajo desde la Cordillera Principal (a, b, d, e) hacia la Depresión Central (f) y la Cordillera de la Costa (g), la firma de los sedimentos se vuelve ligeramente más radiogénica. Lo mismo se observa en la muestra CH08-03 o "c" pero esta vez como anomalía pues ésta se tomó a sólo 7 km río abajo de "b" (entre "e" y "f" hay aprox. 60 km de distancia). La muestra CH08-08 (h) fue tomada río abajo de la confluencia con el río Itata, en el batolito granítico paleozoico.

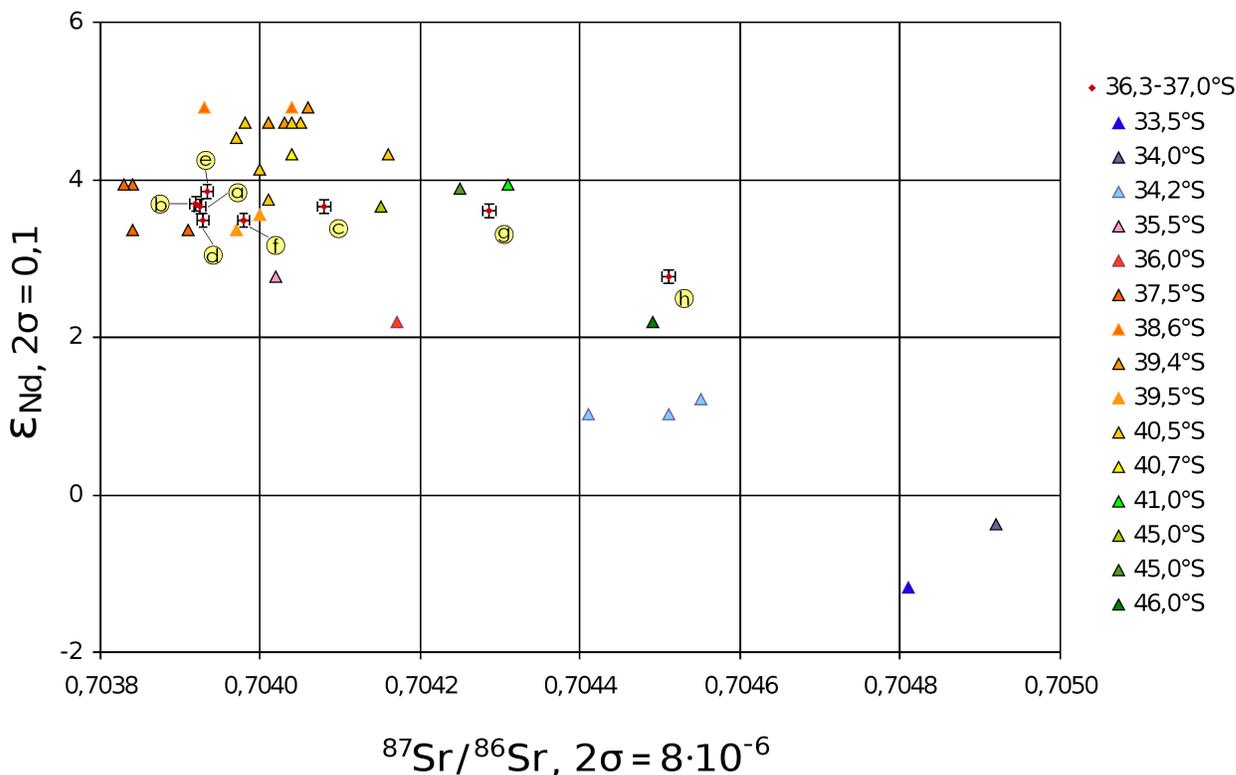


Figura 11: Gráfico ϵ_{Nd} vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Los triángulos corresponden a rocas de volcanes activos cercanos geográficamente tomados de Futa y Stern (1988) y Hickey *et al.* (1986). En la simbología se indica la latitud a la que corresponde cada dato. Los puntos rojos son las muestras de sedimentos del río Ñuble (indexados de la "a" a la "h" ordenados de este a oeste). Se han incluido barras de error de dos veces el error estándar externo.

Los resultados sugieren que la principal fuente sedimentaria son las rocas volcánicas de la Cordillera Principal, con aportes subordinados desde el Batolito Granítico de la Cordillera.

7.2 Desequilibrios en la serie del U-238

Los valores de la Tabla 11 se usaron para calcular las razones de actividad ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) y ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$), que fueron graficadas en función de la distancia a lo largo del cauce del río Ñuble desde su nacimiento (Figuras 12, 13 y 15).

($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)

La razón de actividad ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) se mantiene cerca de la unidad (condición de equilibrio), con algunas fluctuaciones. El ^{234}U y el ^{238}U tienen un comportamiento químico idéntico, porque la diferencia relativa de masas es depreciable y casi no hay fraccionamiento isotópico. Sin embargo, el fenómeno de "alpha-recoil" propicia la movilidad del ^{234}U respecto al ^{238}U desde los minerales que contienen uranio hacia fases secundarias o el agua del río. Aparentemente este mecanismo no es eficiente en este caso.

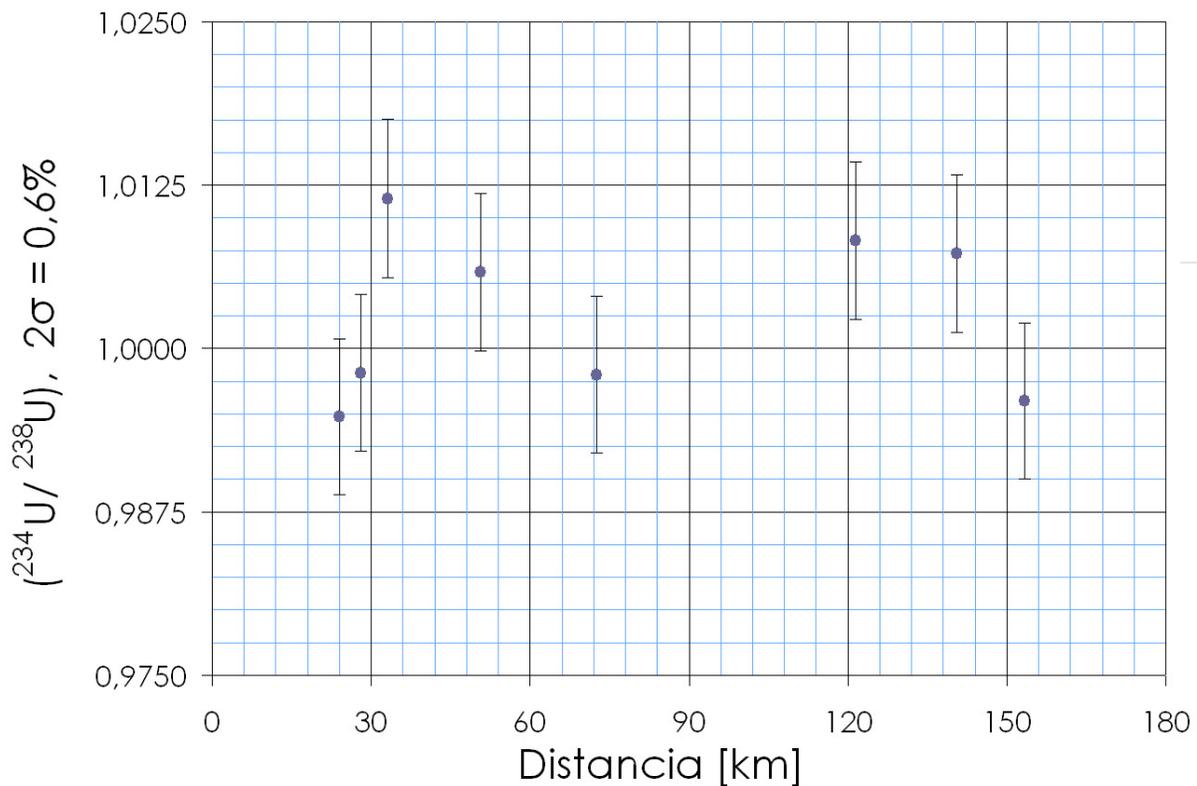


Figura 12: Gráfico ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) vs. distancia a lo largo del thalweg del río Ñuble (Itata para el punto en 155 km).

($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$)

La razón de actividad ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) fluctúa en torno de uno (ver Figura 13), próxima al equilibrio secular. Junto a esto, la razón U/Th presenta una ligera tendencia a disminuir a lo largo del río, exceptuando el punto anómalo CH08-03 (ver Figura 14). La razón U/Th presenta un patrón casi idéntico al de ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) (ver Figura 14), lo cual no es sorprendente puesto que la proporción entre estas dos cantidades es ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) salvo constantes¹⁸, y esta última es una cantidad que varía muy poco. La naturaleza radiogénica del ^{230}Th (viene solamente del ^{234}U), y

¹⁸ En la naturaleza, el 99,8% del uranio es ^{238}U , y prácticamente el 100% del torio es ^{232}Th .

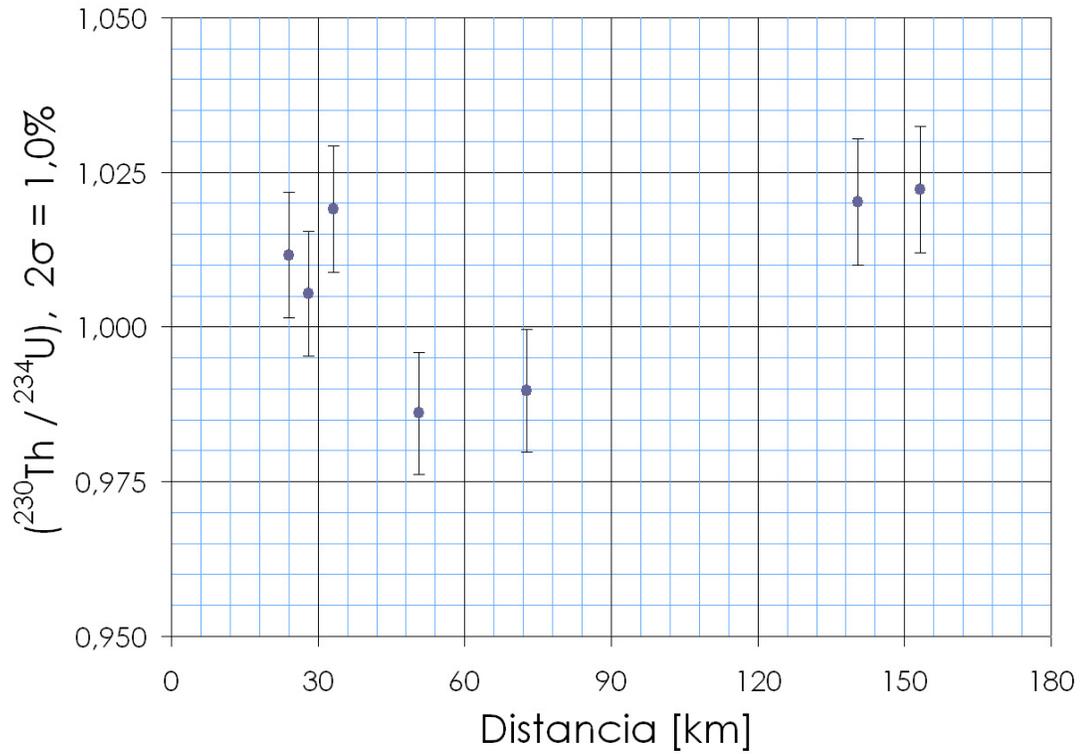


Figura 13: Gráfico $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ vs. distancia a lo largo del thalweg del río Ñuble (Itata para el punto en 155 km).

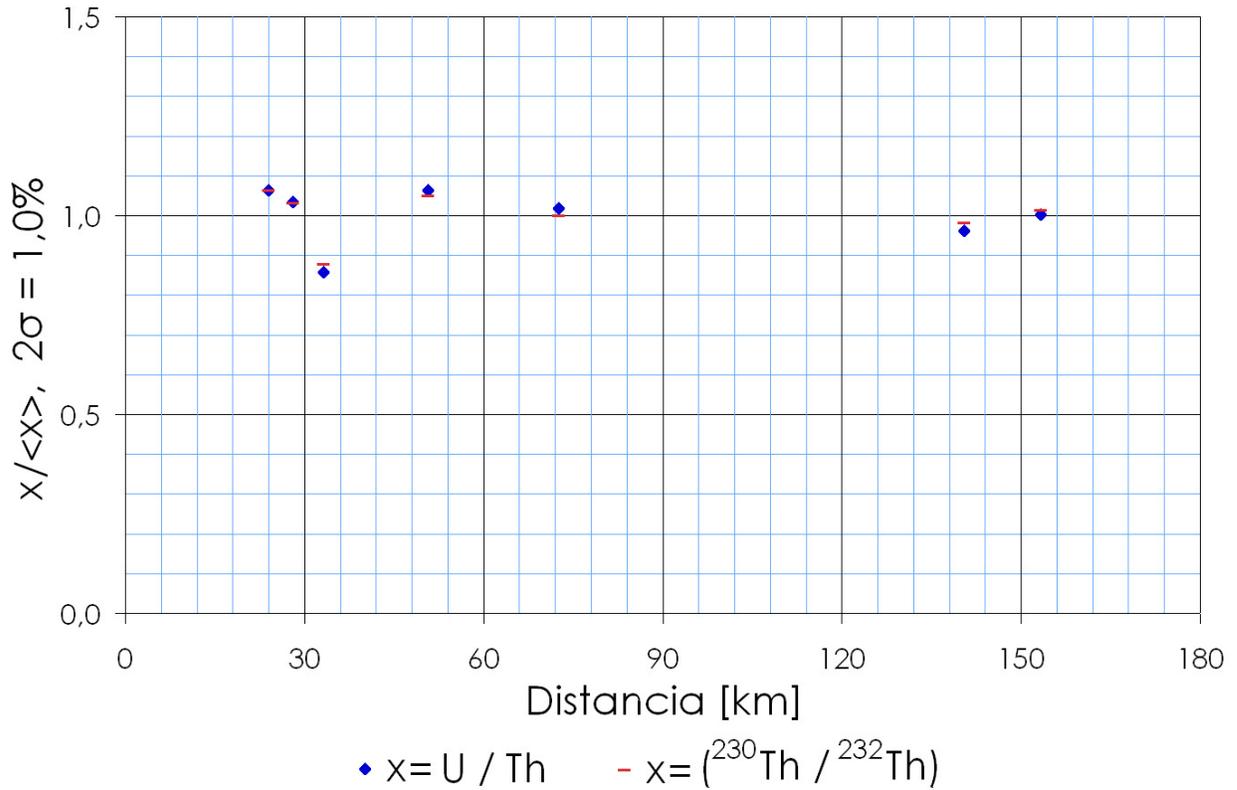


Figura 14: Gráfico U/Th y $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ vs. distancia a lo largo el río Ñuble. Los valores han sido divididos por su promedio. El tamaño de los puntos azules en el eje "y" equivale aproximadamente a cuatro veces el error estándar externo.

la cuasi-estabilidad del ^{232}Th (tiene una vida media de ~ 14 Ga, similar a la edad del universo), son la razón de que los cambios en $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ estén fuertemente correlacionados con U/Th ¹⁹.

En ambientes superficiales el torio es casi siempre insoluble e inmóvil (no necesariamente el uranio). La ligera pendiente negativa indica sin embargo, que el uranio se empobrece lentamente pero sistemáticamente respecto del torio en los sedimentos río abajo. De manera consistente, en las muestras de agua del río Ñuble la concentración de U se mantiene por debajo de 1 ppt (Tabla 8), y es del orden de 10 o más veces la concentración de Th, y entonces el uranio es disuelto aunque en bajas concentraciones. La movilidad del uranio puede verse limitada, por ejemplo a través de la adsorción sobre minerales como hidróxidos de hierro, gel de sílice, arcillas y micas. Esto último parece ser el caso, dado que la razón U/Th es casi constante en los sedimentos y la concentración de U es muy baja en el agua.

Por completitud se añade el gráfico ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) vs. ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) (Figura 15).

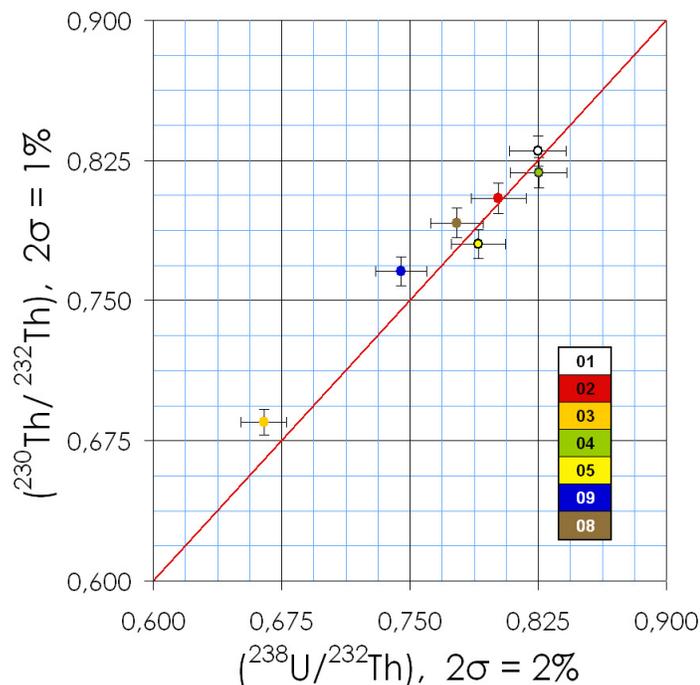


Figura 15: Gráfico ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) vs. ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) en muestras de sedimentos del río Ñuble. La barra de colores indica el código de cada muestra (01=CH08-01, ...).

($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$)

La razón de actividad $^{226}\text{Ra}-^{230}\text{Th}$ en los sedimentos parte desde 1,00 (equilibrio secular) y aumenta hasta alcanzar un valor máximo de 1,082 27 km río abajo (ver Figura 16; obviar la muestra anómala CH08-03 en $d=33\text{km}$). Unos 22 km más adelante, baja hasta 1,045 y se mantiene en ese nivel hasta la confluencia con el río Itata, después de la cual aumenta ligeramente. Si bien estos disequilibrios son mayores que en el caso del $^{230}\text{Th}-^{234}\text{U}$ o el $^{234}\text{U}-^{238}\text{U}$, cabe mencionar que siguen siendo pequeños en comparación a aquellos medidos en partículas en suspensión del río Amazonas por Dossetto *et al.* (2006a) ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) = 0,86-1,00), o en sedimentos del lecho del río Ganges por Granet *et al.* (2007) ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) = 0,89-1,45).

¹⁹ En el caso del punto CH08-03 la anomalía se debe probablemente a distintas fuentes sedimentarias (granito en vez de andesitas).

Por otro lado, es interesante ver la evolución del Ba, dado que tiene un comportamiento químico muy similar al Ra, elemento del cual no se tiene datos de concentración. La razón Ba/Th en los sedimentos se mantiene aproximadamente constante a lo largo del río Ñuble, dentro de las barras de error (ver Figura 17), con un aumento leve (a nulo) entre $d=120$ km y $d=150$ km (el último punto está río abajo de la confluencia con el río Itata y no entra en el análisis). En las muestras de agua del río Ñuble se observa un patrón similar (ver Figura 18, todas las muestras salvo la segunda -CH08-03- y la última -CH08-08- son del río Ñuble), pero en el primer tramo del río el Ba disminuye y luego se estabiliza y aumenta entre $d=70$ km y $d=120$ km.

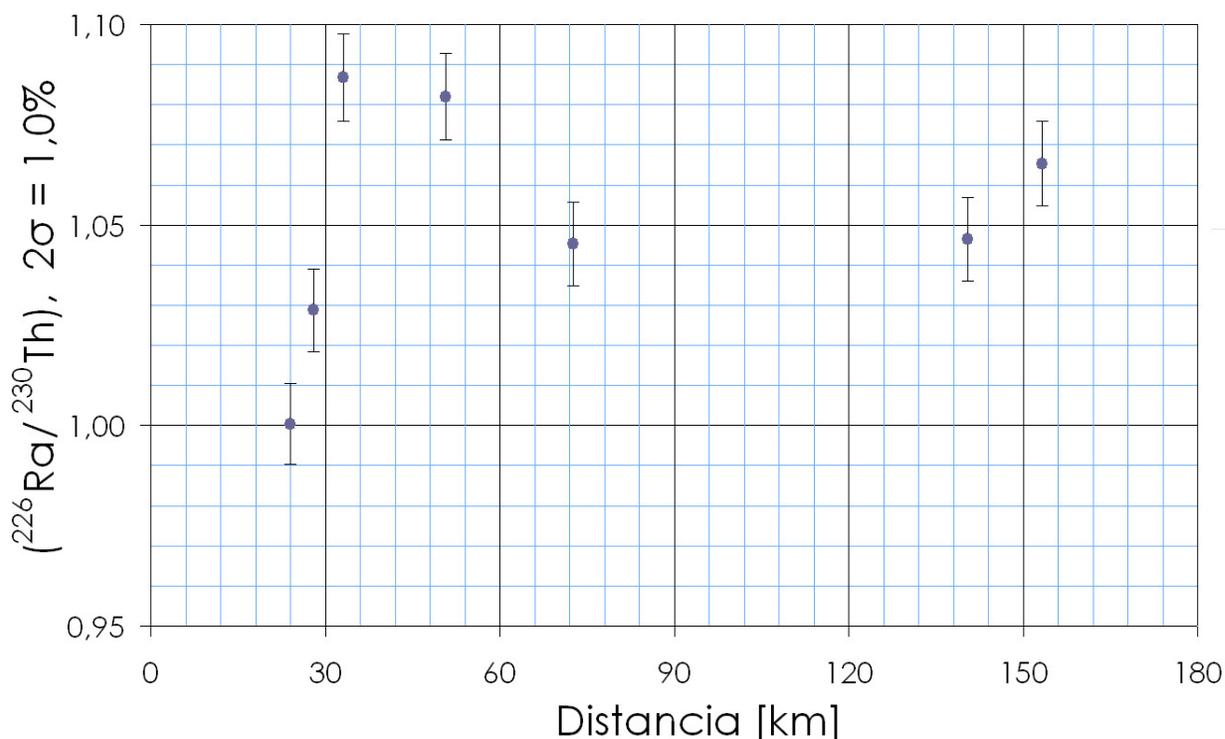


Figura 16: Gráfico $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ vs. distancia a lo largo del thalweg del río Ñuble (Itata para el punto en 155 km)

Tanto el ^{230}Th como el ^{226}Ra son isótopos puramente radiogénicos, es decir, son producto exclusivo de la desintegración radioactiva del ^{238}U . Entonces, suponiendo que las fuentes sedimentarias (rocas frescas) cumplen la condición de equilibrio secular²⁰, las variaciones en la razón de actividad $^{226}\text{Ra}-^{230}\text{Th}$ en los sedimentos se deben sólo a mecanismos que fraccionan Ra respecto de Th. Los mecanismos más probables, dado el ambiente geológico, son los siguientes.

1. Aportes de sedimentos con una composición isotópica diferente.
2. Transferencia diferencial de Ra y Th desde los minerales que contienen U (fuente de ^{226}Ra y ^{230}Th) hacia el agua. Esto puede ocurrir por disolución o por "alpha-recoil".
3. Fijación de Ra y/o Th sobre la superficie de minerales (por adsorción) desde solución. Como se explica en 2.3.4, el fenómeno de "alpha-recoil" puede fraccionar ^{226}Ra respecto de su padre de forma eficiente en este caso.

²⁰ Recordar que el equilibrio secular se alcanza si el sistema ha estado cerrado durante al menos 5 a 6 vidas medias (en este caso del ^{230}Th , es decir, 450 ka).

4. "Fraccionamiento" de fases minerales que contienen Th y/o Ra²¹.

Más allá del motivo de los cambios en (²²⁶Ra/²³⁰Th) de los sedimentos a lo largo del cauce, interesa acotar el tiempo de residencia de éstos entre la entrada a la Depresión Central (CH08-04 a -05) y la vertiente oriental de la Cordillera de la Costa (CH08-09) unos 70 km río abajo. Obviando la muestra anómala (la tercera), solamente entre entre los puntos cuarto y quinto hay una disminución de (²²⁶Ra/²³⁰Th)²². Esto se puede explicar por el efecto conjunto de la desintegración radioactiva del ²²⁶Ra, la deposición de partículas en suspensión al entrar al valle central y los aportes de sedimentos desde las Formaciones Mininco y La Montaña²³. Si se debiera a la desintegración radioactiva de ²²⁶Ra exclusivamente (en el caso extremo de sistema cerrado), el tiempo de residencia de los sedimentos en este tramo de poco más de 20 km tendría que ser de 1370 años aprox. Este resultado es solamente hipotético. Para el cálculo se usó la fórmula aproximada dada al final de la sección 2.1:

$$\left[\left(\frac{A_2}{A_1} \right) - 1 \right] \approx \left[\left(\frac{A_2}{A_1} \right)_0 - 1 \right] e^{-\lambda_2 t} \Rightarrow \left[\left(\frac{{}^{226}Ra}{{}^{230}Th} \right) - 1 \right] \approx \left[\left(\frac{{}^{226}Ra}{{}^{230}Th} \right)_0 - 1 \right] e^{-\lambda_{226} t}$$

$$\Leftrightarrow t \approx \ln \left(\frac{R_0 - 1}{R - 1} \right) / \lambda_{226} \quad \text{donde } R \equiv \left(\frac{{}^{226}Ra}{{}^{230}Th} \right)$$

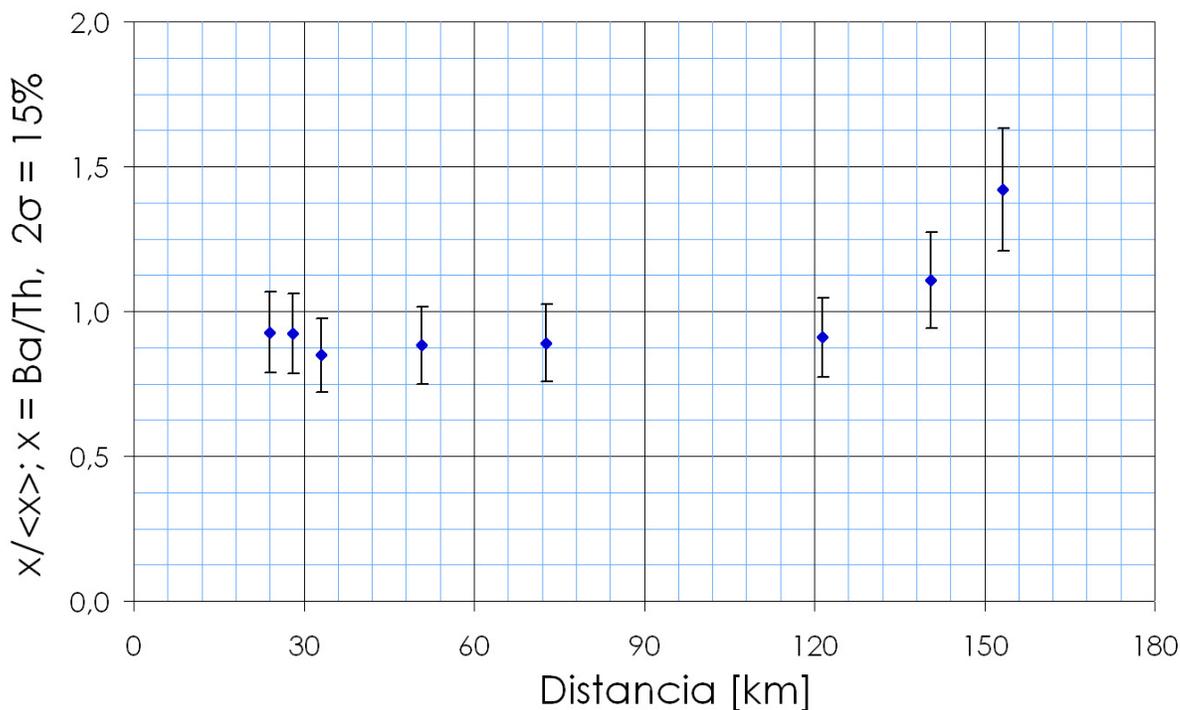


Figura 17: Gráfico Ba/Th vs. distancia a lo largo del thalweg del río Ñuble en sedimentos.

²¹ Suponiendo que hay al menos dos minerales portadores de estos elementos (por ejemplo un mineral magmático primario y uno secundario que adsorbe), éstos probablemente tendrán proporciones de Ra/Th distintas entre sí. Si se modifica la proporción en la que se encuentran estos minerales en el sedimento de forma significativa, ello fraccionará Ra respecto de Th.

²² Sólo en tramos donde hay una disminución (cambio negativo) de esta cantidad, puede atribuirse ese cambio a desintegración radioactiva. En el caso opuesto, los aportes de Ra predominan sobre la desintegración.

²³ Tal como se interpretó la evolución química e isotópica de Sr y Nd.

Si se asumiera que no hay aportes (sólo pérdida) de Ra respecto de Th en este tramo, el tiempo que le habría tomado a los sedimentos en atravesar estos 20 km es necesariamente menor a 1370 años (tiempo para sistema cerrado). El contenido de Ba de los sedimentos se mantiene constante en este tramo (ver Figura 17), sugiriendo que el Ra tampoco debería variar. Sin embargo, se necesitarían datos químicos más precisos para testear esta hipótesis al nivel de precisión de los desequilibrios.

Para explicar que $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ no esté más cerca de 1,0 al llegar a la Cordillera de la Costa que a la entrada del Valle Central, es necesario que haya aportes químicos sistemáticos a lo largo del valle con $\text{Ra}/\text{Th} > 1$. Por otro lado, en la muestra CH08-08, tomada río abajo de la confluencia con el río Itata y en medio del Batolito Granítico de la Costa, la razón $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ es ligeramente superior que en CH08-09, probablemente producto de los aportes desde la mitad sur de la cuenca del Itata y/o desde el Batolito de la Costa. Una variante sencilla de la ecuación de desintegración radioactiva para el ^{226}Ra , sería incluir un término constante a la derecha que representa una tasa de aporte de ^{226}Ra .

$$\frac{d^{226}\text{Ra}}{dt} = -\lambda_{226} \cdot ^{226}\text{Ra} + \lambda_{230} \cdot ^{230}\text{Th} + f_{226} \quad \text{si} \quad ^{230}\text{Th} \approx \text{cte} = ^{230}\text{Th}_0 \quad \text{entonces}$$

$$^{226}\text{Ra}(t) \approx \left(^{226}\text{Ra}_0 - \lambda_{230} \cdot ^{230}\text{Th}_0 - f_{226} \right) \cdot e^{-\lambda_{226}t} + \lambda_{230} \cdot ^{230}\text{Th}_0 + f_{226} \quad \Rightarrow$$

$$\left(\frac{^{226}\text{Ra}}{^{230}\text{Th}} \right) (t) = \frac{\lambda_{226} \cdot ^{226}\text{Ra}(t)}{\lambda_{230} \cdot ^{230}\text{Th}(t)} \approx \frac{\lambda_{226} \cdot ^{226}\text{Ra}(t)}{\lambda_{230} \cdot ^{230}\text{Th}_0} \approx \left(\left(\frac{^{226}\text{Ra}}{^{230}\text{Th}} \right)_0 - 1 - \frac{f_{226}}{\lambda_{230} \cdot ^{230}\text{Th}_0} \right) \cdot e^{-\lambda_{226}t} + 1 + \frac{f_{226}}{\lambda_{230} \cdot ^{230}\text{Th}_0}$$

El valor de $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})=1,045$ en CH08-05 y CH08-09, puede ser interpretado como la constante que se suma a la exponencial por la derecha, i.e. $f_{226}/(\lambda_{230} \cdot ^{230}\text{Th}_0) \sim 0,045$. En este caso, $f_{226}/^{230}\text{Th}_0 \sim 4,12 \cdot 10^{-7}$ años⁻¹. Como $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})_0$ prácticamente coincide con el valor final en este modelo, se trata de una especie de estado estacionario.

Si se usa el valor de $f_{226}/^{230}\text{Th}_0$ recién calculado para el tramo entre $d=50$ km (CH08-04) y $d=140$ km (CH08-09), resolviendo la ecuación, resulta

$$\left(\frac{^{226}\text{Ra}}{^{230}\text{Th}} \right) (t) \approx \left(\left(\frac{^{226}\text{Ra}}{^{230}\text{Th}} \right)_0 - F \right) e^{-\lambda_{226}t} + F$$

$$\text{con} \quad F = 1 + \frac{f_{226}}{\lambda_{230} \cdot ^{230}\text{Th}_0} = 1,045 \quad \text{y} \quad R = \left(\frac{^{226}\text{Ra}}{^{230}\text{Th}} \right)$$

Pero esta vez $R_0 = 1,082$, $R(t) = 1,046 \sim F$. En este caso el tiempo es muy grande, que en la práctica significa que el tiempo de residencia calculado sería al menos 5 o 6 veces la vida media del ^{226}Ra , es decir, ~ 8000 - 10000 años (8-10 ka) en un tramo de 90 km. El problema con esta estimación es que a sólo 20 km del punto inicial hay un punto intermedio donde $R = 1,045 = F$, y para el cual se acaba de dar otra interpretación en la que $F=1$. Luego, el modelo de flujo constante no es satisfactorio. Sin embargo, es claro que debe haber un flujo neto entrante (no uniforme) de ^{226}Ra (f_{226}) para explicar los datos de $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ en el último tramo, a menos que la transferencia sedimentaria sea tan rápida que el sistema no alcance a equilibrarse en 90 km (tiempo despreciable respecto de 8-10 ka). En realidad siempre existe una distribución de f_{226} a lo largo del cauce (en función del tiempo) que permite mantener constante el valor de $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ en todo momento. Para obtenerla, sólo hace falta igualar $d(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})/dt$ a cero en la ecuación de arriba y resolver, aunque sería muy raro que ocurra ésto. Consideremos un escenario intermedio, donde el flujo entrante de ^{226}Ra es lineal en el tiempo, F vale 1,0 en $t=0$

(flujo nulo al principio) y F^* al final.

$$\frac{d\left(\frac{{}^{226}\text{Ra}}{\lambda_{230} \cdot {}^{230}\text{Th}_0}\right)}{dt} \approx -\frac{\lambda_{226} {}^{226}\text{Ra}}{\lambda_{230} \cdot {}^{230}\text{Th}_0} + F(t) \quad \text{si } F(t) = 1 + (F^* - 1)\frac{t}{T} \quad \text{entonces}$$

$$\left(\frac{{}^{226}\text{Ra}}{{}^{230}\text{Th}}\right)(t) \approx \frac{\lambda_{226} {}^{226}\text{Ra}}{\lambda_{230} \cdot {}^{230}\text{Th}_0} \approx \left(\left(\frac{{}^{226}\text{Ra}}{{}^{230}\text{Th}}\right)_0 - \frac{1-a}{\lambda_{226}}\right) e^{-\lambda_{226}t} + a \cdot t + \frac{1-a}{\lambda_{226}} \quad \text{donde}$$

$$a = \frac{F^* - 1}{T\lambda_{226}} \quad \text{viene de la e.d.}$$

Dado un valor de F^* , se puede buscar el tiempo de residencia $t=T$ imponiendo

$$\left(\frac{{}^{226}\text{Ra}}{{}^{230}\text{Th}}\right)(T) = 1,045$$

Incluso en este modelo simple de dos parámetros, hay infinitas combinaciones de F^* y T que cumplen la condición de arriba.

Por completitud, se añaden los siguientes gráficos: Ba normalizado respecto de varios elementos en muestras de agua vs. distancia a lo largo del río Ñuble (Figura 18), $({}^{226}\text{Ra}/{}^{232}\text{Th})$ vs. $({}^{238}\text{U}/{}^{232}\text{Th})$ (Figura 19) y $({}^{226}\text{Ra}/{}^{238}\text{U})$ vs. $({}^{230}\text{Th}/{}^{238}\text{U})$ (Figura 20).

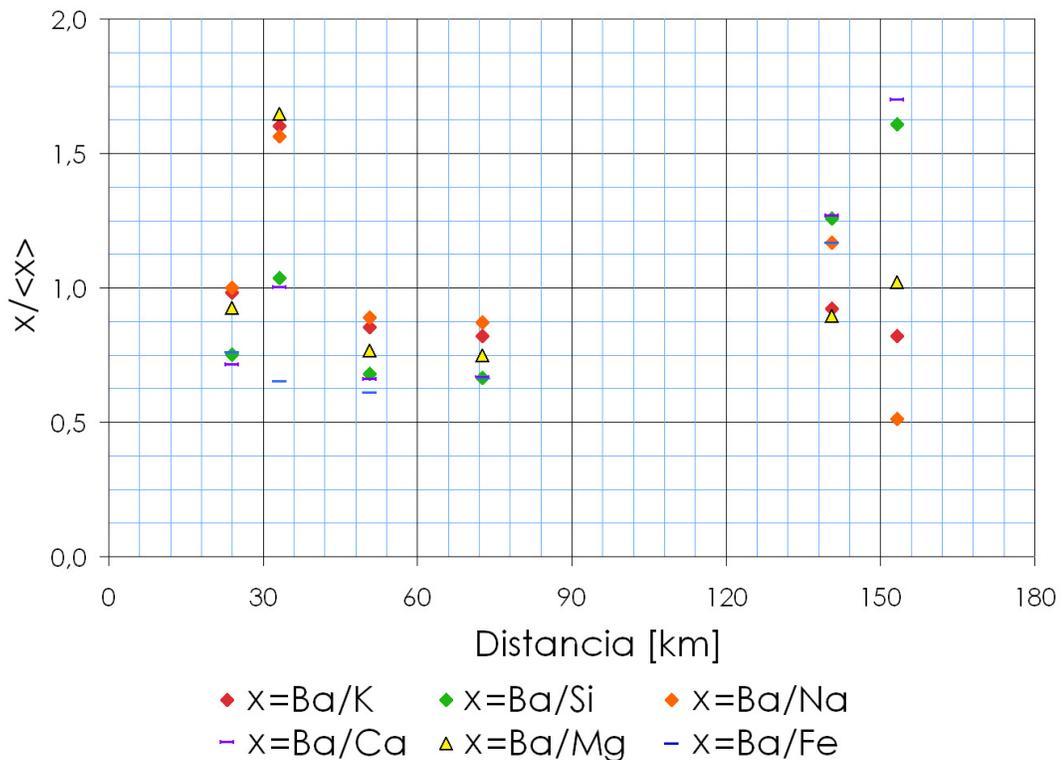


Figura 18: Gráfico Ba/Z vs. distancia a lo largo del thalweg del río Ñuble en muestras de agua. Z = K, Si, Na, Ca, Mg y Fe. El Ba tiene un comportamiento geoquímico similar al Ra.

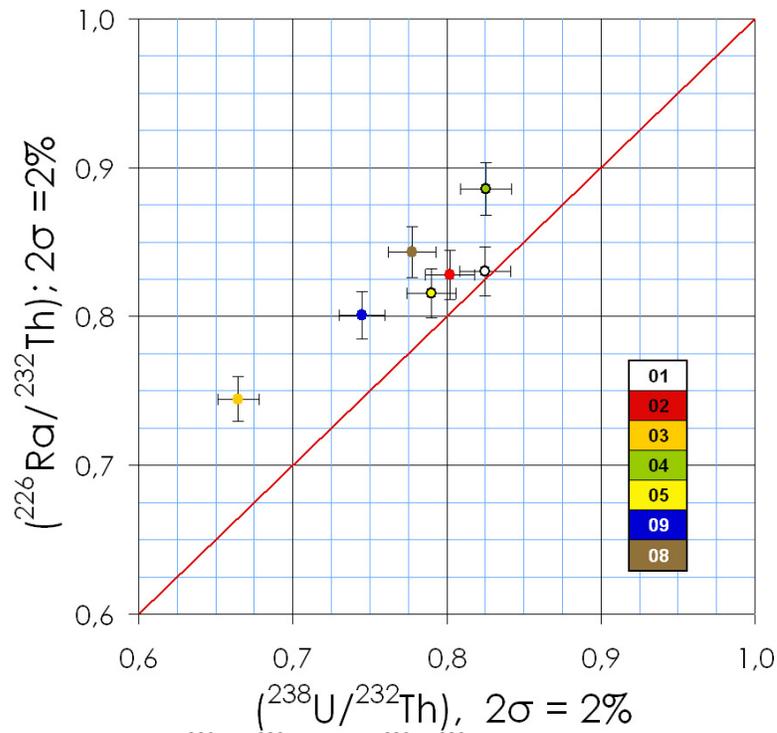


Figura 19: Gráfico $(^{226}\text{Ra}/^{232}\text{Th})$ vs. $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ en sedimentos del río Ñuble. La barra de colores indica el código de cada muestra (01=CH08-01, ...).

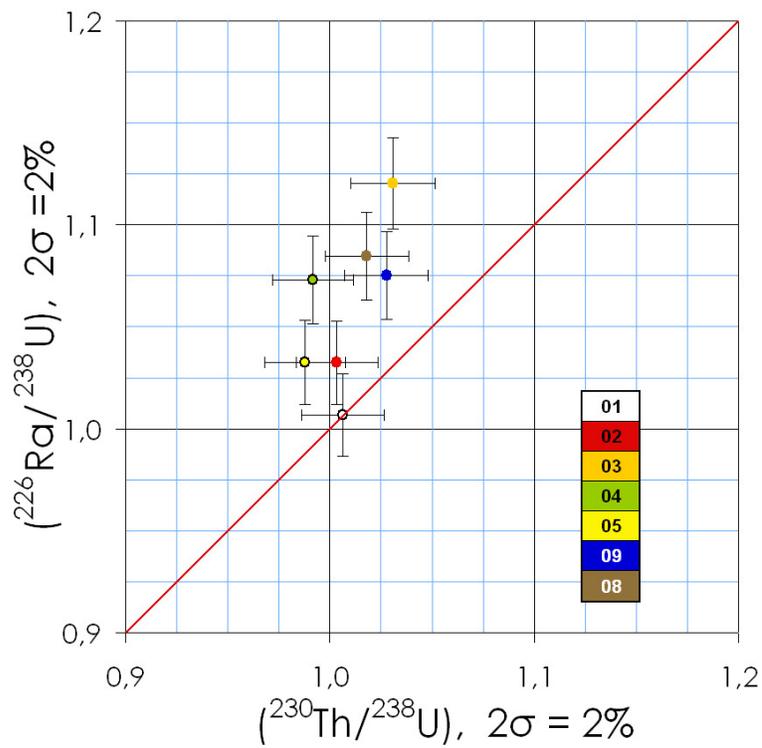


Figura 20: Gráfico $(^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U})$ vs. $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$ en sedimentos del río Ñuble. La barra de colores indica el código de cada muestra (01=CH08-01, ...).

CAPÍTULO 8: Interpretaciones y conclusiones

8.1 Química e isótopos de Sr y Nd

8.1.1 Origen de los sedimentos

La composición química e isotópica de Sr y Nd de los sedimentos, sugiere que la principal fuente sedimentaria son las rocas volcánicas de las Formaciones Cola de Zorro, Trapa-Trapa y Cura-Mallín, habiendo también aportes subordinados del batolito granítico.

8.1.2 Evolución de los sedimentos

Las variaciones de este a oeste (río abajo) en la composición química e isotópica de Sr y Nd del sedimento muestreado (< 2mm), pueden ser explicadas como una combinación de los siguientes procesos/fenómenos:

- A. Variabilidad en la composición de las fuentes del sedimento. Las distintas fuentes se mezclan y dan origen a composiciones intermedias.
- B. Selección de minerales durante el transporte (deposición y transporte selectivos).
- C. La disolución de elementos desde los minerales del sedimento (asociada a la alteración de minerales por ejemplo).
- D. La eventual precipitación de nuevas fases minerales desde el agua.

Enseguida se interpreta en dos tramos del río: Cordillera Principal y Valle Central

Cordillera Principal

Las muestras de sedimentos muestran una gran similitud con las rocas volcánicas que conforman el macizo montañoso, respecto de su composición de elementos mayores y de isótopos de Sr y Nd. El carácter anómalo de las muestra CH08-03 y CH08-08, y la evolución química e isotópica del resto de las muestras en este tramo, pueden ser explicadas en gran medida por el aporte de sedimento proveniente de la erosión del batolito y la disolución de elementos desde el sedimento.

Depresión Central y la Cordillera de la Costa

Entre los puntos CH08-05 y CH08-06 se producen cambios químicos significativos, por ejemplo la disminución de Fe, Mg, Ca, Mn, Sc, V y Co, y el aumento de K, Rb y Ba. Geográficamente esto corresponde a la entrada a la Depresión Central, justamente donde el cambio de pendiente es más violento. Mientras la pendiente del río disminuye, también lo hace la velocidad promedio del torrente, depositándose progresivamente las partículas en suspensión, eventualmente aumentando la proporción de arcillas. Esto podría modificar la composición química del sedimento. No puede descartarse que los aportes sedimentarios desde las Formaciones Sedimentarias Mininco y La Montaña (en su mayoría depósitos de antiguos glaciares; son sedimentos de origen volcánico), sean también responsables del cambio químico de los sedimentos del lecho del río. Esos aportes constarían de materiales más antiguos y posiblemente más maduros (en el sentido sedimentario), que los sedimentos que

vienen directamente de la cordillera, por lo tanto más ricos en cuarzo y arcillas, y más pobres en los elementos propios de los minerales ferromagnesianos. Por último, la disolución de elementos influye de forma directa en la evolución química de los sedimentos.

La muestra CH08-09 fue tomada río abajo de la confluencia con el río Itata recibiendo aportes de sedimento desde la mitad sur de la hoya hidrográfica del río Itata y desde el Batolito de la Costa, ello explica su naturaleza anómala respecto de los otros datos.

En síntesis, la evolución de los sedimentos se interpreta como el resultado de los siguientes fenómenos: aportes sedimentarios minoritarios desde el batolito granítico en la cordillera, deposición progresiva de partículas en suspensión al entrar en el valle central, disolución diferenciada de elementos desde los sedimentos (especialmente en el Valle Central) y aportes desde las formaciones sedimentarias en la Depresión Central.

El carácter acotado de la evolución de la composición química, mineralógica e isotópica de los sedimentos, así como el ambiente geológico y la longitud del río Ñuble (160 km), son argumentos a favor de la hipótesis de tiempos de residencia relativamente cortos²⁴ para los sedimentos de este río.

8.2 Desequilibrios en la serie del U-238

$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$

Los análisis de sedimentos indican que no hubo fraccionamiento isotópico de U.

$(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$

Los desequilibrios son pequeños (casi dentro de las barras de error). Tanto el Th como el U parecen ser poco móviles (especialmente el primero). No se pudo extraer información temporal de los datos.

$(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$

La desviación del equilibrio secular ($(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}) = 1$) nunca supera el valor de 0,085, que es mucho menor que las desviaciones del equilibrio medidas en los ríos Amazonas y Ganges, lo cual apoya la hipótesis de tiempos de residencia sustancialmente más cortos.

Sólo el tramo entre los puntos cuarto (CH08-04) y quinto (CH08-05), de 20 km de longitud, permitió extraer alguna información temporal, estimándose un tiempo de residencia máximo²⁵ de 1400 años. Cabe mencionar que esta estimación no es en ningún caso una cuantificación certera de un tiempo de residencia sedimentario, sino sólo una primera aproximación de aquello. Dada la complejidad del fenómeno en estudio, sería necesario contar con más datos y acotar cuantitativamente varias variables (flujos químicos por ejemplo) para poder modelar la serie del ^{238}U en los sedimentos de forma más satisfactoria.

Sin embargo, estos resultados preliminares adquieren su verdadera importancia en su contexto global: el proyecto de investigación sobre transferencia sedimentaria en varias cuencas de los Andes Centrales. Es de particular interés la comparación con los resultados a obtenerse para el río Choapa²⁶ (y otros ríos) cuyo clima es marcadamente más seco respecto

²⁴ Por ejemplo respecto de los ríos Ganges y Amazonas, con tiempos de residencia del orden de 100 ka.

²⁵ Bajo el supuesto de que no hay aportes (sólo pérdida) de Ra en ese tramo. Se necesitaría de datos químicos más precisos para testear este supuesto.

²⁶ Muestras en análisis por el grupo de Estrasburgo (LHyGeS).

de aquel del Ñuble, con dinámicas de transporte sedimentario a priori diferentes. Intuitivamente, menos lluvias y menos escorrentía superficial podrían significar una tasa de transporte más baja y tiempos de residencia mayores en promedio.

Esta metodología mostró ser limitada en el caso del río Ñuble, estando sujetos los resultados finales (tasas de transferencia sedimentaria) a más información. Su validez y aplicabilidad para ríos cortos podría depender a priori de la intensidad de la meteorización en la cuenca, y por ende de las condiciones climáticas. Los análisis de sedimentos de cuencas andinas más áridas contemplados en el proyecto SESPEED permitirán eventualmente concluir al respecto.

Referencias

- Aguirre, L., Hervé, F., Godoy, E., 1972. Distribution of metamorphic facies in Chile. An outline. *Kristalinikum*, vol. 9, 7-19.
- Anderson, R.S., Repka, J.L., Dick, G.S., 1996. Explicit treatment of inheritance in dating depositional surfaces using in situ ^{10}Be and ^{26}Al . *Geology*, vol. 24, 47–51.
- Arévalo, R., McDonough, W.F., 2010. Chemical variations and regional diversity observed in MORB. *Chem. Geol.*, vol. 271, 70-85.
- Bogaart, P.W., Van Balen, R.T., 2000. Numerical modelling of the response of alluvial rivers to Quaternary climate change. *Global and Planetary Change*, vol. 27, 124–141.
- Bogaart, P.W., Tucker, G.E., de Vries, J.J., 2002. Channel network morphology and sediment dynamics under alternating periglacial and temperate regimes: a numerical simulation study. *Geomorphology*, vol. 54, 257-277.
- Bourdon, B., Turner, S., Henderson, G.M., Lundstrom, C.C., 2003. Introduction to U-series Geochemistry. In: Bourdon, B., Henderson, G.M., Lundstrom, C.C., Turner, S.P. (Eds.), *Uranium-series Geochemistry, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 52. Geochemical Society-Mineralogical Society of America, Washington, pp. 1-21.
- Braun, J.-J., Pagel, M., Herbillon, A., Rosin, C., 1993. Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: a mass balance study. *Geochim Cosmochim Acta*, vol. 57, 4419-4434
- Brown, E., Bourles, D., Burchfiel, B., Deng, Q., Li, J., Molnar, P., Raisbeck, G., Yiou, F., 1998. Estimation of slip rates in the southern Tien Shan using cosmic ray exposure dates of abandoned alluvial fans. *Geol. Soc. Am. Bull.*, vol. 110, 377–386.
- Carretier, S., Regard, V., Soual, C., 2009. Theoretical cosmogenic nuclide concentration in river bed load clasts: Does it depend on clast size?. *Quaternary Geochronology*, vol 4, 108-123
- Cecioni, G., Westermann, G., 1968. The Triassic/Jurassic marine transition of Coastal Central Chile. *Pacific Geology*, No. 1, 41-75.
- Chabaux, F., Bourdon, B., Riotte, J., 2008. U-Series geochemistry in weathering profiles, river waters and lakes. In: Krishnaswami, S. y Kirk Cochran, J., *U-Th Series nuclides in Aquatic Systems. Radioactivity in the Environment*, vol. 13. Elsevier, pp. 49-104.
- Chabaux, F., Riotte, J., Dequincey, O., 2003. U-Th-Ra fractionation during weathering and river transport. In: Bourdon, B., Henderson, G.M., Lundstrom, C.C., Turner, S.P. (Eds.), *Uranium-series Geochemistry, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 52. Geochemical Society-Mineralogical Society of America, Washington, pp. 553-576.
- Crave, A., Davy P., 2001. A stochastic “precipiton” model for simulating erosion/sedimentation dynamics. *Computers & Geosciences*, vol. 27, 815–827.
- Dickson, B. L., 1985. Radium isotope in saline seepages, southwestern Yilgarn, western Australia. *Geochim.Cosmochim. Acta*, vol. 49, 361–366.
- Dosseto, A., Bourdon, B., Gaillardet, J., Allègre, C.J., Filizola, N., 2006a. Time scale and conditions of weathering under tropical climate: study of the Amazon basin with U-series. *Geochim.Cosmochim. Acta*, vol. 70, 71-89.

- Dosseto, A., Turner, S.P., Douglas, G.B., 2006b. Uranium-series isotopes in colloids and suspended sediments: timescale for sediment production and transport in the Murray-Darling River system. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 246, 418-431.
- Dosseto, A., Bourdon, B., Gaillardet, J., Maurice-Bourgoin, L., Allègre, C.J., 2006c. Weathering and transport of sediments in the Bolivian Andes: Time constraints from uranium-series isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 248, 759-771.
- Escobar, F., Guzmán, R., Vieira, C., 1977. Avance geológico de las Hojas Rancagua-Curicó, Talca-Linares, Chanco, Concepción-Chillán. *Inst. Invest. Geol.* (inédito), 56 pp. Santiago.
- Ferraris, F., 1981. Hoja Los Angeles-Angol. 1 mapa escala 1:250.000. Carta Geológica de Chile N°5, Preliminar. Instituto de Investigaciones Geológicas.
- Fredrikson, J.K., Zachara, J.M., Kennedy, D.W., Duff, M.C., Gorby, Y.A., Li, S.M.W., Krupka, K.M., 2000. Reduction of U(VI) in goethite (α -FeOOH) suspensions by a dissimilatory metal-reducing bacterium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 64, 3085-3098.
- Fuenzalida, P.H., 1971. Climatología de Chile. Universidad de Chile, Departamento de Geofísica, Publicación interna de la Sección de Meteorología, 73 pp.
- Futa, K., Stern, C., R., 1988. Sr and Nd isotopic and trace element compositions of Quaternary volcanic centers of the southern Andes, *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 88, 253-262.
- Gajardo, A., 1981. Hoja Concepción-Chillán. 1 mapa escala 1:250.000. Carta Geológica de Chile N°4, Preliminar. Instituto de Investigaciones Geológicas.
- Gardeweg, M., 1980. Geología del área del Nevado de Longaví, VII Región del Maule, Chile. Memoria de Título. Univ. Chile, Depto. Geol., Santiago, 247pp.
- Gascoyne, M., 1992. Geochemistry of the actinides and their daughters. In: Uranium-series disequilibrium: Application to Earth, Marine, and Environmental Sciences. Ivanovich M, Harmon RS (eds), Oxford Sciences Publications, Oxford, pp. 34-61.
- González-Bonorino, F., 1970. Series metamórficas del basamento cristalino de la Cordillera de la Costa, Chile Central. Univ. Chile, Depto. Geol., Public., No. 37, 67 pp.
- Granet, M., Chabaux, F., Stille, P., France-Lanord, C., Pelt, E., 2007. Time-scales of sedimentary transfer and weathering processes from U-series nuclides: Clues from the Himalayan rivers. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 261, 389–406.
- Granger, D., Kircher, J., Finkel, R., 1996. Spatially averaged long-term erosion rates measured from in situ-produced cosmogenic nuclides in alluvial sediment. *J. Geol.*, vol. 104, 249–257.
- Gueniot, B., Munier-Lamy, C., Berthelin, J., 1988a. Geochemical behavior of uranium in soils, part I. Influence of pedogenetic processes on the distribution of uranium in aerated soils. *J. Geochem. Explor.*, vol. 31, 21-37.
- Gueniot, B., Munier-Lamy, C., Berthelin, J., 1988b. Geochemical behavior of uranium in soils, part II. Distribution of uranium in hydromorphic soils and soil sequences. Application for surficial prospecting. *J. Geochem. Explor.*, vol. 31, 39-55.
- Hancock, G., Anderson, R., Chadwick, O., Finkel, R., 1999. Dating fluvial terraces with ^{10}Be and ^{26}Al profiles: application to the Wind River, Wyoming. *Geomorphology*, vol. 27, 41–60.

Hervé, F., Munizaga, F., 1978. Evidencias geocronológicas de un magmatismo intrusivo triásico superior-jurásico en la Cordillera de la Costa de Chile entre los 35°30' y 36°30' Lat. S. *In Congr. Geol. Argent., Neuquén, 1978, No. 7, Actas, vol. 2, pp. 43-52.*

Hervé, F., Munizaga, F., Mantovani, M., *et al.*, 1976. Edades Rb-Sr neopaleozoicas del basamento cristalino de la Cordillera de Nahuelbuta. *In Congr. Geol. Chileno, Santiago, No. 1, Actas, vol. 2, F19-F26.*
Hickey R., Frey, F., Gerlach, D., Lopez-Escobar, L., 1986, Multiple sources for basaltic arc rocks from the Southern Volcanic Zone of the Andes (34°-41°S): Trace element and isotopic evidence for contributions from subducted oceanic crust, mantle and continental crust, *Journal of Geophysical Research*, vol. 91, n° B6, 5963-5983.

Huisink, M., 1999. Changing fluvial styles in response to climate change. Examples from the Maas and Vecht during the Weichselian Plenifand Lateglacial. Thesis Vrije Universiteit, Amsterdam, 127pp.

Informe DGA (Dirección General de Aguas), 2004. Diagnostico y clasificación de los cursos y cuerpos de agua según objetivos de calidad, cuenca del río Itata.

Jarvis, K. E.; A. L. Gray; and R. S. Houk, 1992. Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Chapman and Hall: New York.

Kigoshi, K., 1971. Alpha-recoil thorium-234: dissolution into water and the uranium-234/uranium-238 disequilibrium in nature. *Science*, vol. 173, 47-48.

Kirchner, J., Riebe, C., Ferrier, K., Finkel, R., 2006. Cosmogenic nuclide methods for measuring long-term rates of physical erosion and chemical weathering. *J. Geochem. Explor.*, vol. 88, 296–299.

Krishnaswami, S., and D. E. Seidemann, 1988. Comparative study of ²²²Rn, ⁴⁰Ar, ³⁹Ar and ³⁷Ar leakage from rocks and minerals: Implications for the role of nanopores in gas transport through natural silicates. *Geochim.Cosmochim. Acta*, vol. 52, 655–658.

Lagno, L., 1979. Geología del cuadrángulo Pocillas, VII Región. Taller de Título, Univ. Chile, Depto. Geol. (inédito). Santiago.

Langmuir, D., and D. Melchior., 1985. The geochemistry of Ca, Sr, Ba and Ra sulfates in some brines from the Palo Duro Basin Texas. *Geochim Cosmochim Acta*, vol. 49, 2423–2432.

Lenhart, J.J., Cabanis, S.E., McCarthy, P., Honeyman, B.D., 2000. Uranium (VI) complexation with citric, humic and fulvic acids. *Radiochim. Acta*, vol. 58, 5455-5463.

Lovley, D., Phillips, E.J.P., 1992. Reduction of uranium by *Desulfovibrio desulfuricans*. *Appl. Environ. Microbio.*, vol. 58, 850-856.

Lovley, D., Phillips, E.J.P., Gorby Y.A., Landa E.R., 1991. Microbial reduction of uranium. *Nature*, vol. 350, 413-416.

Middleburg, J.J., van der Weijden, C.H., Woittez, J.R.W., 1988. Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granite rocks. *Chem. Geol.*, vol. 68, 253-273.

Montavon, G., Mansel, A., Seibert, A., Keller, H., Kratz, J.V., Trautmann, N., 2000. Complexation studies of UO₂²⁺ with humic acid at low metal ion concentrations by indirect speciation methods. *Radiochim. Acta*, vol. 88, 17-24.

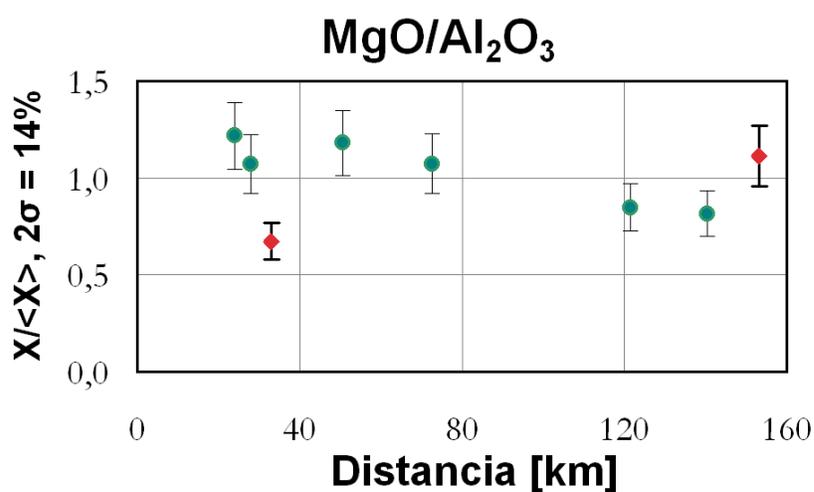
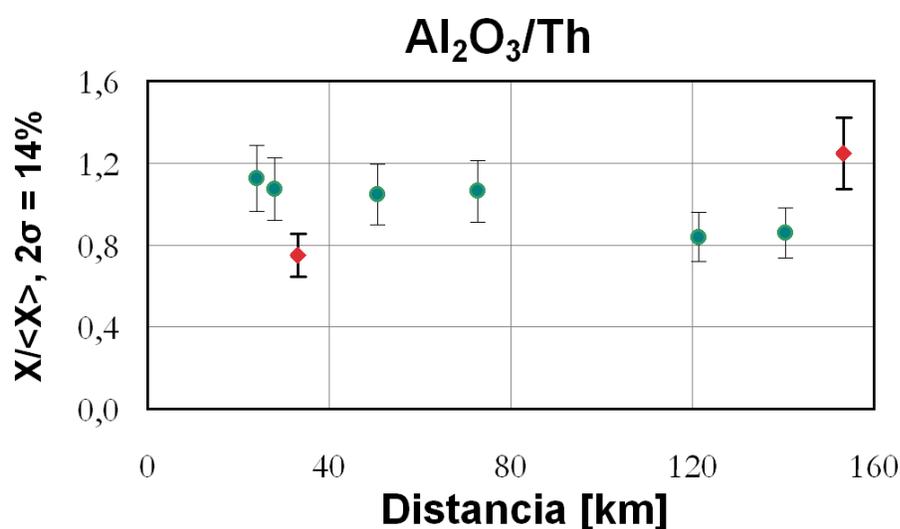
Moreira-Nordemann, L.M., 1977. Etude de la vitesse d'altération des roches au moyen de l'uranium utilisé comme traceur naturel. Application à deux bassins du Nord Est du Brésil. Thèse, Université Paris VI, France.

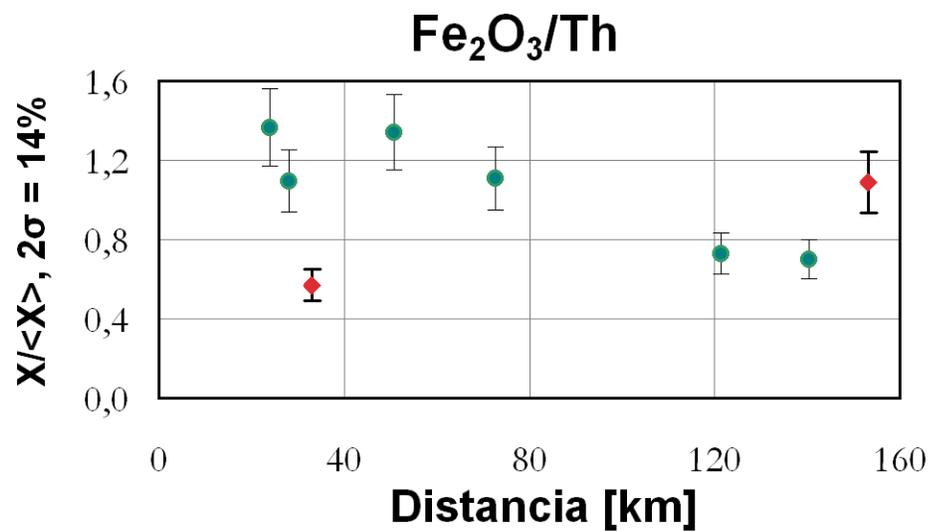
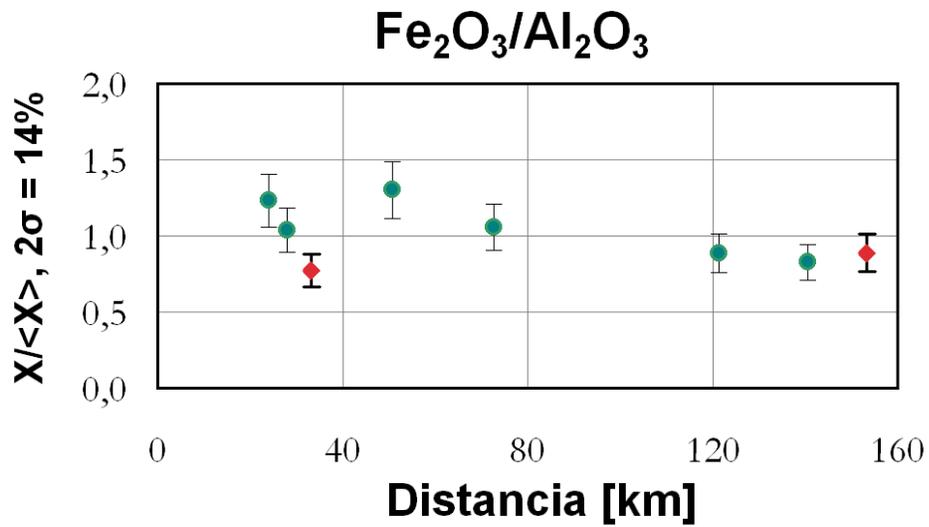
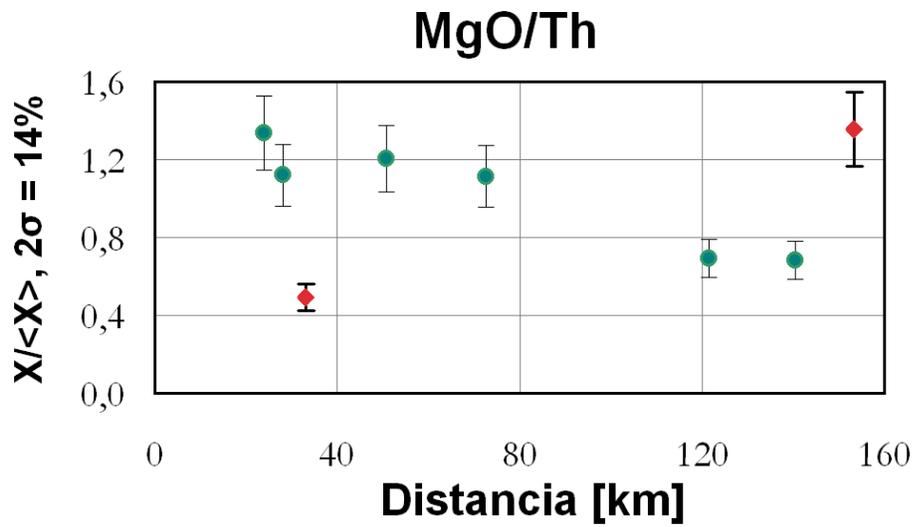
- Moreira-Nordemann, L.M., 1980. Use of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ disequilibrium in measuring chemical weathering rate of rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 44, 103-108.
- Moreira-Nordemann, L.M., Sieffermann, G., 1979. Distribution of uranium in soil profiles of Bahia state, Brazil. *Soil Science*, vol. 127, 275-280.
- Moreno-Roa, H., Hervé, F., Godoy, E., *et al.* 1976. Reconocimiento geológico del área de Pocillas (Cauquenes, VII Región). Univ. Chile, Depto. Geol. (inédito), Santiago, 9pp.
- Muñoz, J., Niemeyer, H., 1983. Hoja Laguna del Maule. 1 mapa escala 1:250.000. Carta Geológica de Chile N°64. Servicio Nacional de Geología y Minería.
- Olesik, John W. 1996. Fundamental Research in ICP-OES and ICPMS. *Analytical Chemistry*, vol. 68, 469A-474A.
- Plater, A.J., Dugdale, R.E., Ivanovich, M., 1988. The application of uranium series disequilibrium concepts to sediment yield determination. *Earth Surf. Process. Landf.*, vol. 13, 171-182.
- Plater, A.J., Ivanovich, M., Dugdale, R.E., 1992. Uranium series disequilibrium in river sediments and waters: the significance of anomalous activity ratios. *Appl. Geochem.*, vol. 7, 101-110.
- Plater, A.J., Dugdale, R.E., Ivanovich, M., 1994. Sediment yield determination using uranium-series radionuclides: the case of the Wash and Finland drainage basin, eastern England. *Geomorphology*, vol. 11, 41-56.
- Regard, V., Bellier, O., Braucher, R., Gasse, F., Bourles, D., Mercier, J., Thomas, J., Abbassi, M., Shabanian, E., Soleymani, S., 2006. ^{10}Be dating of alluvial deposits from Southeastern Iran (the Hormoz Strait area). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, vol. 242, 36–53.
- Repka, J.L., Anderson, R.S., Finkel, R.C., 1997. Cosmogenic dating of fluvial terraces, Fremont River, Utah. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 152, 59–73.
- Riebe, C., Kirchner, J., Granger, D., Finkel, R., 2001a. Minimal climatic control on erosion rates in the Sierra Nevada, California. *Geology*, vol. 29, 447–450.
- Riebe, C., Kirchner, J., Granger, D., Finkel, R., 2001b. Strong tectonic and weak climatic control of long-term chemical weathering rates. *Geology*, vol. 29, 511–514.
- Riotte, J., Chabaux, F., 1999. ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratios in freshwaters as tracers of hydrological processes: the Strengbach watershed (Vosges, France). *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 63, 1263-1275.
- Riquelme, R., Martinod, J., Hérail, G., Darrozes, J., Charrier, R., 2003. A geomorphological approach to determining the Neogene to Recent tectonic deformation in the Coastal Cordillera of northern Chile (Atacama). *Tectonophysics*, vol. 361, 255– 275.
- Rihs, S., and M. Condomines, 2002. An improved method for Ra isotope (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra) measurements by gamma spectrometry in natural waters: Application to CO_2 -rich thermal waters from the French Massif Central. *Chem. Geol.*, vol. 182, 409–421.
- Ritz, J.-F., Brown, E.T., Bourles, D.L., Philip, H., Schlupp, A., Raisbeck, G.M., Yiou, F., Enkhtuvshin, B., 1995. Slip rates along active faults estimated with cosmic-ray exposure dates: application to the Bogd fault, Gobi-Altai, Mongolia. *Geology*, vol. 23, 1019–1022.
- Ritz, J.-F., Vassallo, R., Braucher, R., Brown, E., Carretier, S., Bourles, D., 2006. Using in situ produced ^{10}Be to quantify active tectonics in the Gurvan Bogd mountain range (Gobi-Altay, Mongolia). In: Siame, L.,

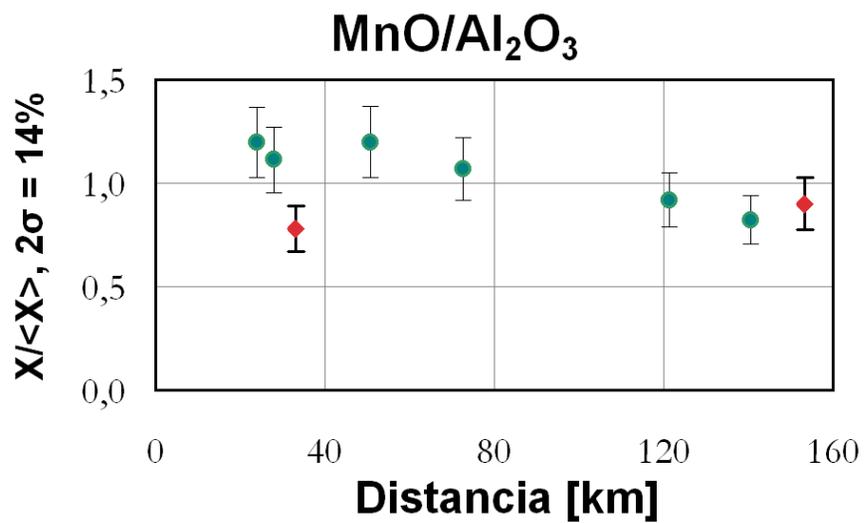
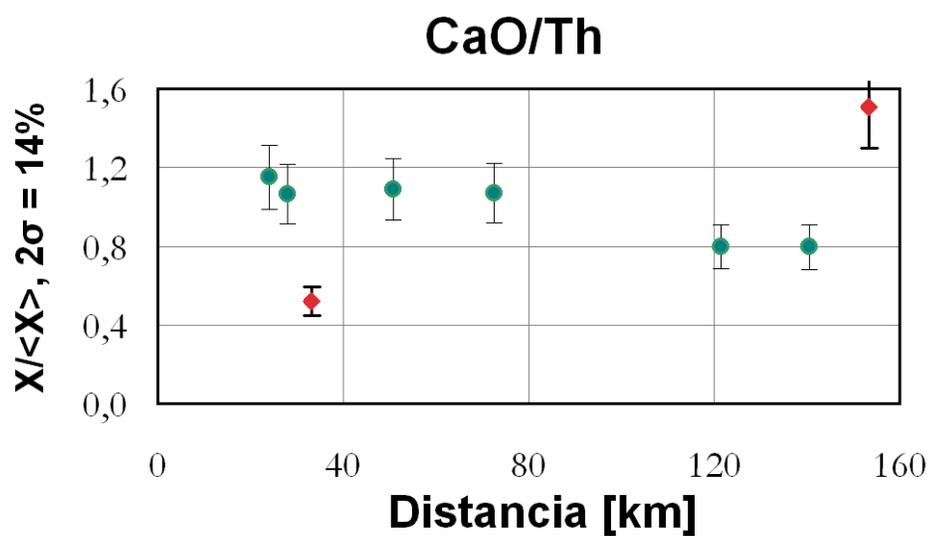
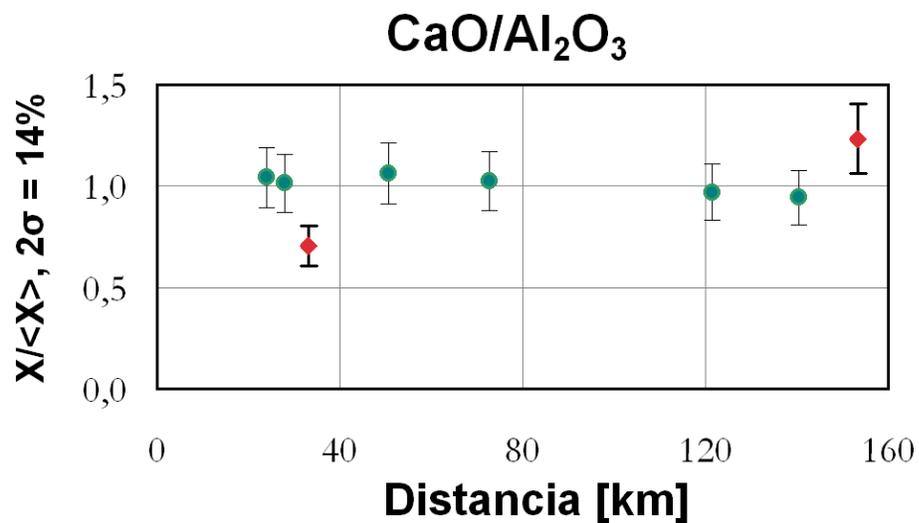
- Bourles, D., Brown, E. (Eds.), *In Situ Produced Cosmogenic Nuclides and Quantification of Geological Processes*. Geological Society of America Special Paper 415, 87–110.
- Roddaz, M., Baby, P., Brusset, S., Hermoza, W., Darrozes, J., 2005. Forebulge dynamics and environmental control in western Amazonia: the case study of the arch of Iquitos (Peru). *Tectonophysics*, vol. 399, 87–108.
- Schaller, M., von Blanckenburg, F., Hovius, N., Kubik, P., 2001. Large-scale erosion rates from in situ-produced cosmogenic nuclides in European river sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 188, 441–458.
- Schaller, M., von Blanckenburg, F., Veldkamp, A., Tebbens, L., Hovius, N., Kubik, P., 2002. A 30000 yr record of erosion rates from cosmogenic ^{10}Be in Middle European river terraces. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 204, 307–320.
- Siame, L., Bellier, O., Braucher, R., Sebrier, M., Cushing, M., Bourles, D., Hamelin, B., Baroux, E., de Voogd, B., Raisbeck, G., Yiou, F., 2004. Local erosion rates versus active tectonics: cosmic ray exposure modelling in Provence (south-east France). *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 220, 345–364.
- Spear, J.R., Figueroa, L.A., Honeyman, B.D., 2000. Modeling the removal of uranium (VI) under variable sulfate concentrations by sulfate-reducing bacteria. *Appl Envir Microbiology*, vol. 66, 3711–3721.
- Sturchio, N. C., J. K. Bohlke, and F. J. Markun, 1993. Radium isotope geochemistry of thermal waters, Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 57, 1203–1214.
- Sun, H., Semkow, T.M., 1998. Mobilization of thorium, radium and radon nuclides in ground water by successive alpha-recoils. *J Hydrol.*, vol. 205, 126–136.
- Suzuki, Y., Banfield, J.F., 1999. Geomicrobiology of uranium. *Rev. Min. Geochem.*, vol. 38, 393–432.
- Swarczewski, P.W., D. Porcelli, P. S. Andersson, and J. M. Smoak, 2003. The behaviour of U- and Th series nuclides in groundwater. In: *U-series Geochemistry* (Eds B. Bourdon, G. M. Henderson, C. C. Lundstrom, and S. P. Turner). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 52, 317–361.
- Tassara, A., Swain, C., Hackney, R., Kirby, F., 2007. Elastic thickness structure of South America estimated using wavelets and satellite-derived gravity data. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 253, 17–36.
- Tieh, T., Ledger, E., Rowe, M., 1980. Release of uranium from granitic rocks during in situ weathering and initial erosion (Central Texas). *Chem. Geol.*, vol. 29, 227–248.
- van-der Woerd, J., Tapponnier, P., Ryerson, F., Meriaux, A., Meyer, B., Gaudemer, Y., Finkel, R., Caffee, M., Zhao, G., Xu, Z., 2002. Uniform postglacial slip-rate along the central 600 km of the Kunlun Fault (Tibet), from Al-26, Be-10, and C-14 dating of riser offsets, and climatic origin of the regional morphology. *Geophys. J. Int.*, vol. 148, 356–388.
- Verhaar, P., Biron, P., Ferguson, R., Hoey, T., 2008. A modified morphodynamic model for investigating the response of rivers to short-term climate change. *Geomorphology*, vol. 101, 674–682.
- Vigier, N., Bourdon, B., Turner, S., Allègre, C.J., 2001. Erosion timescales derived from U-decay series measurements in rivers. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 193, 549–563.
- von Blanckenburg, F., 2005. The control mechanisms of erosion and weathering at basin scale from cosmogenic nuclides in river sediment. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 237, 462–479.
- von Blanckenburg, F., Hewawasam, T., Kubik, P., 2004. Cosmogenic nuclide evidence for low weathering and denudation in the wet, tropical highlands of Sri Lanka. *J. Geophys. Res.*, vol. 109, F03008, 1–22.

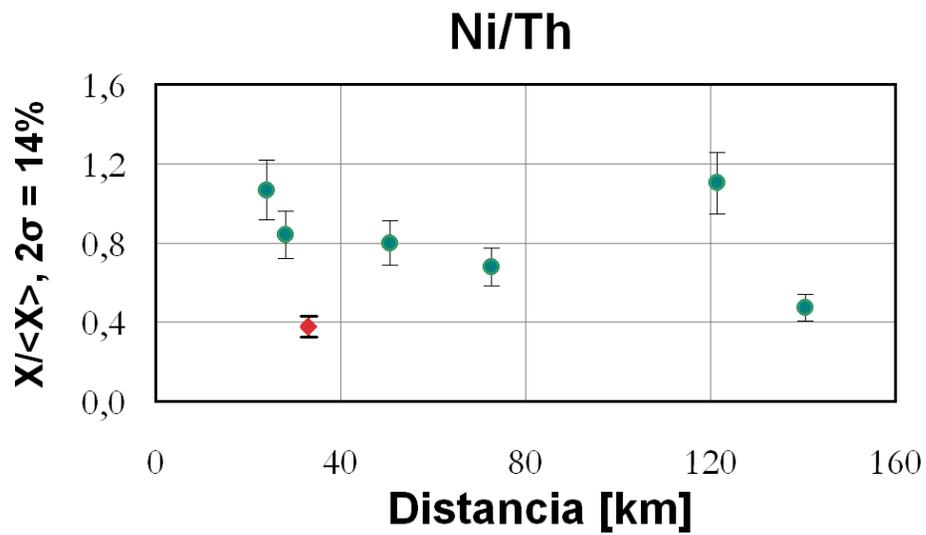
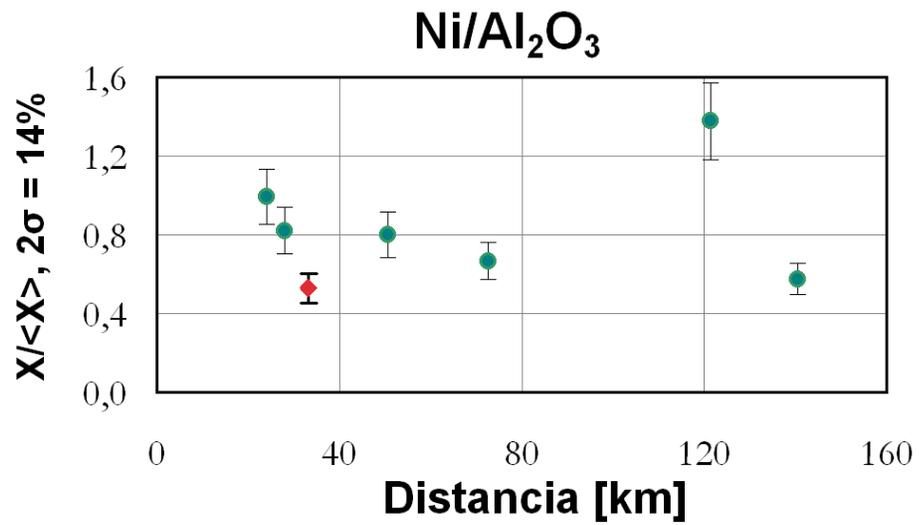
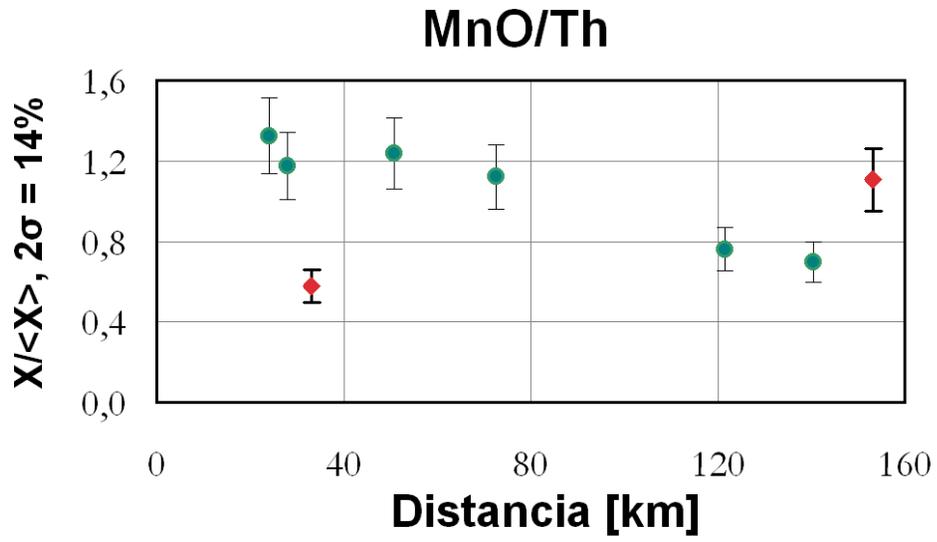
Anexo A: Gráficos de elementos mayores y traza

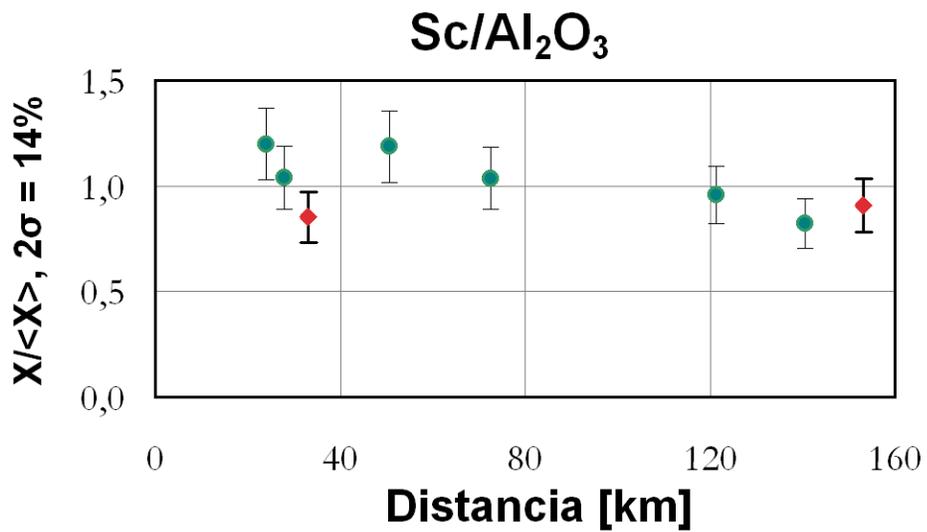
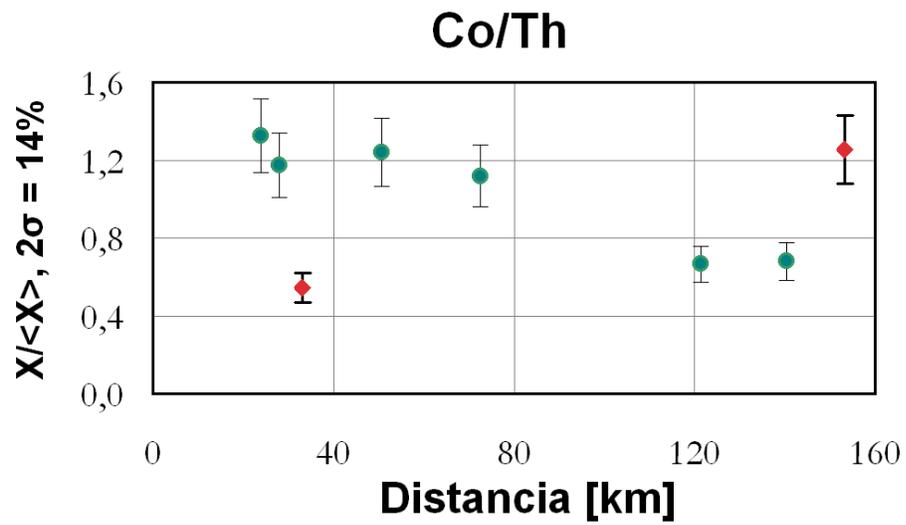
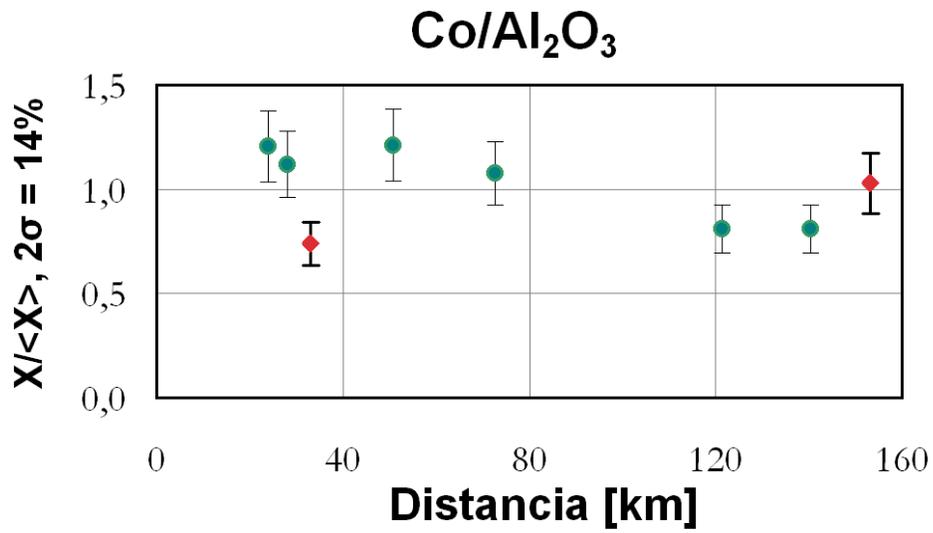
Considerando que el Al y el Th son en general menos móviles que el resto de los elementos, los datos químicos de las muestras de sedimento de lecho fueron normalizados respecto de estos dos elementos. Enseguida se dividió los valores normalizados por su promedio para tener variaciones en torno de la unidad. Los puntos verdes corresponden a muestras tomadas en el lecho del río Ñuble, y los rojos en otro lugar de la cuenca del río Itata (CH08-03 se tomó en un pequeño tributario sobre roca granítica, y CH08-09 se tomó río abajo de la confluencia con el río Itata). Si bien el la proporción $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Th}$ se mantiene en un valor estable a ligeramente decreciente río abajo (dentro de las barras de error) para los puntos verdes, los puntos rojos muestran valores fuera de la tendencia. Es importante tener en cuenta esta observación, al comparar los valores normalizados respecto del Al con aquellos normalizados respecto del Th.

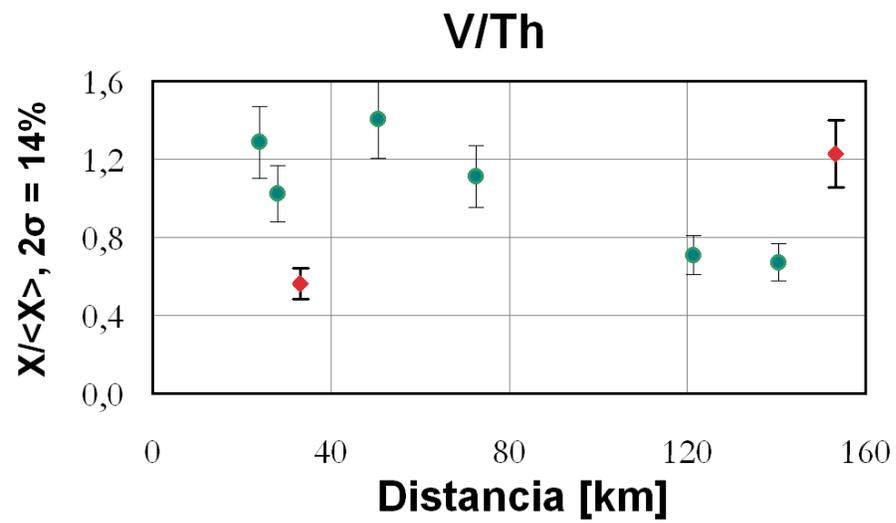
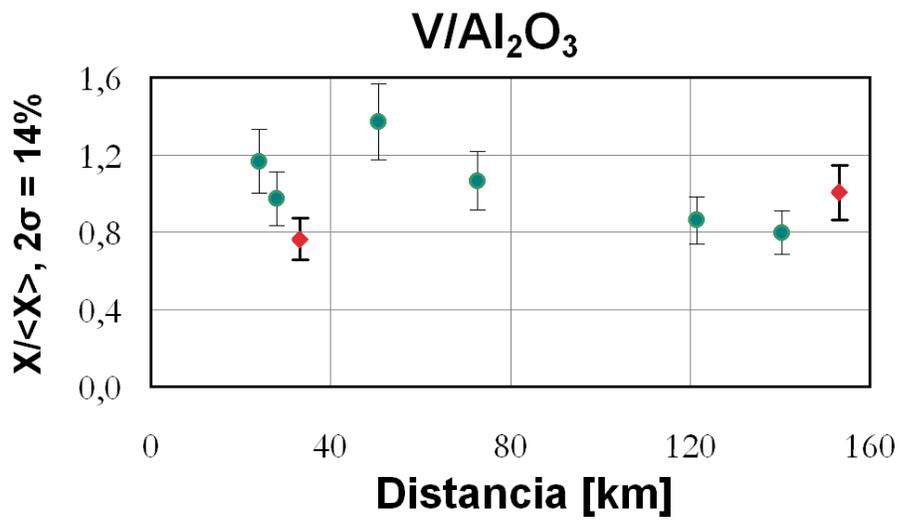
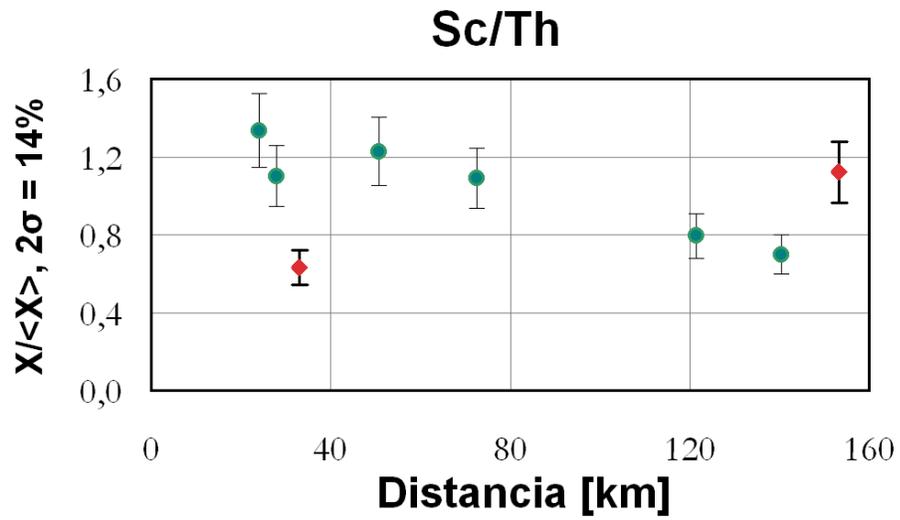


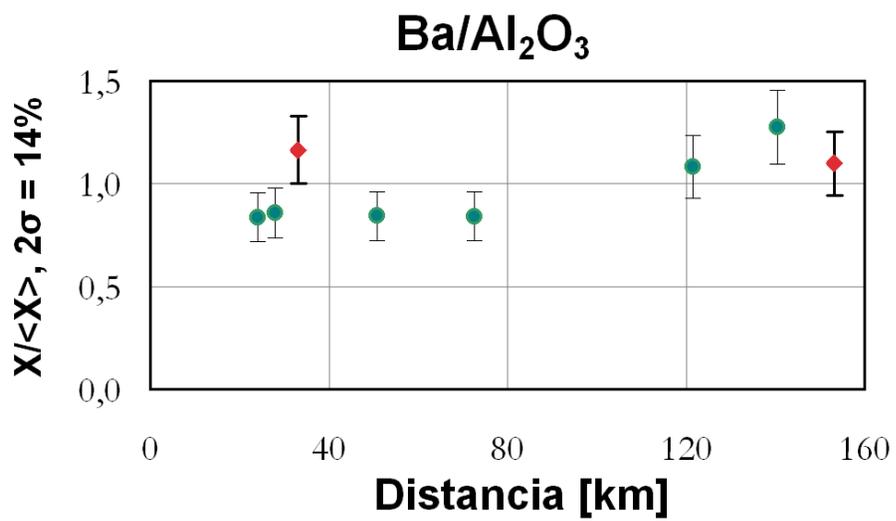
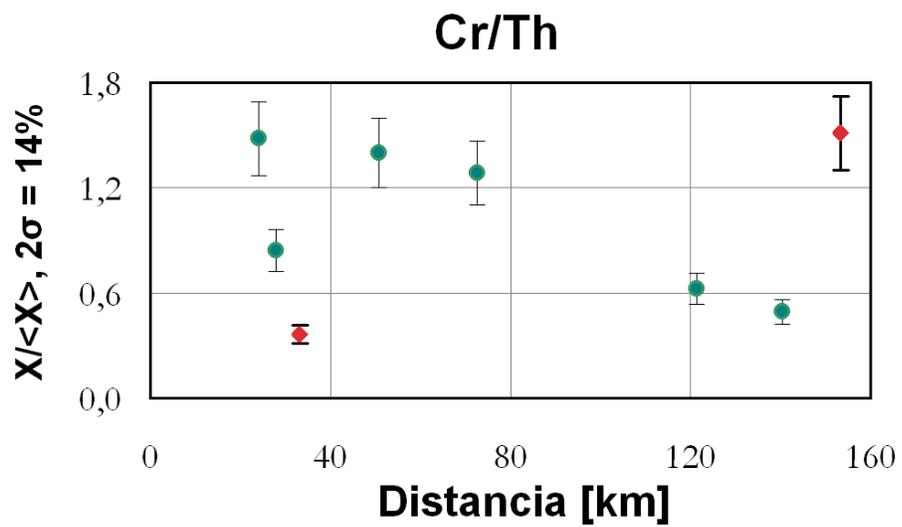
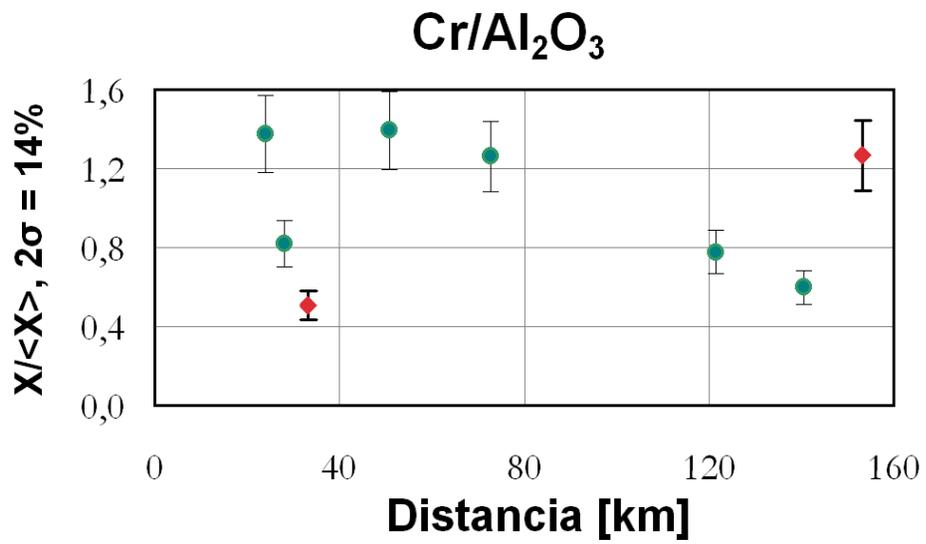


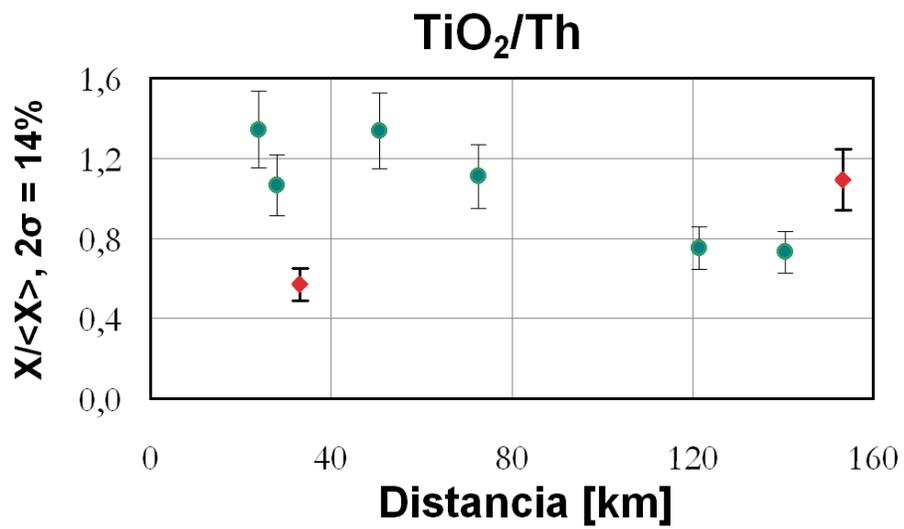
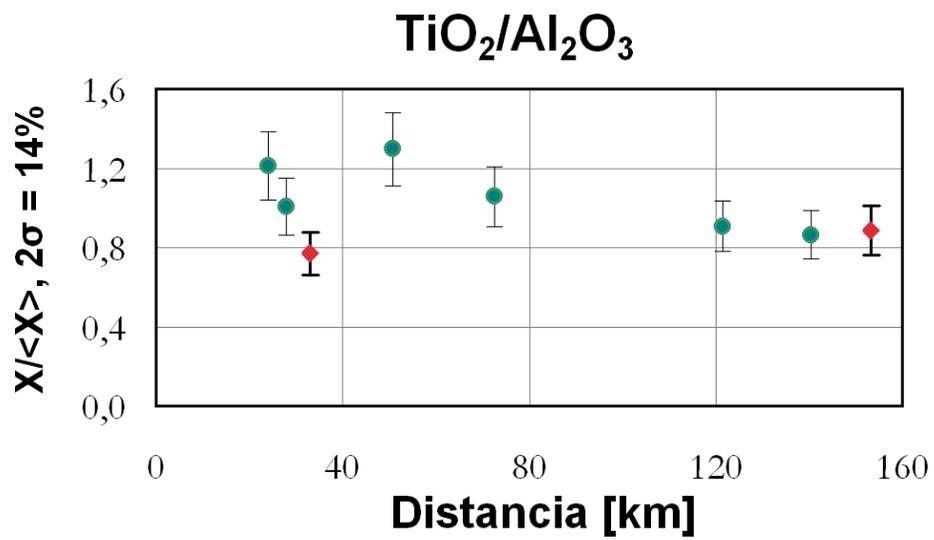
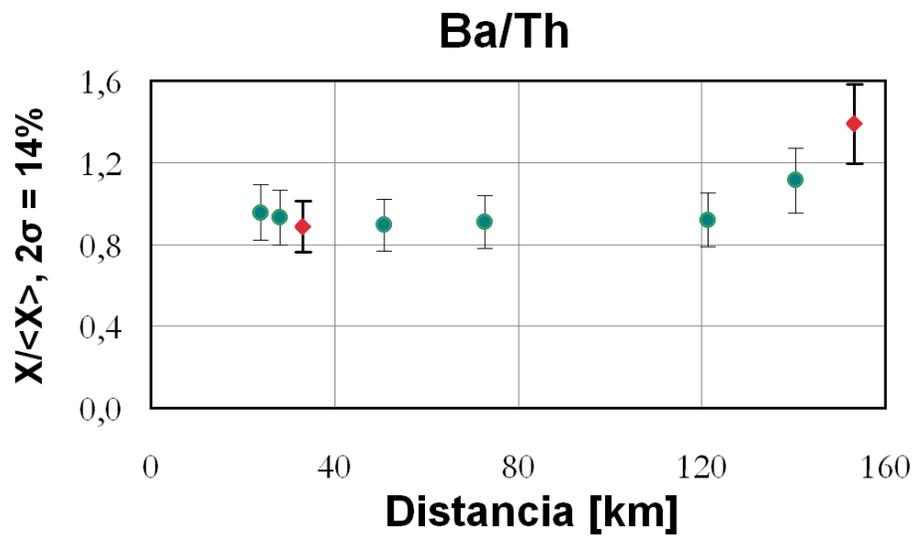


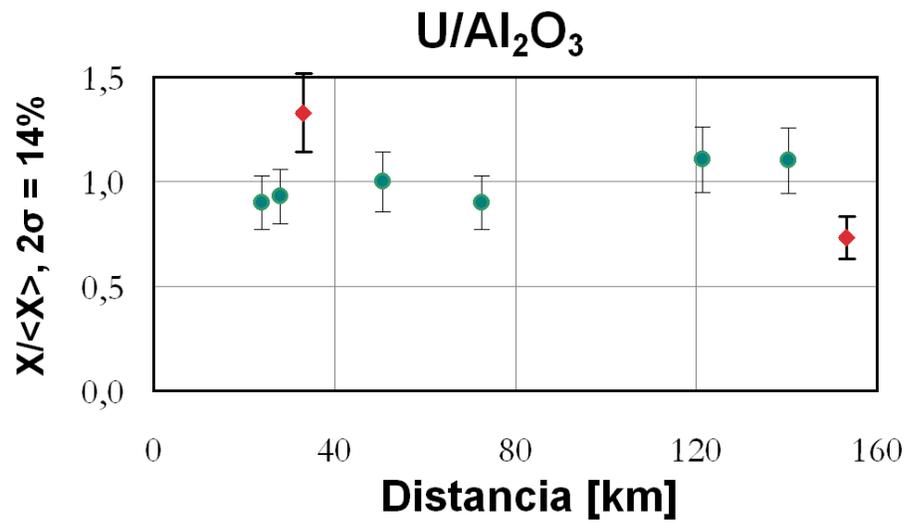
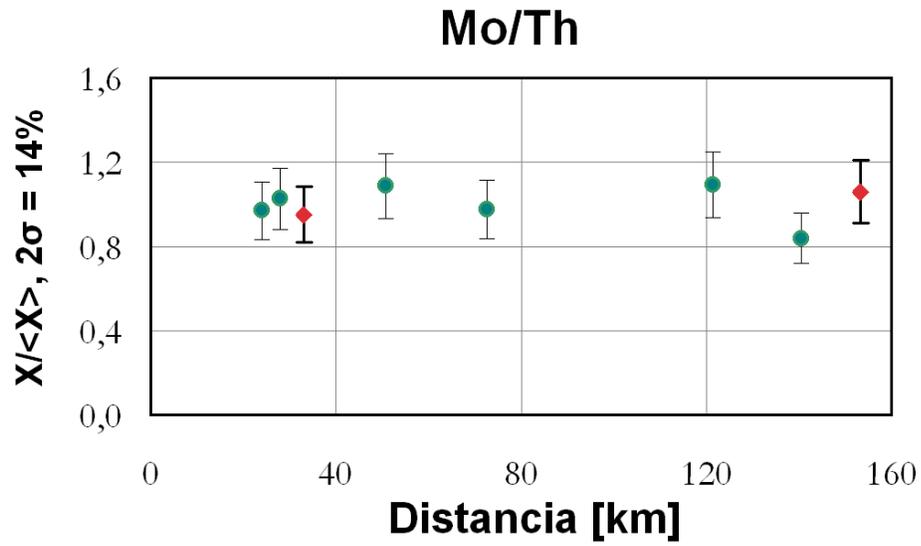
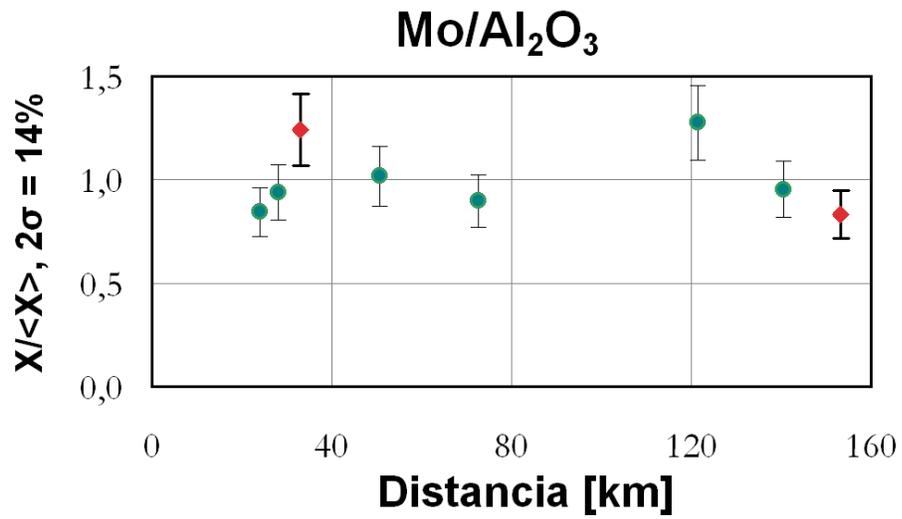


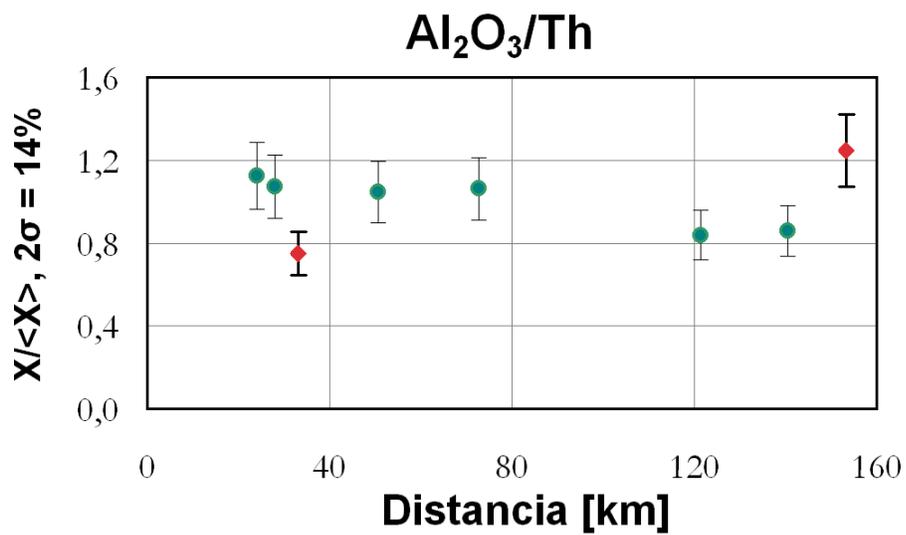
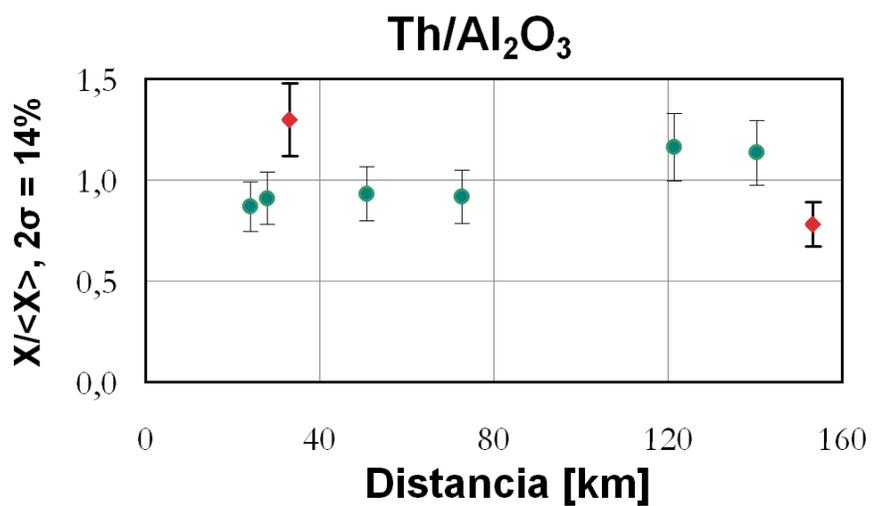
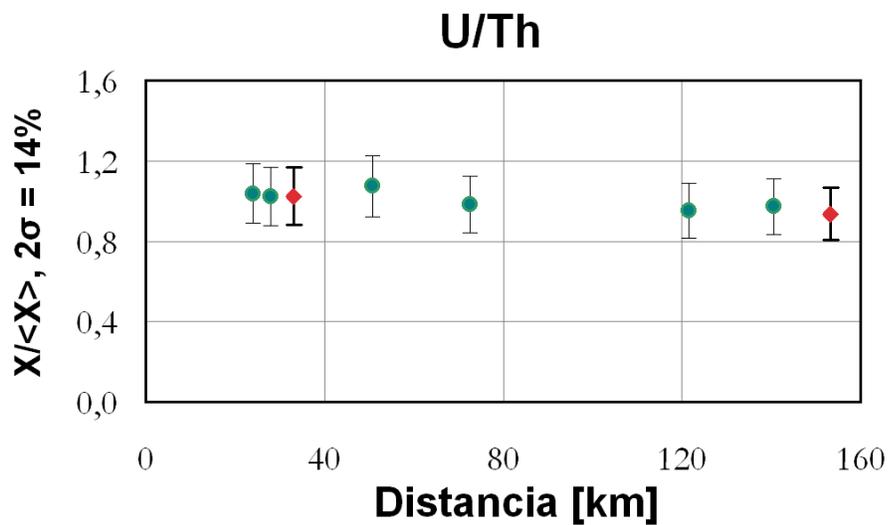


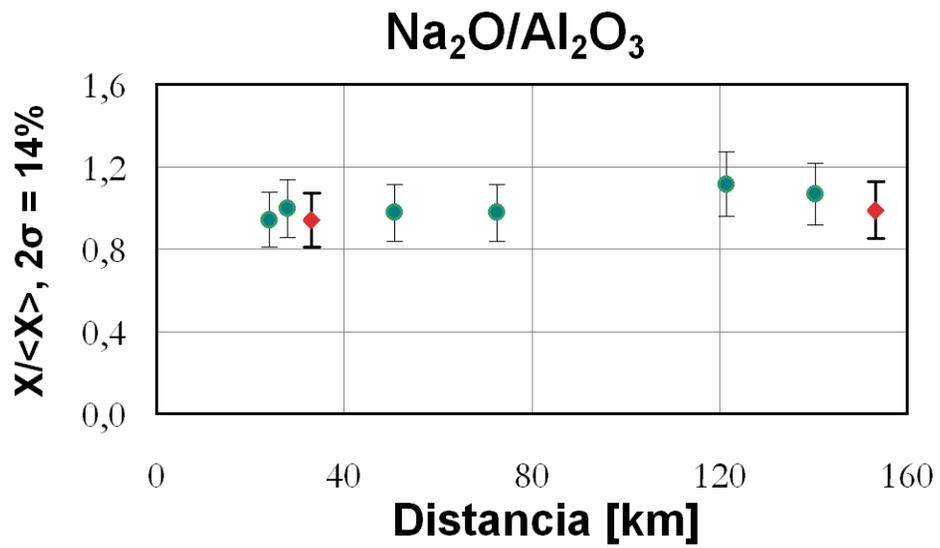
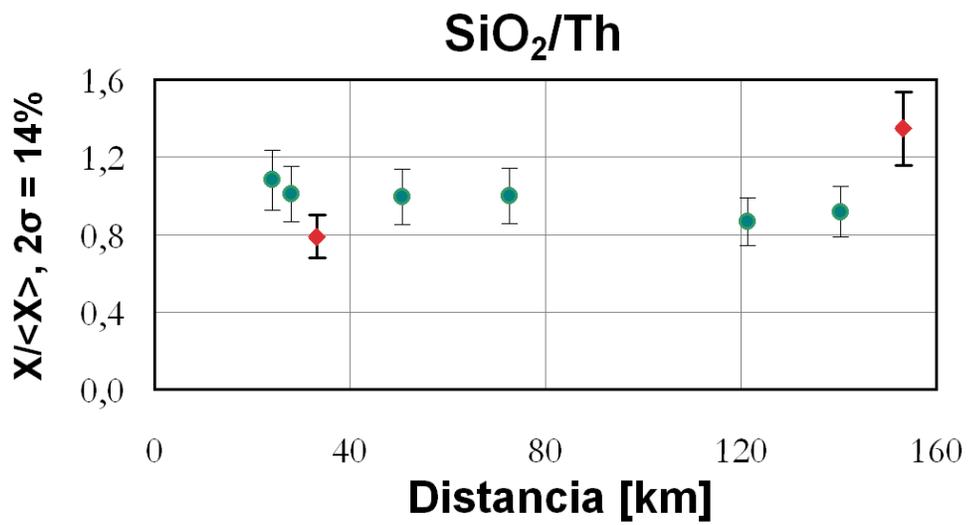
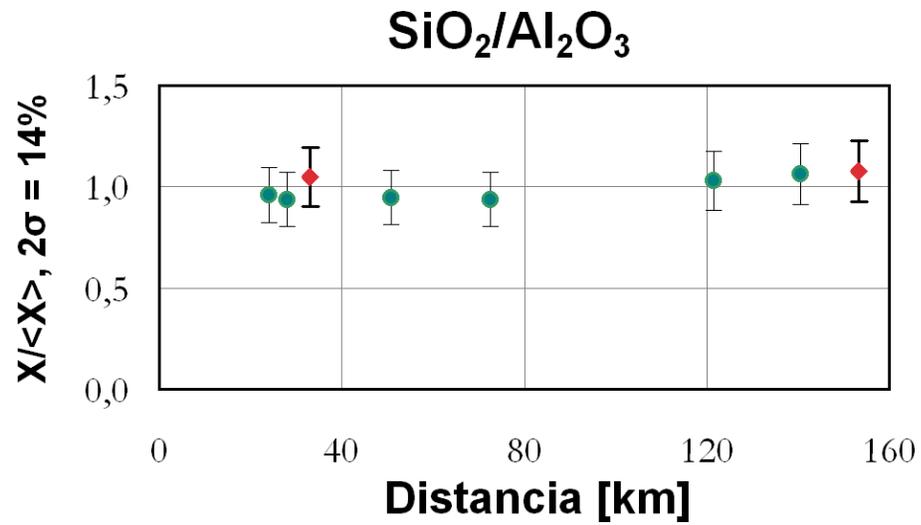


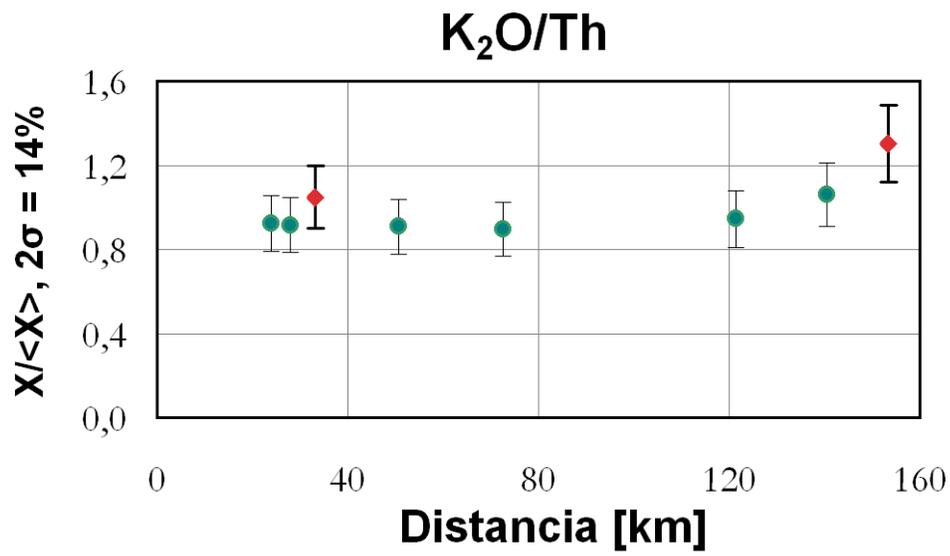
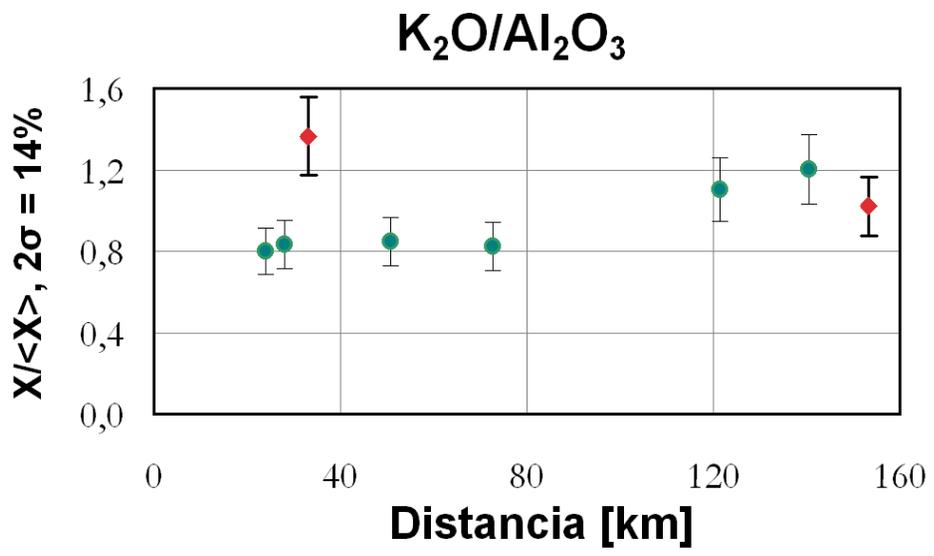
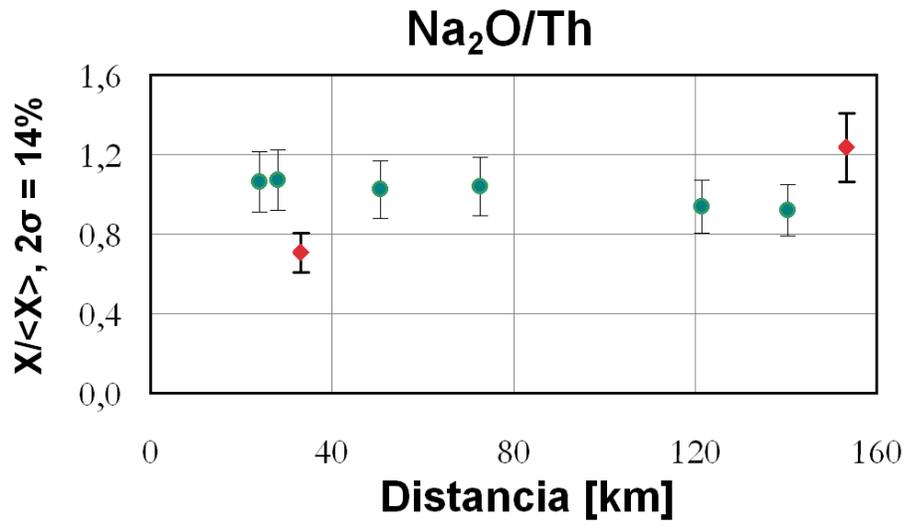


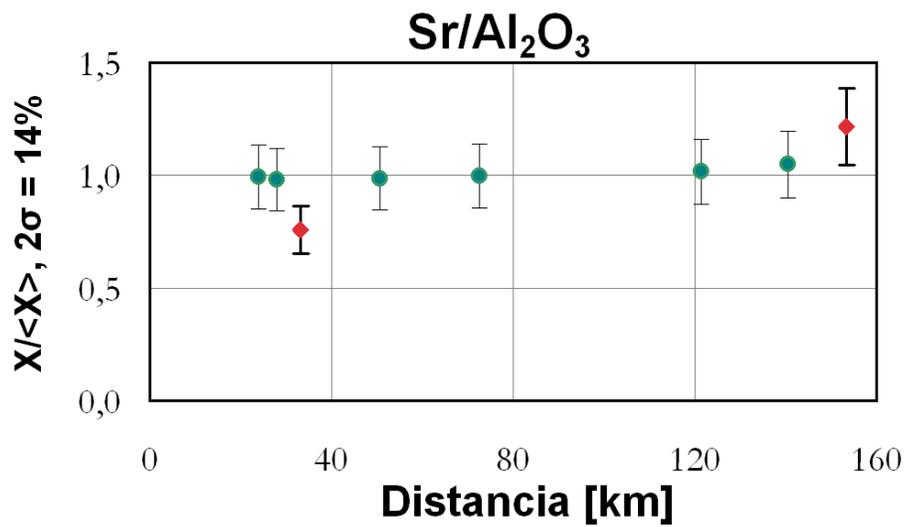
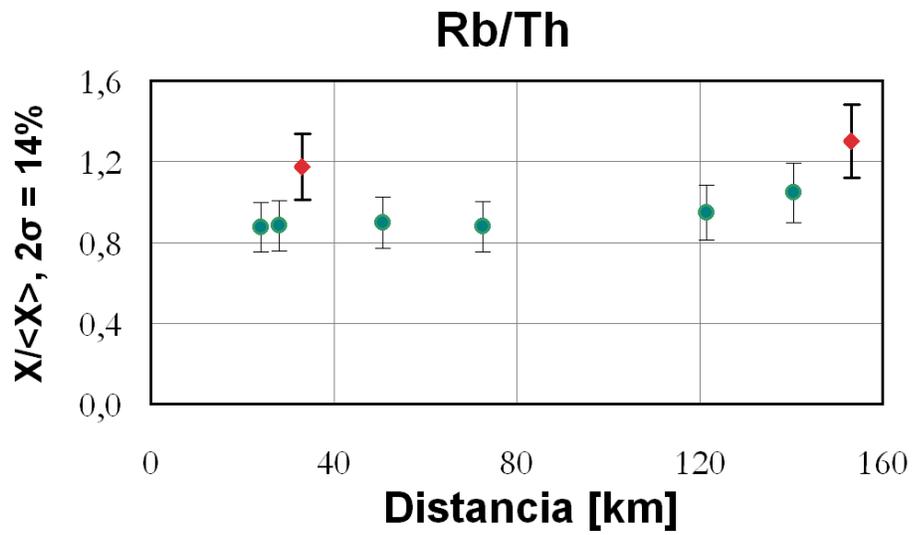
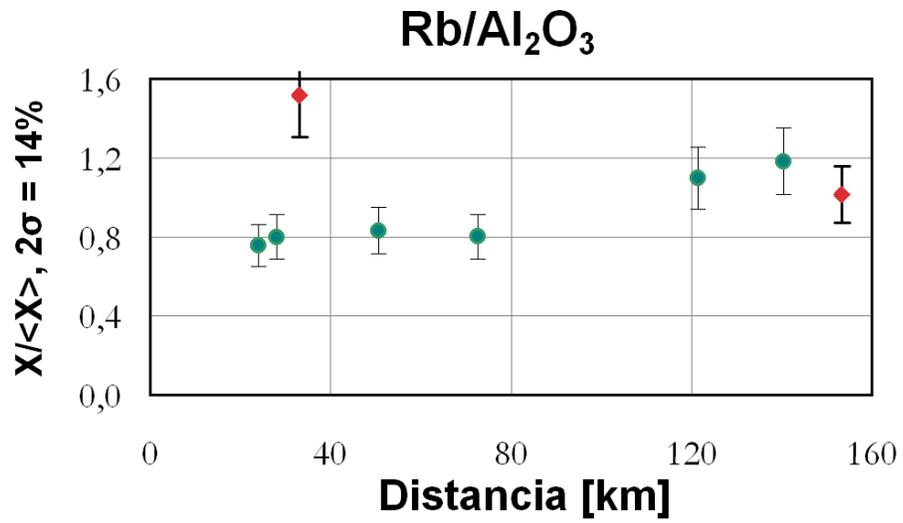


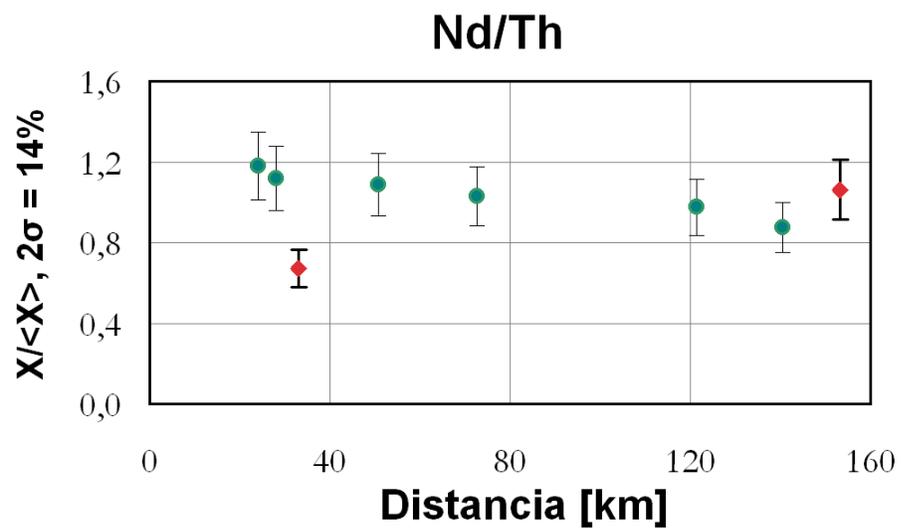
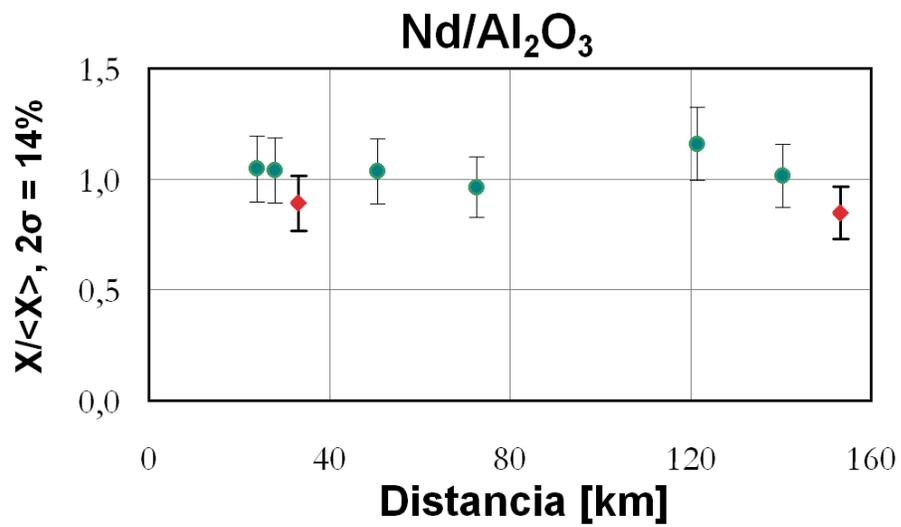
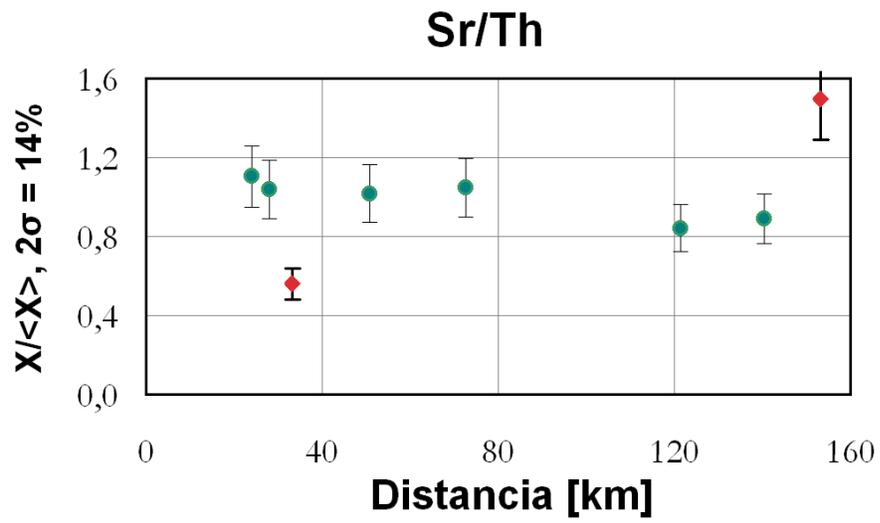












Anexo B: Resinas cromatográficas

En este apartado se explica el funcionamiento de las resinas cromatográficas utilizadas. Éstas pertenecen a dos categorías: (1) resinas intercambiadoras de iones y (2) resinas de extracción (ver Tabla 15).

Categoría	Nombre comercial	Fabricante	granulometria (micrones)	grupo funcional	Uso
Resinas intercambiadoras de iones	AG1x8	Biorad	200-400	amonio cuaternario (-NR ₃ ⁺)	Separacion y purificacion de U y Th
	TEMEX Touzart Matignon 50Wx8	Biorad	200-400	sulfonato (-SO ₃ ⁻)	Separacion de Ra y de Ba (eliminar elementos mayores)
Resinas de extracción	Sr - Spec	EICHROM	50-100	No tiene	Separacion Ra de Ba . Separar Sr de otros elementos
	TRU - Spec	EICHROM	-	No tiene	Separacion de LREE ²⁷ (entre ellas Nd) de elementos mayores.
	Ln - Spec	EICHROM	-	No tiene	Purificacion de LREE y separacion de Nd

Tabla 15: Resinas usadas para la separación química

B.1 Resinas intercambiadoras de iones

Un intercambiador de iones es un sólido capaz de intercambiar parte de sus iones con los iones provenientes de una solución acuosa. Para acelerar los intercambios, el sólido debe estar finamente dividido, a fin de presentar la máxima superficie de contacto con la solución (granos finos). En la naturaleza existen minerales intercambiadores de iones, por ejemplo las zeolitas. Sin embargo, en la practica seria imposible utilizarlos para cromatografía, debido a numerosos inconvenientes: complejidad de los fenómenos de intercambio, frecuente falta de reproductibilidad, inestabilidad frente a los ácidos y bases fuertes. Por eso se usan resinas sintéticas.

Las resinas son polímeros orgánicos sintéticos muy resistentes a los ácidos y las bases, los oxidantes y los reductores. En general se trata de poliestireno, sobre el cual están ligados grupos funcionales ionizados o ionizables que le confieren la propiedad de intercambiador de iones. Según la carga del grupo funcional ionizado ligado a la resina, se diferencian dos clases de resinas (ver Tabla 16).

²⁷ LREE = Light Rare Earth Elements (tierras raras livianas).

	Grupos funcionales
Resina intercambiadora de cationes	sulfonato (SO_3^-), carboxilato (CO_2^-), aminodiacetato ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)_2$), fosfonato (PO_3^{2-}), fosfinato (PO_2^-), etc..
Resina intercambiadora de aniones	amonio cuaternarios (NRH_3^+), amonio terciarios (NR_2H^+), fosfonio ($\geq\text{PR}^+$), sulfonio ($\geq\text{S}^+$), etc...

Tabla 16: Clasificación de resinas según carga eléctrica del grupo funcional

Cuando una resina determinada es sumergida en una solución cargada de iones, en función de la composición de la solución y de su pH, ésta aceptará selectivamente determinados iones ligándolos a su estructura química. Qué iones acepta y qué iones dependerá no sólo del (de los) grupo(s) funcional(es) de la resina, sino que también de la composición de la solución. El principio de funcionamiento de una resina intercambiadora de iones, consiste en explotar su especificidad para aceptar determinados elementos (iones) y no otros, actuando como un verdadero filtro que retiene los elementos de interés. Es por eso que la cromatografía se realiza en columnas, por las cuales se hace pasar la muestra en forma de solución, a un pH tal que la resina tomará los iones que se quiere separar. Enseguida se agrega ácido en cantidades y molaridades precisas y calibradas experimentalmente, eluyendo primero los elementos que no interesan, para finalmente recuperar el o los elementos de interés (comúnmente la recuperación se logra agregando ácido cuya molaridad es mucho mayor a la del ácido usado para eluir).

Volviendo a la descripción de las resinas como materiales, éstas se componen de una red de poliestireno a la cual se adosan grupos funcionales. El poliestireno es un copolímero de estireno y de divinilbenzeno. El estireno forma cadenas polimerizadas alargadas y el divinilbenzeno forma ramificaciones o puentes entre dichas cadenas. Mientras más contenido de div. (divinilbenzeno) tenga la resina, más ramificada y más cerrada será su estructura tridimensional. El contenido de div. se expresa comúnmente por la letra "X" seguida del porcentaje en peso respectivo. Una resina X10 por ejemplo tiene 10% de div. En la práctica, las resinas intercambiadoras de iones están limitadas a las resinas X1 a X30, y comúnmente X8 a X16.

La estructura macromolecular de una resina contiene cavidades, o poros, a las cuales penetran moléculas de agua y iones disueltos al sumergirla en una solución acuosa. La solución al interior de la resina se encuentra confinada, sometida a las fuerzas elásticas de la red macromolecular. Esta presión de confinamiento es igual a la presión osmótica de la solución interior. A su vez y a modo de fuerza de reacción, la solución interior ejerce una presión sobre la red molecular de la resina, lo cual aumenta su volumen (la "infla"). Mientras mayor es el contenido de divinilbenzeno de una resina con un grupo funcional dado, menor es su porosidad y menor es su cambio de volumen. Y para una resina con un contenido de div. fijo, la presión interna depende del grupo funcional y más aún del ion libre contenido en la resina. Son las resinas con menor contenido en div. aquellas donde este fenómeno ocurre de forma más pronunciada. A grosso modo, para resinas >X10 las variaciones de volumen de una forma iónica a otra son muy débiles.

Se define la capacidad de intercambio de una resina como el número de grupos funcionales por cantidad (masa, volumen) de resina seca. En general se expresa en moles por kg de resina seca. De manera similar se define la concentración de cualquier soluto al interior de la resina, como la cantidad de estos por kg de resina seca. Los iones no están libres dentro de una

resina, sino complexados o ligados a un grupo funcional determinado, a un radical intercambiador.

Propiedades de las resinas en presencia de soluciones: intercambio de iones.

Al introducir una resina intercambiadora de iones en una solución de un electrolito, pueden producirse simultáneamente dos fenómenos.

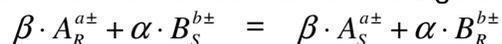
(1) Si el ion libre o liberable al interior de la resina es distinto del ion en solución, pero tiene la misma carga que este último, se producirán intercambios entre ambos iones (iones intercambiables). Dicho intercambio iónico depende esencialmente de los grupos funcionales de la resina.

(2) Una parte del electrolito (aniones y cationes) penetra al interior de la resina, siendo compartido por dos fases. El mismo fenómeno tiene lugar con los no-electrolitos (moléculas). El fenómeno de penetración de solutos en la resina se denomina generalmente como “equilibrio de Donnan”.

Afinidad relativa de una resina por diferentes iones

Cuando una resina, por ejemplo que contiene iones de la forma P^+ , es puesta en contacto con una solución que contiene iones Q^+ , tendrán lugar intercambios de P^+ y Q^+ en las dos fases hasta llegar a un estado de equilibrio (ausencia de intercambios). El equilibrio que se alcanza es reproducible e independiente del sentido en el cual los iones se han intercambiado. Una vez que se ha establecido el equilibrio, se constata que uno de los dos iones, digamos Q^+ , se encuentra en mayor proporción que el otro dentro de la resina. Se dice que la resina tiene una mayor afinidad por el ion Q^+ que por el ion P^+ .

Para cuantificar la afinidad de una resina por un ion $A^{a\pm}$ respecto de otro ion $B^{b\pm}$ de carga del mismo signo, debe considerarse la reacción de intercambio siguiente.



donde α y β son números primos relativos tales que $\alpha:\beta = a:b$ (coeficientes estequiométricos para balancear las cargas). La **constante de equilibrio de intercambio iónico** (cantidad adimensional y termodinámica) es:

$$K_{A/B}^0 = \frac{[B]_R^\alpha [A]_S^\beta}{[B]_S^\alpha [A]_R^\beta} = \left(\frac{[B]_R}{[B]_S} \right)^\alpha \left(\frac{[A]_S}{[A]_R} \right)^\beta$$

donde $[X]_Y$ se refiere a la actividad de “X” en la fase “Y” (R: resina, S: solución). Esta constante depende de la temperatura a la cual ocurren los intercambios.

Es más fácil utilizar concentraciones en lugar de actividades, y definir una **constante aparente de intercambio**.

$$K_{A/B} = \frac{(C_B)_R^\alpha (C_A)_S^\beta}{(C_B)_S^\alpha (C_A)_R^\beta} = \left(\frac{(C_B)_R}{(C_B)_S} \right)^\alpha \left(\frac{(C_A)_S}{(C_A)_R} \right)^\beta$$

donde $(C_X)_Y$ se refiere a la concentración de “X” en la fase “Y”.

La constante $K_{A/B}$ tiene una relación directa con los coeficientes de partición de los iones “A” y “B” entre la resina y la solución (P_A y P_B respectivamente):

$$P_A = \frac{(C_A)_R}{(C_A)_S} \quad y \quad P_B = \frac{(C_B)_R}{(C_B)_S} \quad \Rightarrow \quad K_{A/B} = \frac{(P_B)^\alpha}{(P_A)^\beta}$$

La distancia entre las afinidades de una resina por un par de iones $A^{a+/-}$ y $B^{b+/-}$ no esta dada directamente por la constante de equilibrio respectiva, sino por su logaritmo:

$$\log(K_{A/B}^0) = \alpha \cdot \log\left(\frac{[B]_R}{[B]_S}\right) - \beta \cdot \log\left(\frac{[A]_R}{[A]_S}\right)$$

Si los dos iones tienen la misma carga, todos los coeficientes estequiométricos valdrán 1 y en consecuencia el logaritmo de la constante de intercambio (sea termodinámica o aparente) será igual a la diferencia entre dos términos

Variación de $K_{A/B}$ (cte. aparente) con la composición iónica de la resina

Consideremos un par de iones "A" y "B" que, al equilibrio, son compartidos entre una resina y una solución. Si C_R es la concentración de ambos iones dentro de la resina, $C_{R,x}$ y $C_{R,(1-x)}$ serán las concentraciones de "A" y "B" en la resina respectivamente, siendo "x" la fracción de resina bajo la forma "A". Experimentalmente se constata que el valor de la constante aparente de intercambio $K_{A/B}$ varía frecuente y sustancialmente con la composición iónica de la resina, es decir con "x".

Constante termodinámica de intercambio

La constante de intercambio de dos iones en una resina determinada depende de dos factores: la concentración total y la proporción de los dos iones en la solución en equilibrio con la resina. Sin embargo, existe una constante intrínseca cuyo valor es realmente independiente de los factores y que tiene un significado termodinámico. Sin embargo, es más práctico utilizar la constante aparente de intercambio porque relaciona cantidades directamente medibles (concentraciones en vez de actividades).

B.2 Resinas de extracción

La cromatografía de extracción es una técnica que permite separar selectivamente elementos desde distintos tipos de muestras. Es un tipo de cromatografía líquido-líquido en la cual la fase estacionaria es un extractante o una solución de un extractante, incluidos sobre un soporte inerte. Combina la selectividad de la extracción líquido-líquido con las ventajas de la cromatografía en columna (proceso en etapas múltiples y facilidad de manejo). La unión de un ion metálico a una resina de este tipo involucra la formación de un complejo organometálico a partir del ion hidratado respectivo, lo que permite el diseño de distintos esquemas de separación eficientes y selectivos. Las resinas de extracción se preparan cubriendo o impregnando un soporte sólido con el extractante.

Los 3 principales componentes de un sistema de cromatografía de extracción son el soporte inerte, la fase estacionaria y la fase móvil (Figura 21). El soporte inerte puede ser sílica porosa o un polímero orgánico de 50-150 μm de diámetro. La fase estacionaria se compone de extractantes líquidos, solos o en mezclas, en tanto que la fase móvil puede ser una solución ácida (p.e. ácido clorhídrico o nítrico) o bien un complejante que permite aumentar la selectividad del proceso de extracción. La inmovilización del extractante en el soporte es un proceso físico de inclusión sin que ocurra una reacción química entre ambos. Esto hace que las propiedades de complejación y selectividad del extractante en la columna sean muy parecidas a las que presenta el extractante en solución.

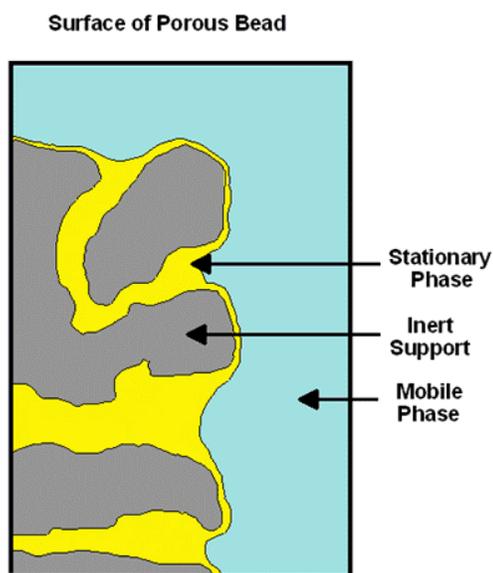


Figura 21: Esquema de la estructura de la resina (fuente: página web de EICHROM)

Resina	Selectividad
TRU-Spec	Actinidos(III, IV, VI), Ln(III)
Sr-Spec	Sr, Pb
Ln-Spec	Ln(III)
UTEVA	U(VI)
TEVA	Th(IV), Np(IV), Pu(IV), Tc(VII)
Res. para Actinidos	Actinidos

Tabla 17: Función de algunas resinas de extracción de EICHROM

Anexo C: Dilución isotópica

La dilución isotópica es una técnica que permite medir de forma muy precisa la concentración de un isótopo en una muestra. Para explicar su principio de funcionamiento, es necesario definir primero el término "*spike*".

Spike: Solución que contiene el isótopo de interés (el que desea medirse en una muestra), digamos "A", así como un isótopo artificial (o natural) "B", en concentraciones conocidas (medidas y calibradas) y cuya proporción sea muy distinta de la que espera encontrarse en la muestra (composición isotópica natural).

Pasos a seguir:

- Mezclar el *spike* con la muestra, midiendo con una balanza analítica la masa de *spike* y la masa de muestra introducidos (precisión relativa del orden de 10^{-5}).
- Realizar las manipulaciones químicas necesarias para obtener a partir de la mezcla, la fracción del (de los) elemento(s) cuyos isótopos quiere analizarse.
- Medir mediante espectrometría de masa la proporción entre los átomos de "A" (A_M) y los de "B" (B_M) presentes en la mezcla.
- Realizar los cálculos que se explican enseguida.

Cantidades relevantes:

Sean A_M , A_m y A_S los números de átomos de "A" en la mezcla (A_M), en la muestra (A_m) y en el *spike* (A_S) respectivamente.

Sean B_M , B_m y B_S los números de átomos de "B" de la mezcla (B_M), de la muestra (B_m) y del *spike* (B_S) respectivamente.

Sean $R_M = \frac{A_M}{B_M}$, $R = \frac{A_m}{B_m}$ y $R_S = \frac{A_S}{B_S}$ las proporciones atómicas de la mezcla (R_M), de la muestra (R) y del *spike* (R_S) respectivamente.

Sean m_m y m_S las masas de la muestra (m_m) y del *spike* (m_S) respectivamente.

Sean M_A y M_B las masas atómicas de los isótopos "A" (M_A) y "B" (M_B) respectivamente.

Sean $[A_M]$, $[A_m]$ y $[A_S]$ las concentraciones de "A" de la mezcla ($[A_M]$), de la muestra ($[A_m]$) y del *spike* ($[A_S]$) respectivamente.

Sean $[B_M]$, $[B_m]$ y $[B_S]$ las concentraciones de "B" de la mezcla ($[B_M]$), de la muestra ($[B_m]$) y del *spike* ($[B_S]$) respectivamente.

Desarrollo:

Necesariamente (por consistencia con la definición de concentración) se cumplen las siguientes ecuaciones.

$$A_m \cdot M_A = [A_m] \cdot m_m \quad A_S \cdot M_A = [A_S] \cdot m_S \quad \text{y} \quad A_M = A_m + A_S$$

$$B_m \cdot M_B = [B_m] \cdot m_m \quad B_S \cdot M_B = [B_S] \cdot m_S \quad \text{y} \quad B_M = B_m + B_S$$

Luego

$$R_M = \frac{A_m + A_S}{B_m + B_S} = \frac{[A_m] \frac{m_m}{M_A} + [A_S] \frac{m_S}{M_A}}{[B_m] \frac{m_m}{M_B} + [B_S] \frac{m_S}{M_B}} = \frac{[A_m] + [A_S] \frac{m_S}{m_m}}{\frac{[B_m] \cdot M_A}{M_B} + [B_S] \frac{m_S \cdot M_A}{m_m \cdot M_B}}$$

$$\text{y como } R = \frac{[A_m] \cdot M_B}{[B_m] \cdot M_A} \quad R_S = \frac{[A_S] \cdot M_B}{[B_S] \cdot M_A}, \text{ sigue que}$$

$$R_M = \frac{[A_m] + [B_S] \cdot R_S \frac{m_S \cdot M_A}{m_m \cdot M_B}}{\frac{[A_m]}{R} + [B_S] \frac{m_S \cdot M_A}{m_m \cdot M_B}}$$

Reordenando los términos se llega a la **fórmula de dilución isotópica**:

$$[A_m] = [B_S] \frac{m_S \cdot M_A}{m_m \cdot M_B} (R_M - R_S) \cdot \left(1 - \frac{R_M}{R}\right)^{-1}$$

A continuación se mostrará, bajo ciertos supuestos, que el factor $(1 - R_M/R)^{-1}$ es muy cercano a la unidad y por ende sólo es necesario estimar de forma gruesa el valor de "R" (sea reemplazándolo por "R_N" o haciendo otro supuesto).

Supuestos:

$$B_m \ll B_S \Leftrightarrow \frac{B_m}{B_S} \ll 1 \quad \text{y} \quad R_S \ll R \Leftrightarrow \frac{R_S}{R} \ll 1$$

Si bien estas dos condiciones no pueden verificarse *a priori*, sí puede esperarse que cumplan si se satisfacen las dos condiciones siguientes.

A. El valor de "R" y "B_m" no se alejan sustancialmente de los valores promedio en el entorno natural muestreado: "R_N" y "B_N" respectivamente. De forma explícita:

$$R = R_N \cdot \eta \quad \text{y} \quad B_m = B_N \cdot \mu$$

$$\text{con } \eta \in \left[\frac{1}{10}, 10\right] \quad \text{y} \quad \mu \in [0, 10]$$

B. $10 \frac{R_S}{R_N} \ll 1 \quad \text{y} \quad 10 \frac{B_N}{B_S} \ll 1$

Estas dos condiciones implican necesariamente,

$$\frac{B_m}{B_S} = \mu \frac{B_N}{B_S} \leq 10 \frac{B_N}{B_S} \ll 1 \quad \text{y} \quad \frac{R_S}{R} = \frac{1}{\eta} \frac{R_S}{R_N} \leq 10 \frac{R_S}{R_N} \ll 1$$

pdq. si $\frac{B_m}{B_s} \ll 1$ y $\frac{R_s}{R} \ll 1$ entonces $\frac{R_M}{R} \ll 1$

Es claro que "R_M" será una cantidad intermedia entre "R_s" y "R", en efecto:

$$R_M = \frac{A_m + A_s}{B_m + B_s} = \frac{\frac{1}{B_s} \frac{A_m}{B_m} + \frac{1}{B_m} \frac{A_s}{B_s}}{\frac{1}{B_s} + \frac{1}{B_m}} = (1 - \lambda) \cdot R + \lambda \cdot R_s$$

$$\text{donde } \lambda = \frac{\frac{1}{B_m}}{\frac{1}{B_s} + \frac{1}{B_m}} = \frac{1}{1 + \frac{B_m}{B_s}}$$

i.e., "R_M" es una combinación convexa entre "R_s" (λ=1) y "R" (λ=0). Sigue que

$$\frac{R_M}{R} = 1 + \lambda \cdot \left(\frac{R_s}{R} - 1 \right) \text{ donde } \lambda \approx 1$$

$$\text{Entonces } \frac{R_M}{R} \approx \frac{R_s}{R} \ll 1. \text{ q.e.d.}$$

Anexo D: Cálculo de razones isotópicas

En la naturaleza, la razón $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ es prácticamente constante y vale 137,88. Este valor se usa para calcular $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ a partir de $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$:

$$\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right) = \frac{^{234}\text{U}}{^{235}\text{U}} \cdot \frac{1}{137,88} \cdot \frac{\lambda_{234}}{\lambda_{238}}$$

La fórmula de dilución isotópica, aplicada a los isótopos ^{238}U y ^{233}U (vía el ^{235}U), resulta en

$$[U_{\text{muestra}}] \approx [^{238}\text{U}_{\text{muestra}}] = [^{233}\text{U}_{\text{spike}}] \frac{m_{\text{Spike}} \cdot M_{238\text{U}}}{m_{\text{muestra}} \cdot M_{233\text{U}}} (1 + 137,88) \cdot \frac{^{235}\text{U}_{\text{mezcla}}}{^{233}\text{U}_{\text{mezcla}}}$$

Y para el $^{232}\text{Th} - ^{229}\text{Th}$, la fórmula de dilución isotópica queda

$$[\text{Th}_{\text{muestra}}] \approx [^{232}\text{Th}_{\text{muestra}}] = [^{229}\text{Th}_{\text{spike}}] \frac{m_{\text{Spike}} \cdot M_{232\text{Th}}}{m_{\text{muestra}} \cdot M_{229\text{Th}}} \cdot \frac{^{232}\text{Th}_{\text{mezcla}}}{^{229}\text{Th}_{\text{mezcla}}}$$

La concentración de ^{226}Ra se calculó con la fórmula siguiente.

$$[^{226}\text{Ra}_{\text{muestra}}] = [^{226}\text{Ra}_{\text{spike}}] \frac{m_{\text{Spike}} \cdot M_{226\text{Ra}}}{m_{\text{muestra}} \cdot M_{228\text{Ra}}} \cdot (R_{\text{mezcla}} - R_{\text{spike}}) / (1 - R_{\text{mezcla}} / R_{\text{muestra}})$$

$$\text{donde } R = \frac{^{226}\text{Ra}}{^{228}\text{Ra}}$$

Para las razones isotópicas entre Th y U se usaron las siguientes fórmulas.

$$\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}}\right) = \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{232}} \cdot \left(\frac{^{232}\text{Th}}{^{230}\text{Th}}\right)^{-1}$$

$$\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{232}\text{Th}}\right) \approx \frac{[\text{U}]}{[\text{Th}]} \cdot \frac{137,88}{1 + 137,88} \cdot \frac{M_{232\text{Th}}}{M_{238\text{U}}} \cdot \frac{\lambda_{238}}{\lambda_{232}}$$

$$\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}}\right) = \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}}\right) \cdot \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{232}\text{Th}}\right)^{-1}$$

$$\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}}\right) = \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}}\right) \cdot \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)^{-1}$$

$$\left(\frac{^{226}\text{Ra}}{^{230}\text{Th}}\right) = \frac{[^{226}\text{Ra}]}{[\text{Th}]} \cdot \frac{M_{232\text{Th}}}{M_{226\text{Ra}}} \cdot \frac{\lambda_{226}}{\lambda_{232}} \cdot \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}}\right)^{-1}$$