

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Programa de Posgrado en Ciencias
de la Tierra con orientación en Geología**

**Coeficientes de difusión y temperaturas de cierre de
 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en minerales de biotita y hornblenda, y su
correlación con la historia geológica en dominio de
temperatura y tiempo**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias de la Tierra

Presenta:

José Luis Barillas Díaz

Ensenada, Baja California, México

2016

Tesis defendida por

José Luis Barillas Díaz

y aprobada por el siguiente Comité

Dra. Margarita López Martínez
Codirector de tesis

Dr. Jonás de Dios De Basabe Delgado
Codirector de tesis

Dr. Bodo Weber

Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui



Dr. Juan García Abdeslem
Coordinador del Posgrado en Ciencias de la Tierra

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

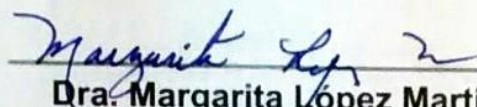
José Luis Barillas Díaz © 2016

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor

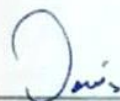
Tesis defendida por

José Luis Barillas Díaz

y aprobada por el siguiente Comité



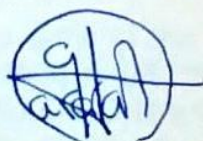
Dra. Margarita López Martínez
Codirector de tesis



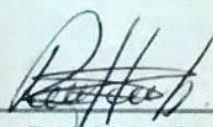
Dr. Jonás de Dios De Basabe Delgado
Codirector de tesis

Dr. Bodo Weber

Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui



Dr. Juan García Abdeslem
Coordinador del Posgrado en Ciencias de la Tierra



Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

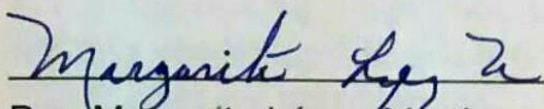
José Luis Barillas Díaz © 2016

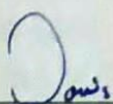
Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor

Resumen de la tesis que presenta **José Luis Barillas Díaz** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias de la Tierra con orientación en Geología

Coeficientes de difusión y temperaturas de cierre de $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en minerales de biotita y hornblenda, y su correlación con la historia geológica en dominio de temperatura y tiempo

Resumen aprobado por:


Dra. Margarita López Martínez
Codirector de tesis


Dr. Jonás de Dios De Basabe Delgado
Codirector de tesis

Con el objeto de establecer la historia de enfriamiento de una formación geológica además de realizar estudios geocronológicos es importante conocer la temperatura de cierre (T_c) del geocronómetro utilizado. Existen en la literatura valores de T_c publicados para varios geocronómetros en varios minerales. Sin embargo es importante hacer notar que la T_c es un parámetro que depende de variables como la composición química del mineral, del tamaño del cristal, de la orientación cristalográfica, el grado de alteración y la tasa de enfriamiento. A fin de evitar usar los valores de T_c publicados para el geocronómetro K-Ar es posible determinar la T_c de los minerales realizando experimentos de difusión de Ar. En particular con la técnica de calentamiento en etapas del método $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ se pueden determinar los coeficientes de difusión de Ar y a partir de estos calcular la T_c siguiendo la metodología propuesta por Dodson en 1973. De acuerdo a valores publicados en la literatura, las T_c determinadas por experimentos de difusión hidrotermal de $^{40}\text{Ar}^*$ no difieren de las determinadas en experimentos de calentamiento en etapas realizados al vacío. Por esta razón el estudio realizado en esta tesis consiste de experimentos de difusión de ^{39}Ar en condiciones de alto vacío.

Para esta tesis se utilizaron algunas muestras de rocas plutónicas del estudio publicado por Duque Trujillo *et al.*, (2014). Con el objeto de estudiar los parámetros de difusión en diversas condiciones de enfriamiento el estudio se complementó con una muestra subvolcánica y una volcánica. Los minerales estudiados fueron biotita y hornblenda. Se implementó el programa *Dodson* a partir del código desarrollado por G.W. Berger en 1979 en la Universidad de Toronto.

Resumen de la tesis que presenta **José Luis Barillas Díaz** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias de la Tierra con orientación en Geología

Coeficientes de difusión y temperaturas de cierre de $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en minerales de biotita y hornblenda, y su correlación con la historia geológica en dominio de temperatura y tiempo

Resumen aprobado por:

Dra. Margarita López Martínez
Codirector de tesis

Dr. Jonás de Dios De Basabe Delgado
Codirector de tesis

Con el objeto de establecer la historia de enfriamiento de una formación geológica además de realizar estudios geocronológicos es importante conocer la temperatura de cierre (T_c) del geocronómetro utilizado. Existen en la literatura valores de T_c publicados para varios geocronómetros en varios minerales. Sin embargo es importante hacer notar que la T_c es un parámetro que depende de variables como la composición química del mineral, del tamaño del cristal, de la orientación cristalográfica, el grado de alteración y la tasa de enfriamiento. A fin de evitar usar los valores de T_c publicados para el geocronómetro K-Ar es posible determinar la T_c de los minerales realizando experimentos de difusión de Ar. En particular con la técnica de calentamiento en etapas del método $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ se pueden determinar los coeficientes de difusión de Ar y a partir de estos calcular la T_c siguiendo la metodología propuesta por Dodson en 1973. De acuerdo a valores publicados en la literatura, las T_c determinadas por experimentos de difusión hidrotermal de $^{40}\text{Ar}^*$ no difieren de las determinadas en experimentos de calentamiento en etapas realizados al vacío. Por esta razón el estudio realizado en esta tesis consiste de experimentos de difusión de ^{39}Ar en condiciones de alto vacío.

Para esta tesis se utilizaron algunas muestras de rocas plutónicas del estudio publicado por Duque Trujillo *et al.*, (2014). Con el objeto de estudiar los parámetros de difusión en diversas condiciones de enfriamiento el estudio se complementó con una muestra subvolcánica y una volcánica. Los minerales estudiados fueron biotita y hornblenda. Se implementó el programa *Dodson* a partir del código desarrollado por G.W. Berger en 1979 en la Universidad de Toronto.

Con el programa *Dodson* se toman los datos del espectrómetro de masas VG5400 del Laboratorio de Geocronología del CICESE y se calculan los coeficientes de difusión de ^{39}Ar . Con estos parámetros se obtiene la Energía de activación (E_a) para difusión de Ar y la T_c . Los cálculos de coeficientes de difusión se realizaron suponiendo que el dominio de difusión de la hornblenda y la biotita es el de un cilindro infinito ya que de acuerdo a lo publicado en la literatura esta geometría es el modelo más adecuado para estos minerales. Los coeficientes de difusión de Ar se graficaron en el diagrama de Arrhenius. Se seleccionaron datos representativos que definen un arreglo lineal en este diagrama. La E_a se determina del valor de la pendiente y con la ecuación propuesta por Dodson en 1973 se calcula la T_c . Para las muestras de biotita analizadas en esta tesis los valores de E_a varían de 34.4 ± 0.6 a 69.7 ± 4.2 kcal/mol mientras que para las hornblendas la E_a varía de 96.4 ± 4.1 a 132.0 ± 13.2 kcal/mol. Las T_c obtenidas para una tasa de enfriamiento de $5^\circ\text{C}/\text{Ma}$ varían de 162 ± 8.5 a $407 \pm 47^\circ\text{C}$ para las biotitas y de 518 ± 40 a $625 \pm 109^\circ\text{C}$ para las hornblendas.

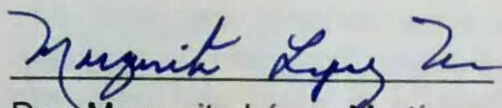
Derivado del estudio petrográfico y de análisis químico semicuantitativo realizado en los minerales analizados se encontró una correlación de las T_c obtenidas con características como su contenido de Fe y Mg, el tamaño de los cristales, su grado de alteración e historia térmica. Con la información recabada se sugiere tener en cuenta algunos criterios para la selección de datos en el diagrama de Arrhenius para determinar la E_a : porcentaje de ^{39}Ar , número de datos y bondad del ajuste de la línea recta. Los resultados obtenidos en esta tesis son consistentes con valores publicados en la literatura y confirman la dependencia de la T_c con las características de cada muestra en particular.

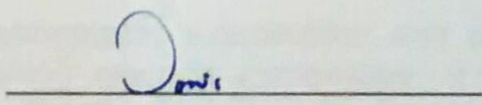
Palabras clave: *experimentos de difusión de Ar, diagramas de Arrhenius, temperaturas de cierre, coeficientes de difusión, termocronología*

Abstract of the thesis presented by **José Luis Barillas Díaz** as a partial requirement to obtain the Master degree in Earth Science with orientation in Geology.

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ diffusion coefficients and closure temperatures in biotite and hornblende minerals, and its correlation with the geological history in the domain of temperature and time

Abstract approved by:


Dra. Margarita López Martínez
Thesis co-director


Dr. Jonás de Dios De Basabe Delgado
Thesis co-director

With the purpose of establishing the cooling history of a geological formation in addition to perform geochronological studies, it is important to know the closure temperature (T_c) of the geochronometer used. There are published values in the literature for T_c of various geochronometers in several minerals. However, it is important to note that the T_c is a parameter that depends on variables such as the chemical composition of the mineral, crystal size, crystallographic orientation, degree of alteration and cooling rate. To avoid using published T_c values for the K-Ar geochronometer, it is possible to determine the T_c with Ar diffusion experiments. In particular, with the step-heating technique of the $^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$ method, the diffusion coefficients for Ar can be determined and, with these, the T_c can be calculated following the methodology proposed by Dodson in 1973. From the published T_c values it can be observed that those determined by hydrothermal diffusion experiments of $^{40}\text{Ar}^*$ do not differ from those determined in step-wise heating experiments performed in *vacuum*. For this reason, this study consists of ^{39}Ar diffusion experiments under high vacuum conditions.

In this thesis, a selection of plutonic samples presented by Duque-Trujillo *et al.*, (2014) were used. Additionally, the study was complemented with a subvolcanic and a volcanic sample to study the diffusion parameters under different thermal histories. The minerals studied were hornblende and biotite. The Dodson algorithm was adapted from a code developed by G. W. Berger in 1979 at the University of Toronto. With this algorithm it is possible to process the data output from the VG5400 mass spectrometer of the Laboratorio de Geocronología

Abstract of the thesis presented by **José Luis Barillas Díaz** as a partial requirement to obtain the Master degree in Earth Science with orientation in Geology.

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ diffusion coefficients and closure temperatures in minerals of biotite and hornblende, and its correlation with the geological history in domain of temperature and time

Abstract approved by:

Dra. Margarita López Martínez
Thesis co-director

Dr. Jonás de Dios De Basabe Delgado
Thesis co-director

With the purpose of establishing the cooling history of a geological formation in addition to perform geochronological studies it is important to know the closure temperature (T_c) of the geochronometer used. In the literature there are published values for T_c of various geochronometers in several minerals. However it is important to note that the T_c is a parameter that depends on variables such as the chemical composition of the mineral, crystal size, crystallographic orientation, the degree of alteration and cooling rate. To avoid using published T_c values for the K-Ar geochronometer it is possible to determine the T_c with Ar diffusion experiments. In particular with the step-heating technique of the $^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$ method the diffusion coefficients for Ar can be determined and with these, the T_c can be calculated following the methodology proposed by Dodson in 1973. From the published T_c values it can be observed that the T_c values determined by hydrothermal diffusion experiments of $^{40}\text{Ar}^*$ do not differ from those determined in step-wise heating experiments performed in *vacuo*. For this reason this study consists of ^{39}Ar diffusion experiments under high vacuum conditions.

In this thesis a selection of plutonic samples presented by Duque Trujillo *et al.*, (2014) were used. Additionally, the study it was complemented with a subvolcanic and a volcanic sample to study the diffusion parameters under different thermal histories. The minerals studied were hornblende and biotite. The *Dodson* algorithm was adapted from a code developed by G. W. Berger in 1979 at the University of Toronto. With the *Dodson* algorithm it is possible to process the data output from the VG5400 mass spectrometer of the *Laboratorio de Geocronología* of CICESE and calculate the ^{39}Ar diffusion coefficients.

With these parameters, the activation energy (E_a) is obtained for Ar diffusion and the T_c . Following previous studies, the diffusion coefficients were determined assuming that the diffusion domain of the hornblende and biotite is that of an infinite cylinder geometry since it is agreed that this is the most appropriate model for Ar diffusion in these minerals. The Ar diffusion coefficients were plotted in the Arrhenius diagram. We selected representative data that define a linear array in this diagram. The E_a were determined from the slope and with Dodson (1973) equation the T_c was obtained. For the biotite samples analyzed here the E_a values vary from 34.4 ± 0.6 to 69.7 ± 4.2 kcal/mol while for the hornblende the E_a vary from 96.4 ± 4.1 to 132.0 ± 13.2 kcal/mol. Assuming a cooling rate of $5^\circ\text{C}/\text{Ma}$ the T_c obtained varies from 162 ± 8.5 to $407 \pm 47^\circ\text{C}$ for the biotite and from 518 ± 40 to $625 \pm 109^\circ\text{C}$ for the hornblende.

The analyzed minerals were subjected to petrographic examination and semi-quantitative chemical analysis with the scanning electron microscope. It was observed that there is a correlation between the T_c obtained with the mineral characteristics such as Fe and Mg content, crystal size, alteration degree and cooling history. With the information generated in this study some criteria are proposed for the data selection in the Arrhenius diagram to determine the E_a : ^{39}Ar percentage released, number of data that defines the linear array and the goodness of fit of the straight line. The results obtained in this thesis are consistent with published literature values and confirm the dependence of T_c with the characteristics of each particular sample.

Keywords: *Ar diffusion experiments, Arrhenius diagram, closure temperatures, diffusion coefficients, thermochronology.*

Dedicatoria

A mis padres
A mi hermano
A Itzel

— La science, mon garçon, est faite d'erreurs, mais d'erreurs
qu'il est bon de commettre, car elles mènent peu à peu à la vérité.

Jules Verne (1864). *Voyage au centre de la Terre*

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE) y al posgrado de Ciencias de la Tierra por brindarme la oportunidad para el desarrollo de mis estudios de maestría.

A la Dra. Margarita López Martínez y el Dr. Jonás de Dios De Basabe Delgado, gracias por compartir su conocimiento, por su dirección y estímulo para el desarrollo de este trabajo.

A los miembros del comité de Tesis: Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui del CNyN-UNAM y al Dr. Bodo Weber del CICESE, gracias por todas sus atenciones y asesorías ofrecidas, así mismo por sus acertadas observaciones que permitieron el enriquecimiento de este trabajo.

Al Dr. Luca Ferrari Pedraglio del CGEO-UNAM, por su valioso apoyo para la conclusión de este trabajo.

A los técnicos, Miguel Ángel García, Luis Gradilla, Susana Rosas y Víctor Pérez por su invaluable ayuda en la preparación y procesamiento de las muestras.

A los técnicos, Gabriel Rendón y Sergio Arregui por sus asesorías.

A Concepción Martínez por su amable apoyo en la parte administrativa del proyecto.

Al Dr. Luis A. Delgado Argote y Dr. Mario González Escobar por sus consejos y amistad.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por financiar este trabajo a través de la beca de maestría 293856 y el proyecto CB-237745 titulado: "Temporalidad y duración de los eventos de extensión, magmatismo y mineralización en la parte sur de la Sierra Madre Occidental: Un estudio integrado de geocronología U-Pb, Ar-Ar, y trazas de fisión".

Tabla de contenido

	Página
Resumen español.....	ii
Resumen inglés.....	iv
Dedicatoria	vi
Agradecimientos.....	vii
Lista de figuras	x
Lista de tablas	xiv
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Objetivo	3
1.1.1 Hipótesis	4
1.2 Antecedentes	4
1.3 Fundamentos teóricos.....	8
1.3.1 Técnica de Calentamiento por Etapas $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	8
1.3.2 Experimentos de difusión.....	10
1.4 Criterios Experimentales	19
1.5 Termocronometría.....	22
Capítulo 2. Procedimientos experimentales	24
2.1 Selección y localización de las muestras	24
2.2 Preparación de muestras para termocronometría $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	26
2.2.1 Separación de minerales	27
2.2.2 Irradiación de las muestras.....	29
2.3 Experimentos de difusión	29
2.3.1 Equipo.....	31
2.3.2 Método.....	32
2.4 Petrología.....	34
2.4.1 Preparación y análisis petrográfico.	34
2.4.2 Preparación y análisis composicional por EDS.....	35
2.5 Procesamiento de datos	36
2.5.1 Programa Dodson.....	36
2.5.2 Cálculo de la Temperatura de Cierre (T_c)	41
Capítulo 3. Resultados experimentales.....	43
3.1 Introducción	43
3.2 Petrografía	44

3.2.1 Rocas plutónicas.....	44
3.2.1 Rocas subvolcánicas y volcánicas.....	46
3.3 Análisis EDS	49
3.3.1 Biotitas	49
3.3.2 Hornblendas	52
3.4 Parámetros de difusión y Temperaturas de Cierre.....	53
3.4.1 Biotitas	54
3.4.2 Hornblendas	59
3.5 Resumen de resultados	62
Capítulo 4. Discusión	64
4.1 Resultados	64
Capítulo 5. Conclusiones.....	68
Referencias	70
Apéndice	75
A.1 Temperaturas de cierre	75
A.2 Método de datación $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	76
A.3 Petrografía.....	79
A.4 Análisis EDS y espectros de rayos-X	103
A.5 Resultados de experimentos de difusión y diagramas de Arrhenius	110

Lista de figuras

Figura	Página
Figura 1. Curvas de enfriamiento geológicas para las rocas descritas por Duque-Trujillo et al. (2014).....	2
Figura 2. Analogía de reloj de arena del comportamiento de un sistema abierto y cerrado.....	8
Figura 3. Espectro de edad $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ obtenido por experimentos de calentamiento en etapas.....	9
Figura 4. Diagramas de Arrhenius.....	14
Figura 5. Mecanismos de difusión.....	15
Figura 6. Acumulación de argón en función de la velocidad de enfriamiento de un magma desde la cristalización al presente.....	16
Figura 7. Representación esquemática del modelo de cierre.....	17
Figura 8. Pérdida de argón en función del tiempo y la temperatura para minerales con diferente energía de activación y coeficientes de difusión.....	20
Figura 9. Curva de enfriamiento para la provincia estructural de Grenville, Haliburton Highlands en Ontario.	23
Figura 10. Mapa regional del noroeste de México con la localización de las muestras.....	24
Figura 11. Mineral de biotita con una cantidad de ^{39}K (azul) en su estructura cristalina..	30
Figura 12. Espectrómetro de masas VG5400 del Laboratorio de Geocronología del CICESE.....	31
Figura 13. El esquema de la izquierda ilustra la estructura en sección longitudinal del horno de resistencia de tantalio Ta.....	32
Figura 14. Diagrama de flujo simplificado del programa Dodson VG5400.	40
Figura 15. Diagrama QAP para rocas ígneas intrusivas y extrusivas de Streckeisen, 1976.....	47
Figura 16. Diagrama ternario de Foster (1960).	51
Figura 17. Diagrama para biotitas de Al^{IV} versus $\text{Mg}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{2+})$	51
Figura 18. Diagrama de Arrhenius biotita Sayu 01.....	54

Figura 19. Diagrama de Arrhenius biotita Sayu 02.....	55
Figura 20. Diagrama de Arrhenius biotita Conc 01.....	56
Figura 21. Diagrama de Arrhenius biotita Oro 01.....	57
Figura 22. Diagrama de Arrhenius biotita Roca 22J 1.....	58
Figura 23. Diagrama de Arrhenius biotita LF 1.....	59
Figura 24. Diagrama de Arrhenius hornblenda Conc 01.. ..	60
Figura 25. Diagrama de Arrhenius hornblenda BLC 12.....	61
Figura 26. Muestra de mano de la roca granítica Sayu 01.....	79
Figura 27. Microfotografías que ilustran particularidades y singularidades de la roca Sayu 01.. ..	82
Figura 28. Muestra de mano de la roca Sayu 02.....	83
Figura 29. Microfotografías que ilustran particularidades y singularidades de la roca Sayu 02.. ..	84
Figura 30. Muestra de mano de la roca granítica Conc 01. A) Vista frontal de la muestra, se observa una textura equigranular y homogénea.....	86
Figura 31. Microfotografías que ilustran particularidades y singularidades de la roca Conc 01.. ..	88
Figura 32. Microfotografías que ilustran particularidades y singularidades de los minerales de hornblenda de la roca Conc 01.. ..	90
Figura 33. Fragmentos de muestra de roca Oro 01.. ..	91
Figura 34. Microfotografías que ilustran particularidades y singularidades de la roca Oro 01.. ..	92
Figura 35. Microfotografías que ilustran particularidades y singularidades de la Roca 22J 1.. ..	94
Figura 36. Muestra de mano de la roca LF 1.....	95
Figura 37. Microfotografías que ilustran particularidades y singularidades de la LF 1.. ..	96
Figura 38. Microfotografías que ilustran particularidades y singularidades de la LF 1.. ..	97
Figura 39. Muestra BLC 12 en ejemplar de mano de una diorita porfídica.	98

Figura 40. Microfotografías que ilustran particularidades y singularidades de la muestra BLC 12..	100
Figura 41. Microfotografías que ilustran particularidades y singularidades de los minerales de la muestra BLC 12..	101
Figura 42. Microfotografías que ilustran particularidades y singularidades de los minerales de la muestra BLC 12..	102
Figura 43. Gráfica que muestra la fracción liberada de ^{39}Ar en porcentaje a las diferentes temperaturas del experimento de difusión para la muestra de biotita Sayu 01.	110
Figura 44. Diagrama de Arrhenius de la muestra de biotita Sayu 01..	111
Figura 45. Gráfica que muestra la fracción liberada de ^{39}Ar en porcentaje a las diferentes temperaturas del experimento de difusión para la muestra de biotita Sayu 02.	113
Figura 46. Diagrama de Arrhenius de la muestra de biotita Sayu 02.	114
Figura 47. Gráfica que muestra la fracción liberada de ^{39}Ar en porcentaje a las diferentes temperaturas del experimento de difusión para la muestra de biotita Conc 01.	116
Figura 48. Diagrama de Arrhenius de la muestra de biotita Conc 01..	117
Figura 49. Gráfica que muestra la fracción liberada de ^{39}Ar en porcentaje a las diferentes temperaturas del experimento de difusión para la muestra de biotita Oro 01.	119
Figura 50. Gráfica que muestra la fracción liberada de ^{39}Ar en porcentaje a las diferentes temperaturas del experimento de difusión para la muestra de biotita Oro 01.	119
Figura 51. Diagrama de Arrhenius de la muestra de biotita Oro 01.	121
Figura 52. Diagrama de Arrhenius de la muestra de biotita Oro 01.	122
Figura 53. Gráficas que muestra la fracción liberada de ^{39}Ar en porcentaje a las diferentes temperaturas de los experimentos de difusión para la muestra de biotita Roca 22J 1. A) Resultados del primer experimento; B) Resultados del segundo experimento.	124

Figura 54. Gráficas que muestra la fracción liberada de ^{39}Ar en porcentaje a las diferentes temperaturas de los experimentos de difusión para la muestra de biotita Roca 22J 1..	124
Figura 55. Diagrama de Arrhenius de la muestra de biotita Roca 22J 1..	126
Figura 56. Diagrama de Arrhenius de la muestra de biotita Roca 22J 1..	127
Figura 57. Gráfica que muestra la fracción liberada de ^{39}Ar en porcentaje a las diferentes temperaturas del experimento de difusión para la muestra de hornblenda Conc 01..	129
Figura 58. Gráfica que muestra la fracción liberada de ^{39}Ar en porcentaje a las diferentes temperaturas del experimento de difusión para la muestra de hornblenda Conc 01..	129
Figura 59. Diagrama de Arrhenius de la muestra de hornblenda Conc 01.....	131
Figura 60. Gráfica que muestra la fracción liberada de ^{39}Ar en porcentaje a las diferentes temperaturas del experimento de difusión para la muestra de biotita LF 1.	133
Figura 61. Diagrama de Arrhenius de la muestra de biotita LF 1..	134
Figura 62. Gráfica que muestra la fracción liberada de ^{39}Ar en porcentaje a las diferentes temperaturas del experimento de difusión para la muestra de hornblenda BLC 12.	136
Figura 63. Diagrama de Arrhenius de la muestra de hornblenda BLC 12..	137
Figura 64. Diagrama de Arrhenius con las seis muestras de biotita y dos de hornblenda analizadas en el presente estudio..	139

Lista de tablas

Tabla	Página
Tabla 1. Compendio de temperaturas de cierre (T_c) calculadas a partir de los parámetros de difusión de Ar en diferentes minerales a una tasa de enfriamiento de $5^\circ\text{C}/\text{Ma}$. Modificado de (Faure, 1986).	1
Tabla 2. Expresiones para la fracción liberada a partir de las tres soluciones geométricas aproximadas de la ecuación de difusión para la esfera, cilindro infinito y losa. Modificado de McDougall y Harrison (1988).	12
Tabla 3. Localización de las muestras graníticas de Duque-Trujillo et al., (2014) y muestras subvolcánicas y volcánicas analizadas en este estudio.	25
Tabla 4. Muestras analizadas en este estudio y el agregado mineral derivado de cada una.....	26
Tabla 5. Amperaje y pendiente empleados en el Frantz LB-1 para separar minerales con susceptibilidad magnética. Modificado de Hess (1959).	28
Tabla 6. Abundancias naturales de isótopos de K y Ar.	30
Tabla 7. Archivo de entrada de la muestra de biotita KSZ-29 (datos obtenidos en la Universidad de Toronto en 1985) para la validación del programa Dodson.....	37
Tabla 8. Archivo de entrada (input) para el programa DodsonVG5400 para el cálculo de coeficientes de difusión y temperaturas de cierre T_c	39
Tabla 9. Archivo de salida (output) del programa DodsonVG5400 de los parámetros de difusión, $\log_{10}(D/a^2)$ e inverso de la temperatura del laboratorio, $1000/TK$	39
Tabla 10. Datos petrográficos obtenidos del análisis modal de las muestras analizadas.	48
Tabla 11. Composición elemental promedio de las concentraciones en % en peso de MgO , Al_2O_3 y FeO , obtenidas del análisis EDS para las muestras de biotita. ...	50
Tabla 12. Composición elemental de fórmula normalizada para las muestras de biotita. Se resaltan en “negritas” el contenido de Mg y Fe^{+2}	50

Tabla 13. Composición elemental normalizada en % peso de las hornblenda para las muestra Conc 01 y BLC 12. Se resaltan en “negritas” el contenido de MgO y FeO.	52
Tabla 14. Composición elemental de fórmula normalizada para las hornblendas Conc 01 y BLC 12. Se resaltan en “negritas” el contenido de Mg y Fe ⁺²	53
Tabla 15. Energía de activación y temperatura de cierre calculada a diferentes tasa de enfriamiento.	61
Tabla 16. Resumen de los resultados obtenidos para cada muestra.	63
Tabla 17. Temperaturas de cierre (Reiners, 2005).	75
Tabla 18. Reacciones nucleares de interferencia causadas por la irradiación de neutrones en la muestras minerales (Faure, 1986).	78
Tabla 19. Composición elemental promedio de las concentraciones en % en peso que componen a los minerales de biotita de la muestra Sayu 01. Nótese en “negritas” los elementos de Mg, Al y Fe.	103
Tabla 20. Composición elemental promedio de las concentraciones en % en peso que componen a los minerales de biotita de la muestra Sayu 02. Nótese en “negritas” los elementos de Mg, Al y Fe.	104
Tabla 21. Composición elemental promedio de las concentraciones en % en peso que componen a los minerales de biotita de la muestra Conc 01. Nótese en “negritas” los elementos de Mg, Al y Fe.	105
Tabla 22. Composición elemental promedio de las concentraciones en % en peso que componen a los minerales de biotita de la muestra Oro 01. Nótese en “negritas” los elementos de Mg, Al y Fe.	106
Tabla 23. Composición elemental promedio de las concentraciones en % en peso que componen a los minerales de biotita de la muestra Roca 22J 1. Nótese en “negritas” los elementos de Mg, Al y Fe.	107
Tabla 24. Composición elemental promedio de las concentraciones en % en peso que componen a los minerales de biotita de la muestra LF 1. Nótese en “negritas” los elementos de Mg, Al y Fe.	108

Tabla 25. Composición elemental promedio de las concentraciones en % en peso que componen a los minerales de hornblenda de la muestra Conc 01. Nótese en “negritas” los elementos de Mg y Fe.	109
Tabla 26. Composición elemental promedio de las concentraciones en % en peso que componen a los minerales de hornblenda de la muestra BLC 12. Nótese en “negritas” los elementos de Mg, Al y Fe	109
Tabla 27. Resultados de los coeficientes de difusión para la muestra de biotita Sayu 01.	110
Tabla 28. Resultados de los parámetros de difusión para la muestra de biotita Sayu 01.	112
Tabla 29. Resultados de los coeficientes de difusión para la muestra de biotita Sayu 02.	113
Tabla 30. Resultados de los parámetros de difusión para la muestra de biotita Sayu 02.	115
Tabla 31. Resultados de los coeficientes de difusión para la muestra de biotita Conc 01.	116
Tabla 32. Resultados de los parámetros de difusión para la muestra de biotita Conc 01.	118
Tabla 33. Resultados de los coeficientes de difusión para la muestra de biotita Oro 01.	120
Tabla 34. Resultados de los parámetros de difusión para la muestra de biotita Oro 01.	123
Tabla 35. Resultados de los coeficientes de difusión para la muestra de biotita Roca 22J 1.	125
Tabla 36. Resultados de los parámetros de difusión para la muestra de biotita Roca 22J 1.	128
Tabla 37. Resultados de los coeficientes de difusión para la muestra de hornblenda Conc 01.	130
Tabla 38. Resultados de los coeficientes de difusión para la muestra de hornblenda Conc 01.	130

Tabla 39. Resultados de los parámetros de difusión para la muestra de hornblenda Conc 01.	132
Tabla 40. Resultados de los coeficientes de difusión para la muestra de biotita LF 1.	133
Tabla 41. Resultados de los parámetros de difusión para la muestra de biotita LF 1.	135
Tabla 42. Resultados de los coeficientes de difusión para la muestra de hornblenda BLC 12.	136
Tabla 43. Resultados de los parámetros de difusión para la muestra de hornblenda BLC 12.	138
Tabla 44. Temperaturas de cierre calculadas a una tasa de enfriamiento °C/Ma de 5°, 10° y 20° C, con la constante de tiempo de enfriamiento.	140

Capítulo 1. Introducción

El estudio de los parámetros de difusión de argón en minerales del grupo de los silicatos con contenido de potasio (e.g., biotita, hornblenda y K-feldespato), es un aspecto esencial en la geocronología y termocronología. La versión de calentamiento por etapas de $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de Berger *et al.* (1979) y Berger y York (1981), permite realizar una datación experimental y al mismo tiempo, un experimento de difusión. A partir de los experimentos de difusión de argón podemos obtener los coeficientes de difusión (D) y temperaturas de cierre (T_c) de los minerales analizados.

Tabla 1. Compendio de temperaturas de cierre (T_c) calculadas a partir de los parámetros de difusión de Ar en diferentes minerales a una tasa de enfriamiento de 5°C/Ma. Modificado de (Faure, 1986).

Mineral	^a T_c (°C)	Tamaño de grano (μm)	Referencia
Microclina	132 ± 13	125 a 250	Harrison <i>et al.</i> (1982)
Plagioclasa	176 ± 54 ^{b, c}	125 a 210	Berger y York (1981)
K-feldespato	230 ± 18 ^c	125 a 840	Berger y York (1981)
Biotita	373 ± 21 ^b	500 a 1410	Berger y York (1981)
Biotita	300 ± 25 ^d	150 a 200	Harrison <i>et al.</i> (1985)
Biotita	350 ± 19 ^{d, e}	150 a 200	Harrison <i>et al.</i> (1985)
Biotita	400 ± 28 ^{d, e, f}	80 a 230	Grove y Harrison (1996)
Hornblenda	490	80	Harrison (1981)
Hornblenda	685 ± 53 ^b	210 a 840	Harrison (1981)

^a Temperatura de cierre, ^b promedio de varios experimentos evaluados como valores “*fiabiles*” por los autores; ^c tasa de enfriamiento asumida a 0.5°C/Ma; ^d Reiners, *et al.*, 2005. ^e tasa de enfriamiento asumida a 10°C/Ma; ^f Biotita rica en Fe (Ann₇₁).

Si bien, la metodología de Berger y York (1981) se ha usado en el pasado, tradicionalmente se utilizan valores publicados para los coeficientes de difusión y temperaturas de cierre (e.g., Giletti, 1974; Harrison, 1985; Berger y York, 1981; Hames y Bowring, 1994; Grove y Harrison, 1996; Tabla 1).

Es posible que esta generalización no permita un entendimiento preciso de la historia de enfriamiento particular de cada roca, ya que la temperatura de cierre de cada mineral depende de su composición química (Harrison, 1985), del tamaño del cristal y la velocidad de enfriamiento (Berger y York, 1981).

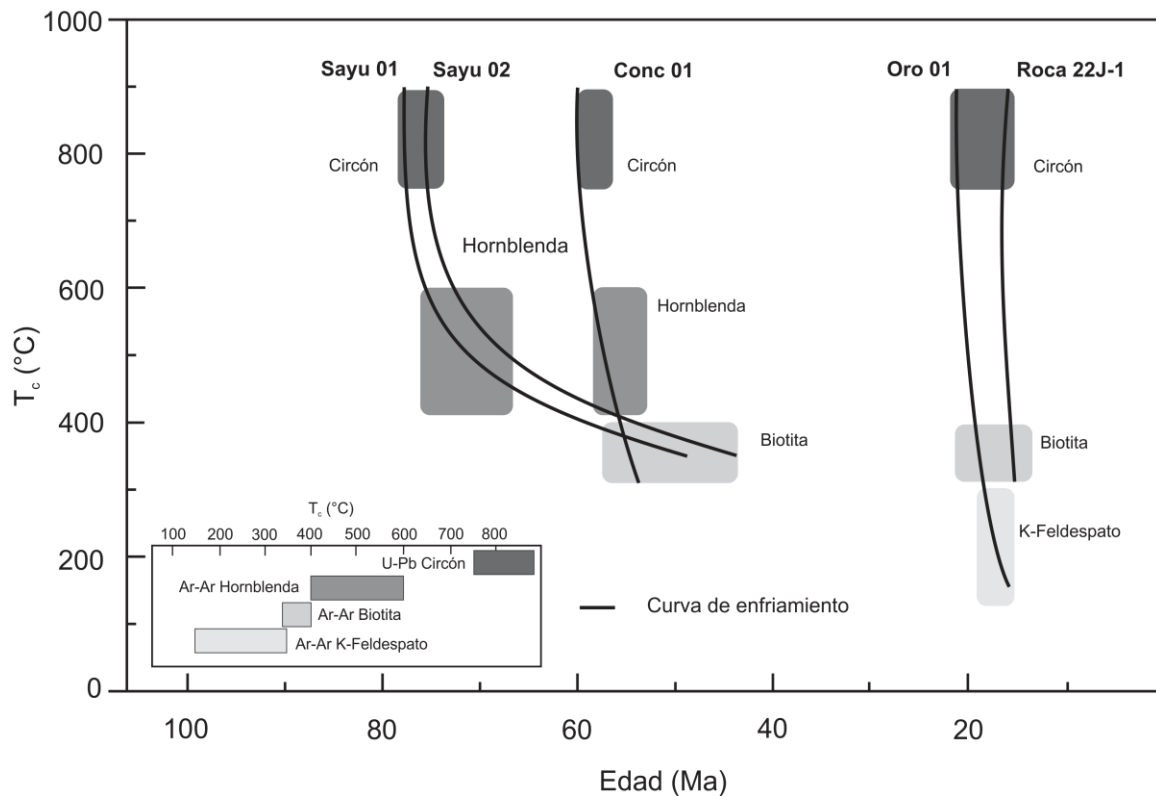


Figura 1. Curvas de enfriamiento geológicas para las rocas descritas por Duque-Trujillo *et al.* (2014). Las curvas son construidas a partir de las edades aparentes de los minerales versus sus temperaturas de cierre. Las edades obtenidas para el circón fueron a partir de U-Pb y las de biotita, hornblenda y K-feldespatos por el método de Ar-Ar. La línea negra continua representa la curva de enfriamiento y los recuadros en diferentes tonos de gris simbolizan los rangos de temperaturas de cierre publicadas en la literatura (Reiners *et al.*, 2005). En la simbología observamos el rango de temperaturas de cierre para cada mineral (Apéndice A.1). Para la roca Sayu 01 y Sayu 02 tenemos un enfriamiento rápido inicial y posteriormente el enfriamiento disminuye su velocidad a ~500°C. Para la roca Conc01 tenemos un enfriamiento muy rápido, donde la edad de U-Pb circón es similar a la edad de Ar-Ar Biotita. La roca Oro 01 y Roca 22J-1 de edades más jóvenes, donde la primera muestra un enfriamiento progresivo y rápido y para la segunda curva se observa que las edades de U-Pb y Ar-Ar coinciden.

El propósito de este trabajo fue implementar los experimentos de difusión en el Laboratorio de Geocronología del CICESE para obtener la temperatura de cierre de los minerales analizados. A partir del método de termocronometría de argón propuesto por Berger y York (1981) que asume una velocidad de enfriamiento y, utilizando las fórmulas de Dodson (1973), calcula los coeficientes de difusión para una geometría de cilindro infinito, su energía de activación (E_a) y temperatura de cierre para agregados minerales de biotita y hornblenda.

Los concentrados minerales usados en los experimentos de difusión de Ar se seleccionaron de rocas plutónicas descritas por Duque-Trujillo *et al.* (2014). Estas rocas tienen edades e historias de enfriamiento muy distintas (Figura 1). También se obtuvo agregado mineral de hornblenda de una roca filoniana y biotita de una roca volcánica. Esta diversidad entre tipo de roca e historias de enfriamiento nos permite observar el efecto que tienen sobre los parámetros de difusión y T_c .

Los rangos tan amplios que se manejan en la literatura para las temperaturas de cierre de cada mineral (Figura 1), posiblemente no permitan un entendimiento preciso de la historia geológica particular de cada roca. Los experimentos de difusión de Ar nos permitieron mejorar la estimación de las temperaturas de cierre para cada mineral y generar curvas de enfriamiento con mayor resolución. Adicionalmente, se sugirió la relación de composición química (Harrison, 1985), del tamaño del cristal y de su historia de enfriamiento con la T_c de cada mineral.

1.1 Objetivo

Realizar experimentos de difusión utilizando la técnica de calentamiento en etapas de muestras irradiadas para determinar los parámetros de difusión de ^{39}Ar en minerales de hornblenda y biotita en el laboratorio de Geocronología del Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE) usando el modelo propuesto por Berger y York (1981).

- Desarrollar un programa multiplataforma (tomando como base el código fuente del programa desarrollado por G.W. Berger en el Department of Physics de la University of Toronto) para el cálculo de coeficientes de difusión (D) y temperaturas de cierre (T_c) y obtener diagramas de Arrhenius para diferentes muestras de minerales de biotita y hornblenda, con el objetivo de documentar su patrón de difusión.

1.1.1 Hipótesis

La difusión de argón depende de la energía de activación y está controlada por la temperatura y tiempo. Existe una relación entre la temperatura de cierre de cada mineral y su composición química, tamaño del cristal e historia de enfriamiento.

Los *experimentos de difusión* permiten obtener valores de energía de activación y temperaturas de cierre de Ar más exactos que los valores publicados en la literatura para estos parámetros de difusión.

1.2 Antecedentes

Uno de los mecanismos más simples de transferencia de calor en sólidos se produce por difusión de la energía térmica por movimientos moleculares aleatorios, exactamente análogo al recorrido aleatorio descrito por la difusión molecular. Esta relación fue descrita por Adolf Fick (1855), quien proporcionó a la difusión una base teórica mediante la adaptación de la ley de Fourier de conducción de calor para flujo de masa (McDougall y Harrison, 1988). La primera Ley de Fick introduce el término de *coeficiente de difusión* D (m^2/s):

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

donde F es el flujo de difusión, de la cual la dimensión es la cantidad de sustancia por unidad de área por unidad de tiempo, por lo que se expresa en unidades de $\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$. F mide la cantidad de sustancia que va a fluir a través de unidad de superficie durante un intervalo de tiempo. D es el coeficiente de difusión o difusividad, su dimensión es área por unidad de tiempo por lo que las unidades típicas se expresan en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. C es la concentración, de la cual la dimensión es la cantidad de sustancia por unidad de volumen y sus unidades suelen expresarse en mol m^{-3} . x es la posición, cuya dimensión es longitud y se expresan en unidades de m. $\partial C/\partial x$ es el gradiente de concentración normal al plano. D también puede representar una característica de la facilidad de transferencia. El signo negativo indica que la transferencia neta de las moléculas tiene lugar en la dirección opuesta al gradiente de concentración.

Los estudios cuantitativos de termocronología y geocronología en sistemas petrológicos comenzaron con el trabajo de Dodson (1973), que introdujo formalmente el concepto de temperatura de cierre (T_c) de un sistema de enfriamiento geocronológico. El modelo de Dodson proporcionó una formulación matemática para el cálculo de la T_c sobre la base de la geometría y el tamaño de los granos minerales utilizados para la datación, la tasa de enfriamiento de la roca huésped y las propiedades cinéticas de difusión del sistema geocronológico en el mineral de interés (Ganguly y Tirone, 2009).

A partir de la publicación de Dodson, Albarede (1978) y más tarde Berger y York (1981), y Harrison (1981) aprovecharon el método de datación Ar-Ar para constreñir tasas de enfriamiento de las rocas en base a las temperaturas de cierre de los minerales versus su edad. Berger y York (1981) dieron el nombre de "*Termocronometría del Isótopo de Argón*" para este tipo de estudios.

El objetivo básico de los estudios de termocronometría de K-Ar de Berger y York (1981) consistían en determinar las edades para los diferentes minerales con contenido de potasio (e.g., hornblenda, biotita y feldespatos potásicos) de una roca, y a su vez calcular la temperatura de cierre para cada mineral. En el caso ideal, esta información puede combinarse para construir una curva de enfriamiento de la roca y, por lo tanto, su historia térmica. El método parte de suponer que el argón es, de hecho, transportado por difusión y no se libera durante la pérdida de agua, las transformaciones de fase, o la fusión del mineral (Faure, 1986).

Para confirmar que el argón es liberado por difusión, Harrison (1981) calentó hornblendas en condiciones hidrotermales por periodos largos de tiempo a diferentes temperaturas y calculó los coeficientes de difusión para Ar de la fracción radiogénica del ^{40}Ar liberado como una función de la temperatura usando la fórmula derivada por Fechtig y Kalbitzer (1966).

Algunos autores argumentan que los experimentos hidrotermales son requeridos para el estudio de la retención del ^{40}Ar radiogénico en biotitas, ya que las biotitas se tienden a descomponer cuando son calentadas en condiciones ambiente o al vacío (e.g., Brandt *et al.*, 1967; Vedder y Wilkins, 1969; Norwood, 1974; Gilletti, 1974; Melenevskiy *et al.*, 1978; Sanz *et al.*, 1983; Harrison *et al.*, 1985; Hess *et al.*, 1987; Onstott *et al.*, 1991; Grove y Harrison, 1996; Harrison y Zeitler, 2005; Harrison *et al.*, 2005).

Los resultados obtenidos por Giletti (1974) de los estudios de laboratorio de difusión de $^{40}\text{Ar}^*$ para un mineral de flogopita (Ann₄) bajo condiciones hidrotermales en un rango de temperaturas de 600-900°C, reporta $E_a = 57.9 \pm 2.6$ kcal/mol y $D_0 = 0.75^{+1.7}_{-0.52}$ cm²/s. Usando un método experimental similar, Harrison *et al.* (1985) calculó para la biotita Cooma (Ann₅₆) en un rango de temperatura de 600-750°C, $E_a = 47.0 \pm 2.1$ kcal/mol y $D_0 = 0.077^{+0.21}_{-0.06}$ cm²/s (Harrison y Zeitler, 2005).

Posteriormente Grove y Harrison (1996) analizaron la biotita Cooma de nueva cuenta y obtuvieron $E_a = 45.0 \pm 3$ kcal/mol y $D_0 = 0.015^{+0.022}_{-0.005}$ cm²/s y $E_a = 47.1 \pm 1.5$ kcal/mol y $D_0 = 0.075^{+0.049}_{-0.021}$ cm²/s. En el mismo estudio también analizaron una biotita rica en hierro (Ann₇₁) la cual entregó valores de $E_a = 50.5 \pm 2.2$ kcal/mol y $D_0 = 0.40^{+0.96}_{-0.28}$ cm²/s. Berger y York (1981) a partir de experimentos al vacío calcularon para minerales de biotita valores de $E_a = 37 \pm 4$ kcal/mol y $D_0/a = 24^{+105}_{-20}$ cm²/s, hasta $E_a = 63 \pm 3$ kcal/mol y $D_0/a = 0.27^{+0.58}_{-0.19}$ cm²/s para un rango de temperatura de 990-1160 °C.

Harrison (1981) analizó minerales de hornblenda en rangos de temperatura de 750-900°C, reportando $E_a = 66 \pm 4$ kcal/mol y $D_0 = 0.06^{+0.4}_{-0.01}$ cm²/s. Para parámetros de difusión calculó a una tasa de enfriamiento de 5° C/Ma una temperatura de cierre de 490°C. Berger y York (1981) para una hornblenda de características similares a las analizadas por Harrison (1981), obtuvieron a una tasa de enfriamiento de 5° C/Ma una temperatura de cierre de 472 ± 45 °C y $D_0/a = 0.19^{+1.3}_{-0.16}$ cm²/s. Fortier y Gilletti (1989) generaron un modelo empírico para la predicción de coeficientes de difusión en minerales de silicato, el cual fue usado por Grove (1993) identificando el efecto composicional en la difusión de argón en la serie de la flogopita-biotita.

El enfoque de los estudios de difusión de argón en biotitas y hornblendas sobre los efectos térmicos en intrusiones, terrenos metamórficos y de levantamientos tectónicos (e.g., Hurley *et al.*, 1962; Hart, 1964; Westcott, 1966; Hanson y Gast, 1967; Berger, 1975; Berger y York, 1981; López Martínez *et al.*, 1984), se adoptó rápidamente como una eficaz herramienta para constreñir historias de enfriamiento, proporcionando las bases para el desarrollo de modelos sofisticados de termocronología en función de la presión, temperatura y tiempo (e.g., Foster, 1983; Lister, 1996; Müller, 2003; Daoudene *et al.*, 2011).

1.3 Fundamentos teóricos

En el apéndice A.2, se hace una breve descripción del método $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$. Para una descripción más detallada se recomienda consultar, Dalrymple y Lanphere (1969), York y Farquhar (1972), Faure (1986), McDougall y Harrison (1988), Dickin (1995), Kelly, (2002), Rasskazov *et al.*, (2010) y Braun *et al.*, (2012).

1.3.1 Técnica de Calentamiento por Etapas $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

En esta técnica, la muestra es calentada en una serie de etapas (ingl., *$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Step-heating*), en cada etapa el argón es liberado incrementando la temperatura de extracción de argón a una temperatura fija para cada etapa, hasta llegar a la fusión total de la muestra. El gas liberado en cada etapa se analiza para obtener la relación $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, determinada a partir de las composiciones isotópicas de argón determinadas mediante espectrometría de masas. Para cada incremento de temperatura se obtiene una edad.

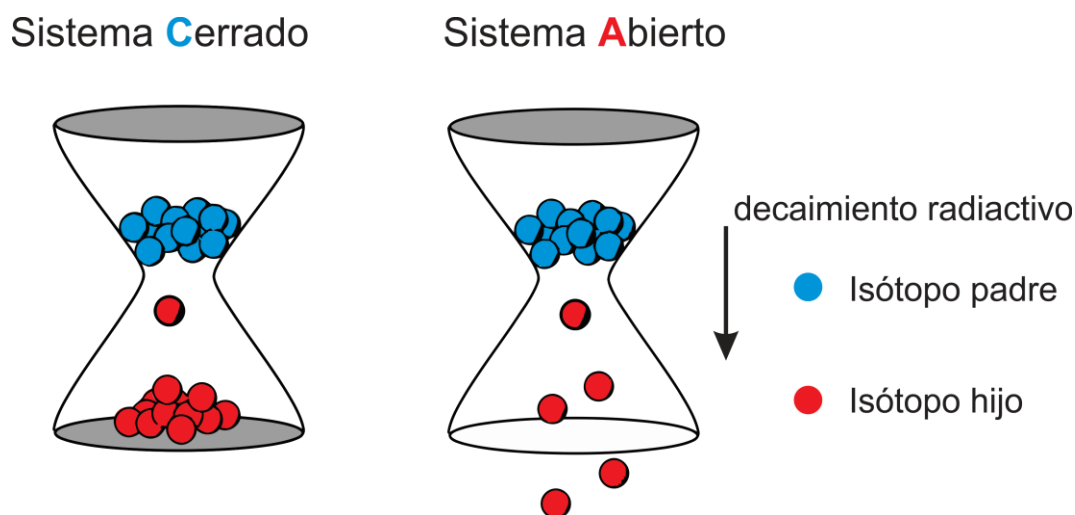


Figura 2. Analogía de reloj de arena del comportamiento de un sistema abierto y cerrado. En un sistema cerrado (a la izquierda), el producto hijo acumulado por la desintegración nuclear de un isótopo padre está completamente retenido dentro de la estructura de un mineral; y una edad isotópica se acumula linealmente con el tiempo. En un sistema abierto, el producto hijo es removido inmediatamente después de su producción y no se acumula dentro del sistema. Modificado de Braun *et al.* (2012).

El espectro de edad es construido al graficar la edad calculada a partir de la relación $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en el eje de las ordenadas y en el eje de las abscisas la fracción de ^{39}Ar liberado en cada etapa (Figura 3).

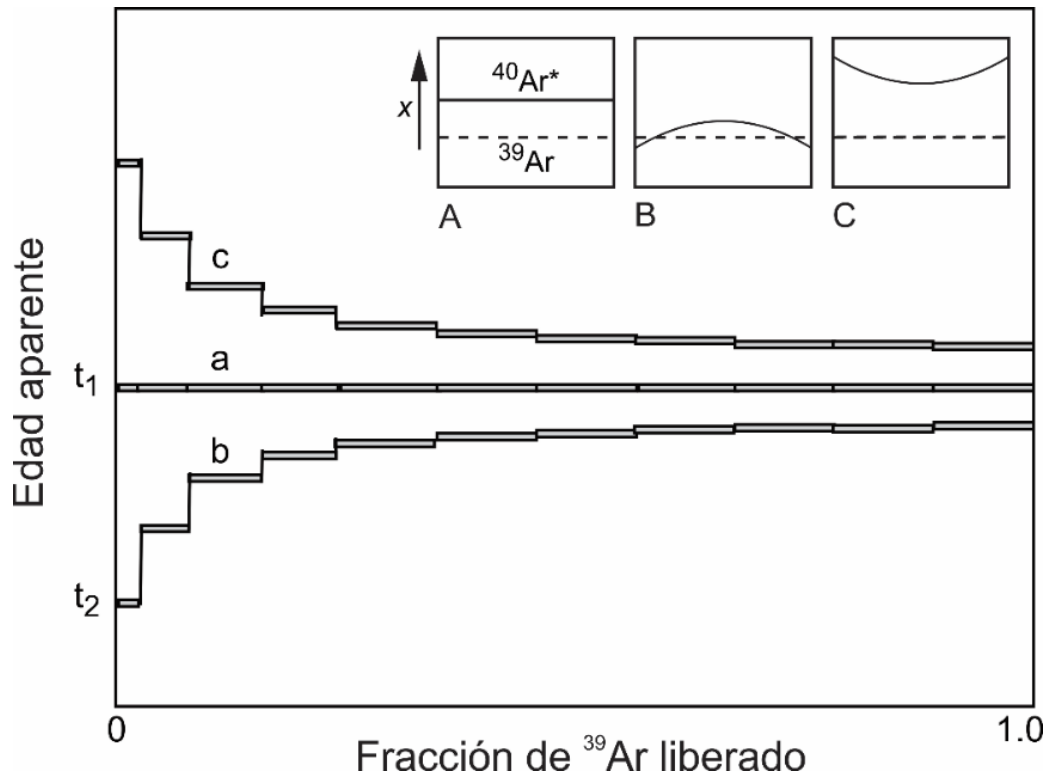


Figura 3. Espectro de edad $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ obtenido por experimentos de calentamiento en etapas. Se muestran los tres principales tipos de espectro de edad que se pueden obtener: (a) caso ideal que todo el argón forma una meseta (“plateau”) indicando un sistema cerrado y un enfriamiento rápido en el tiempo t_1 ; (b) espectro de edad con patrón creciente que indica pérdida de argón y/o bien el reseteo parcial en el tiempo t_2 o enfriamiento lento del t_1 a t_2 ; (c) absorción o ganancia de argón (“exceso”) que causa el decremento progresivo de las edades aparentes. A, B y C muestran la distribución esquemática de $^{40}\text{Ar}^*$ y ^{39}Ar en la muestra para estos tres casos (a, b y c respectivamente). Modificado de Braun *et al.* (2012).

En el caso ideal cuando el geocronómetro K-Ar no ha sido perturbado desde su formación, las edades obtenidas utilizando la técnica de calentamiento en etapas son iguales es decir se obtiene un espectro de edad plano para el 100% del ^{39}Ar liberado (Figura 3a) denominado meseta o “plateau”.

En caso contrario la forma del espectro de edad indica perturbación del geocronómetro K-Ar y su forma puede sugerir pérdida de argón (Figura 3b) o ganancia de argón (Figura 3c). Las mesetas (segmentos del espectro de edad que rinden edades iguales dentro de 1σ de incertidumbre) se han tomado como indicadores de edades de enfriamiento; es decir, la edad a la cual la estructura cristalina de un mineral pasa a ser un *sistema cerrado* (i.e., el único cambio en la concentración de isótopos padre e hijo obedezca a la desintegración radiactiva; Figura 2) por el enfriamiento de la roca (Dallmeyer, 1978; Berger y York, 1981; López Martínez, 1989).

1.3.2 Experimentos de difusión

Los procesos fundamentales de la termocronología son la acumulación de isótopos radiogénicos (isótopos producto de la desintegración radiactiva del isótopo padre) y su posterior difusión a través y fuera de la estructura cristalina del mineral. La relación de isótopos radiogénicos a isótopo padre (i.e., determina la edad termocronológica de una muestra) resulta de la interacción entre estos dos procesos. Como las tasas de difusión son exponencialmente dependientes de la temperatura, existe una relación altamente no lineal entre la historia térmica que ha experimentado una muestra y su edad termocronológica (Braun *et al.*, 2012).

Más detalles con referencia al presente tópico relacionado con el proceso de difusión y termocronometría puede ser consultada en Dalrymple y Lanphere (1969), Marrero y Mason (1972), Dodson (1973), Berger y York (1981), Foster (1983), York (1984), Faure (1986), McDougall y Harrison (1988), Fortier y Giletti (1989), Putnis (1992), Barady (1995), Kelly, (2002), Cemič (2005), Harrison y Zeitler (2005), Allègre (2008), Ganguly y Tirone (2009), Rasskazov *et al.*, (2010) y Braun *et al.* (2012).

1.3.2.1 Teoría de la difusión

La difusión es un proceso mediante el cual el material se transfiere de un lugar a otro por el movimiento molecular aleatorio. Debido a que el Ar siendo un gas noble que no forma enlaces químicos se puede suponer que los átomos se mueven de manera aleatoria, el material difusor se traslada gradualmente de las zonas de mayor concentración a áreas de menor concentración. En un tiempo dado más átomos pasaran de un volumen de alta concentración a uno de menor concentración y viceversa. De este modo, la difusión tiende a eliminar la diferencia de concentraciones. (Dalrymple y Lanphere, 1969). La ecuación que describe el cambio de concentración con el tiempo es la segunda ley de Fick. Se trata de una ecuación diferencial parcial que en una dimensión se escribe:

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

donde C que es la concentración en mol/m³, t es tiempo en segundos, D es el coeficiente de difusión en m²/s y x es la posición en m. En dos o más dimensiones debemos usar el Laplaciano $\Delta = \nabla^2$, que generaliza la segunda derivada, obteniéndose la ecuación:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C \quad (3)$$

La cual se refiere a los cambios del gradiente de concentración con el tiempo (Brady, 1995). Claramente, el coeficiente de difusión, D , combina dos elementos de la difusión térmica: la conductividad (permeabilidad molecular) y el calor específico correspondiente a la solubilidad del difusor. Las soluciones analíticas de la Ecuación (3), pueden ser obtenidas a partir de un número de condiciones iniciales y de frontera que cubre la mayor parte de la distribución de concentraciones (C) y geometrías de interés geológico (losa, cilindro infinito y esfera).

Las expresiones derivadas para la distribución de concentración (C) de una sustancia difusora para las geometrías de losa, cilindro infinito y esfera se plantean en términos de la fracción liberada, ya que generalmente no tenemos una imagen directa de la distribución del argón en el mineral de interés, por lo que requerimos una solución para la fracción (f) de argón que se ha liberado del mineral en un tiempo (t) dado. Esta fracción representa la aproximación de una pérdida de cero $f=0$ en el tiempo $t=0$ al equilibrio total en un $t=\infty$. Para obtener las expresiones para la fracción liberada en estas tres geometrías (Tabla 2), evaluamos la concentración de partida, substraemos la cantidad restante en el tiempo t (que se describe mediante la integración de la distribución de concentración entre $r=0$ a $r=a$ al t), y dividiendo por la cantidad original presente, C_1 (McDougall y Harrison, 1988).

A partir de las cuales se calcula la evolución del sistema radiactivo en una geometría de forma y tamaño dado (se asigna de acuerdo a la estructura cristalina del mineral a estudiar) por la superposición de difusión en la desintegración radiactiva (Lister y Baldwin, 1995; Allègre, 2008).

Tabla 2. Expresiones para la fracción liberada a partir de las tres soluciones geométricas aproximadas de la ecuación de difusión para la esfera, cilindro infinito y losa. Modificado de McDougall y Harrison (1988).

<i>Geometría</i>	<i>Ecuación</i>	<i>Validez</i>
Esfera (radio a) ^a	$f \cong \left(\frac{6}{\pi^{3/2}}\right) \left(\frac{\pi^2 Dt}{a^2}\right)^{1/2} - \left(\frac{3}{\pi^2}\right) \left(\frac{\pi^2 Dt}{a^2}\right)$	$0 \leq f \leq 0.85$
Cilindro infinito (radio a) ^{a,b}	$f \cong \left(\frac{4}{\sqrt{\pi}}\right) \left(\frac{Dt}{a^2}\right)^{1/2} - \left(\frac{Dt}{a^2}\right)$	$0 \leq f \leq 0.60$
Losa (mitad del ancho de l) ^a	$f \cong \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) \left(\frac{Dt}{l^2}\right)^{1/2}$	$0 \leq f \leq 0.60$

Nota: f —fracción liberada ^a Geometrías de los dominios de difusión consideradas en el programa *Dodson*. ^b Geometría del dominio de difusión usado para el cálculo de los D de los experimentos realizados en este trabajo. D (coeficientes de difusión).

En base a Dodson (1973), el cual asume que la pérdida de argón en todos los dominios son procesos de difusión activados térmicamente siguiendo un mecanismo de segundo orden que obedece a la relación de Arrhenius:

$$D = D_0 e^{\left[\frac{-E_a}{RT}\right]} \quad (4)$$

donde D (cm^2/s) es el coeficiente de difusión, D_0 (cm^2/s) es el factor de frecuencia (i.e., constante teórica de difusión a temperatura infinita dependiente de la conducción de cada mineral), E_a es la energía de activación (kcal/mol), R es la constante de los gases ($\text{cal/K} \cdot \text{mol}$) y T es la temperatura absoluta (K). La velocidad de difusión está dada por D/a^2 , donde a es la medida de longitud o radio.

La Ecuación (4) se transforma en la ecuación de una línea recta al usar logaritmo natural en ambos lados:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

Por lo tanto, los valores numéricos de los coeficientes de difusión son calculados a partir de los volúmenes relativos de argón liberado durante los experimentos de calentamiento por pasos, que generan una serie de puntos que definen una línea recta en coordenadas de $\ln D$ versus $1000/T$, conocidos como diagramas de Arrhenius (Figura 4). La energía de activación está dada por $E_a/1000 R$, que está determinada por la pendiente de la recta y el factor de frecuencia D_0 es dado por la intercepción con el eje de las ordenadas.

La energía de activación E_a es la energía requerida para desalojar y transferir un átomo de argón de un sitio estable a otro dentro de la estructura mineral. Si todos estos sitios son idénticos, la totalidad de difusión tendrá lugar en una sola energía de activación, que es independiente de la temperatura y el coeficiente de difusión. Debido a que la Ecuación (4) es exponencial, la difusión a cualquier energía de activación resulta en una línea recta en un diagrama de Arrhenius (Figura 4a).

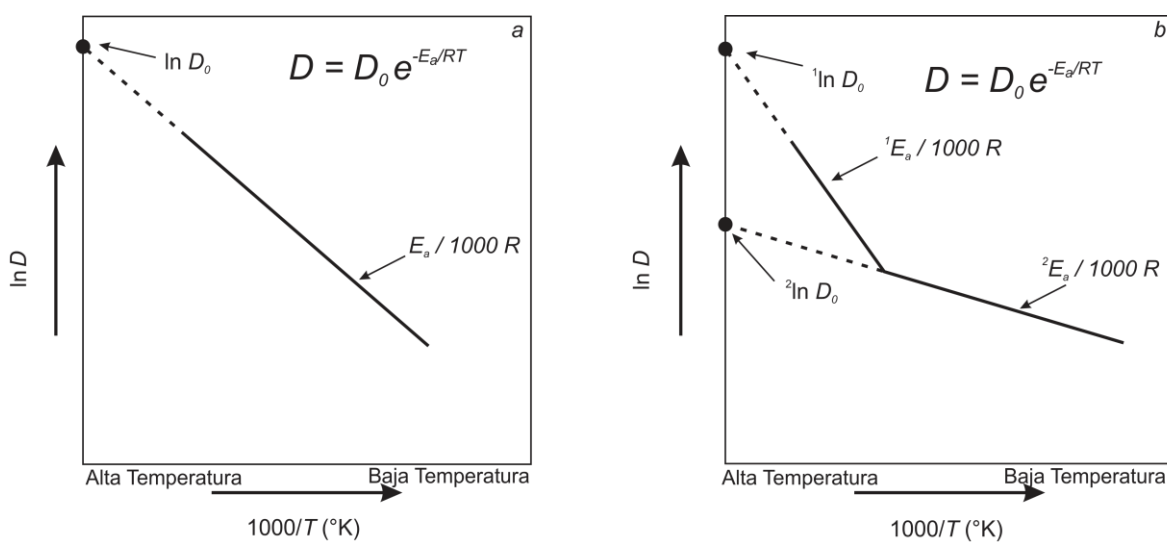


Figura 4. Diagramas de Arrhenius: (a) recta en un caso ideal de difusión para minerales en que la difusión ocurre a una sola energía de activación E_a obtenida a partir de la pendiente de la recta y graficadas en relación a $\ln D$ versus $1000/T$ donde $\ln D_0$ representa el factor de frecuencia dado por la intercepción con el eje de las ordenadas; (b) ejemplifica dos rectas de difusión graficadas en relación $\ln D/a^2$ versus $1000/T$, ya que la dimensión de difusión se desconoce (caso particular del presente estudio) y minerales cuya difusión ocurre a dos diferentes energías de activación 1E_a y 2E_a , donde 1E_a es más grande que 2E_a , ilustrado por un cambio en su pendiente.). Modificado de Dalrymple y Lanphere (1969).

Si la difusión de argón se da a diferentes energías de activación que dependen de un rango de temperaturas (Figura 4b), estos cambios en la energía de activación usualmente se atribuyen a cambios en la estructura mineral, alteración en el mineral o defectos que afecta la facilidad con la que el argón migra.

Existen cuatro posibles esquemas de transferencia de átomos de argón que se presenta dentro de la estructura mineral (Figura 5). El primer mecanismo ilustra un intercambio simple de átomos adyacentes en una estructura perfecta (Figura 5a). Una variante es el intercambio en anillo, en el cual un grupo de átomos se mueven simultáneamente en el sentido de las manecillas del reloj en el sitio vacante dejado por su vecino al avanzar (Figura 5b). Los mecanismos de difusión c, d y e, de la Figura 5, involucran la existencia de defectos o imperfecciones en la estructura cristalina del mineral (ingl., *point defects*).

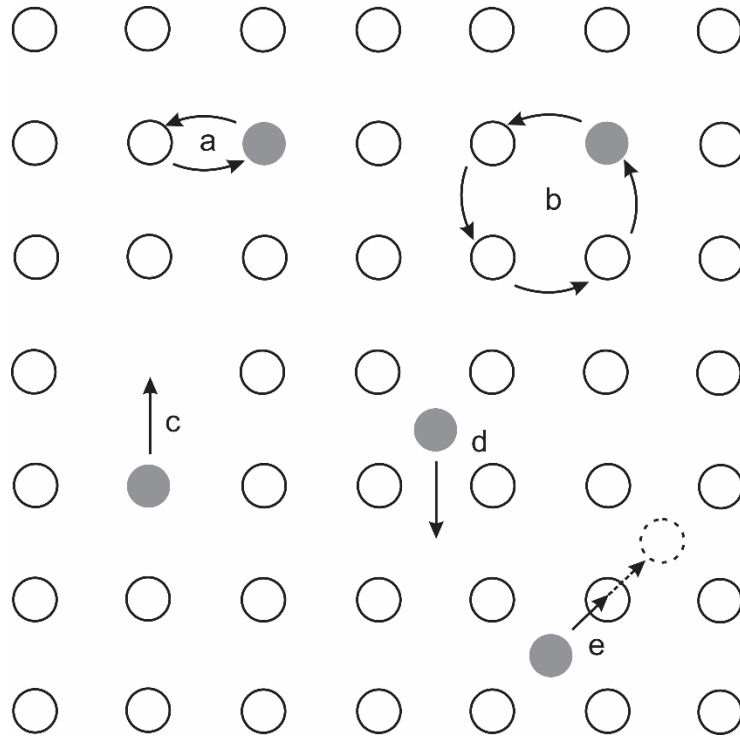


Figura 5. Mecanismos de difusión: (a) y (b) son mecanismos de intercambio sin involucrar vacíos; (c) mecanismo de migración de vacío; (d) y (e) son mecanismos intersticiales de migración (difusión rápida de átomos de hierro). Modificado de Putnis (1992).

1.3.2.2 Modelo de Dodson

Para una roca ígnea intrusiva, la cual tiene un enfriamiento considerablemente más lento que una roca extrusiva, la edad determinada por el método Ar-Ar representa un periodo que está entre el tiempo de la cristalización y el tiempo cuando la roca alcanza una temperatura suficientemente baja para evitar cualquier pérdida significativa de argón por difusión (Figura 6).

Idealmente, la edad de un mineral o roca calculada a partir de los isótopos radiogénicos y radiactivos corresponde a un punto en el tiempo en el que la roca o mineral se comportan como sistema cerrado, es decir ambos isótopos permanecen fijos.

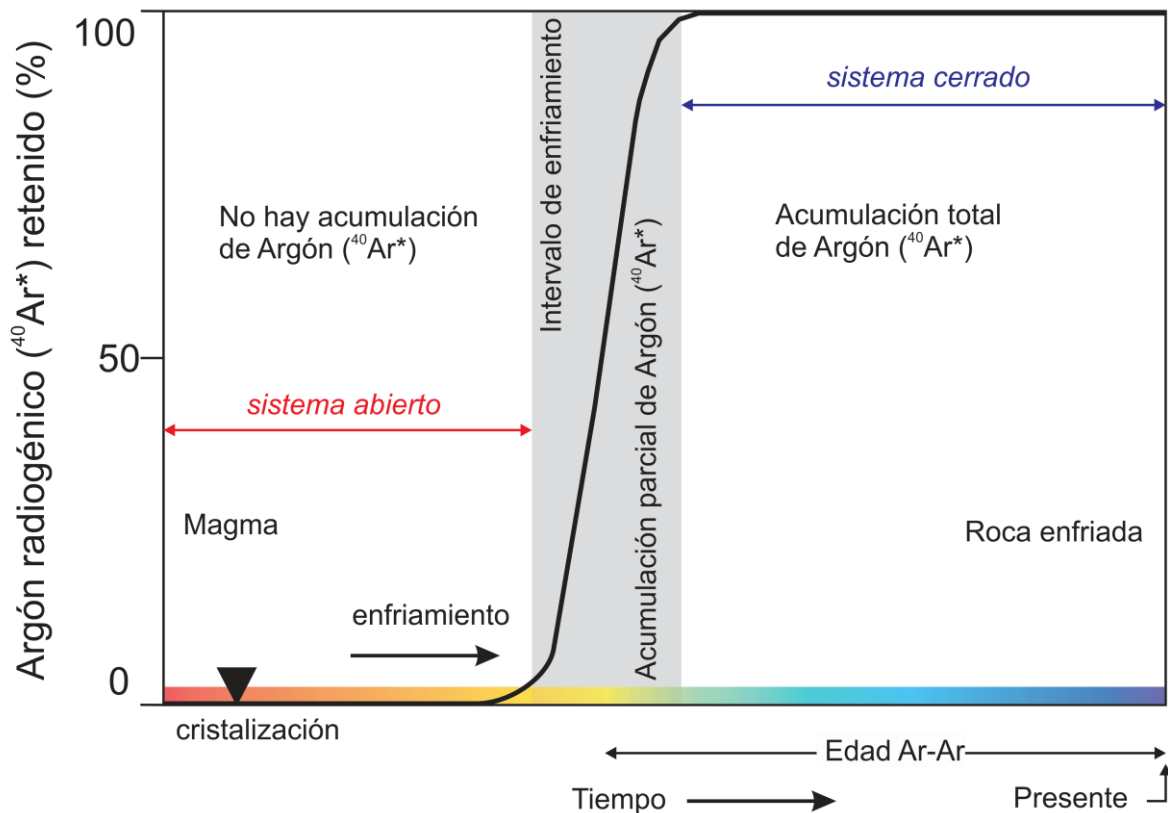


Figura 6. Acumulación de argón en función de la velocidad de enfriamiento de un magma desde la cristalización al presente. El cambio de sistema abierto a sistema cerrado ocurre cuando el argón empieza a acumularse en la roca o mineral debido a que este alcanza su temperatura de cierre, momento definido como el inicio del geocronómetro K-Ar. Modificado de Dalrymple y Lanphere (1969).

Este caso es bien aproximado en rocas volcánicas que se enfrían rápidamente, por lo cual la roca alcanza el estado de sistema cerrado en un breve lapso del tiempo geológico. Este proceso es diferente para rocas intrusivas que se forman y enfrían lentamente desde altas temperaturas a las que el isótopo radiogénico (e.g., argón) sale de la estructura cristalina del mineral tan rápido como se forma. A bajas temperaturas, la difusión es tan lenta que la acumulación de isótopos radiogénicos puede ser pensado como completa en materiales bien cristalizados. Entre estos dos estados hay una transición continua en que la acumulación eventual equilibra la pérdida y entonces lo excede (McDougall y Harrison, 1988).

La Figura 7 muestra cómo una edad calculada en esta situación se refiere al intervalo de transición donde la edad aparente es la extrapolación de la parte acumulada total de la curva en el eje del tiempo, en un intervalo limitado de temperatura la historia de enfriamiento de un sistema geocronológico convenientemente puede ser aproximado por un aumento lineal $1/T$.

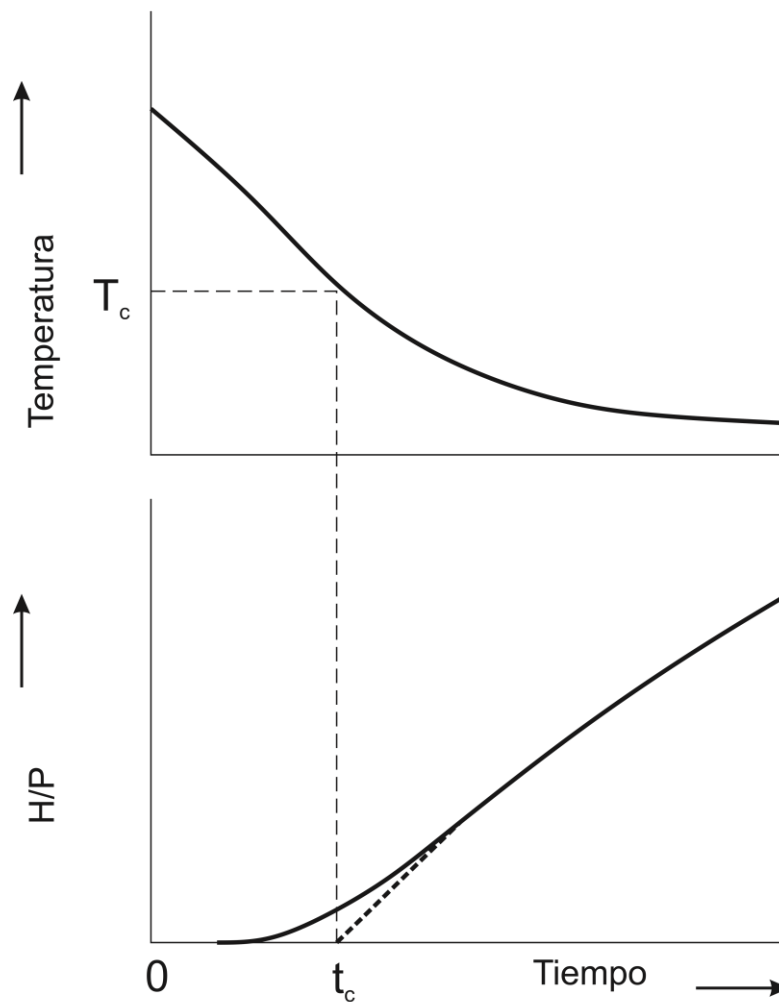


Figura 7. Representación esquemática del modelo de cierre, donde T_c es la temperatura de cierre y t_c es la edad del mineral. Durante un enfriamiento lento desde una temperatura alta, la relación hijo a padre (H/P) pasa de estar en un estado completamente abierto (i.e., $H/P=0$) a través de la zona de acumulación parcial, que se muestra por la inflexión de la curva en el diagrama inferior, hasta que la temperatura es suficientemente baja para que la pérdida de difusión cese y la relación H/P se incremente por el decaimiento radiactivo del isótopo padre con el tiempo. Modificado de Dodson (1973).

Dodson (1973) introdujo la noción de *temperatura de cierre*, T_c , como la temperatura de un sistema termocronológico en el momento correspondiente a su edad aparente y demostró que, para un conjunto dado de parámetros de difusión, D_0/a^2 y E_a , la temperatura de cierre depende de la velocidad de enfriamiento. A pesar del hecho de que la T_c no se produce en este momento, la acumulación previa y la subsecuente pérdida de equilibrio da a esta definición una importancia térmica. El valor de T_c dependerá de la historia de enfriamiento exacta de un sistema en particular, pero debe ser independiente de la temperatura de inicio si ésta es suficientemente alta.

Dodson (1973), proporcionó un importante avance con la cuantificación de las temperaturas de cierre. Al hacer una suposición simplificadora, mostró que la temperatura de cierre de un mineral puede ser descrita por la ecuación:

$$\frac{E_a}{RT_c} = \ln \left[\frac{A RT_c^2 \frac{D_0}{a^2}}{E \frac{dT}{dt}} \right] \quad (6)$$

donde E_a es la energía de activación y D_0 el factor de frecuencia para la difusión de argón, T_c es la temperatura de cierre, R es la constante de los gases, a es radio efectivo de grano para la difusión de argón, dT/dt es la tasa de enfriamiento al cierre y A es una constante numérica que depende del modelo geométrico de difusión y de la constante de decaimiento del isótopo padre. Los valores para A son 55 para la geometría esférica o igual difusión en las tres dimensiones, 27 para geometría cilíndrica o difusión predominantemente en sólo dos dimensiones y 8.7 para geometría de losa o una difusión unidimensional dominante.

1.4 Criterios Experimentales

Los experimentos de difusión son una herramienta que nos permiten simular de forma inversa la historia de enfriamiento de una muestra mineral de una roca al calentar la muestra a temperaturas altas en tiempos cortos, pasando de un sistema cerrado a uno abierto para cuantificar los episodios de liberación de argón lo que nos permite calcular sus parámetros de difusión y su temperatura de cierre T_c .

De forma inversa a los modelos teóricos, en los experimentos de difusión partimos de conocer para cada muestra la cantidad de argón liberado a diferentes temperaturas controladas, lo cual nos provee de los datos necesarios para calcular los coeficientes de difusión. En la Figura 8 se representan curvas teóricas construidas a partir de la compilación de datos de energía de activación obtenidos de experimentos para el feldespató potásico-sanidina. En la gráfica se muestra el porcentaje de pérdida de argón manteniendo una temperatura por un periodo de tiempo dado. En la gráfica se contrasta el comportamiento de minerales con diferentes parámetros de energía de activación sujetos a las mismas condiciones de periodo de calentamiento y temperatura.

Los criterios considerados en este estudio para el desarrollo de los experimentos de difusión se basan en los usados por Berger y York (1981). Los criterios principales son:

- a. La escala de duración de la difusión eficaz debe ser conocida o ser derivable a partir del experimento.
- b. La forma de las partículas en el agregado mineral debe ajustarse a una solución de la ecuación de difusión (Ecuación 3).
- c. El agregado mineral debe contener de manera efectiva un solo tamaño de grano.

- d. Solo una fase mineral debe estar presente.
- e. La distribución inicial de argón debe ser uniforme o conocido.
- f. El calentamiento debe ser isotérmico.
- g. Tener un control sobre el tiempo de calentamiento de cada etapa.

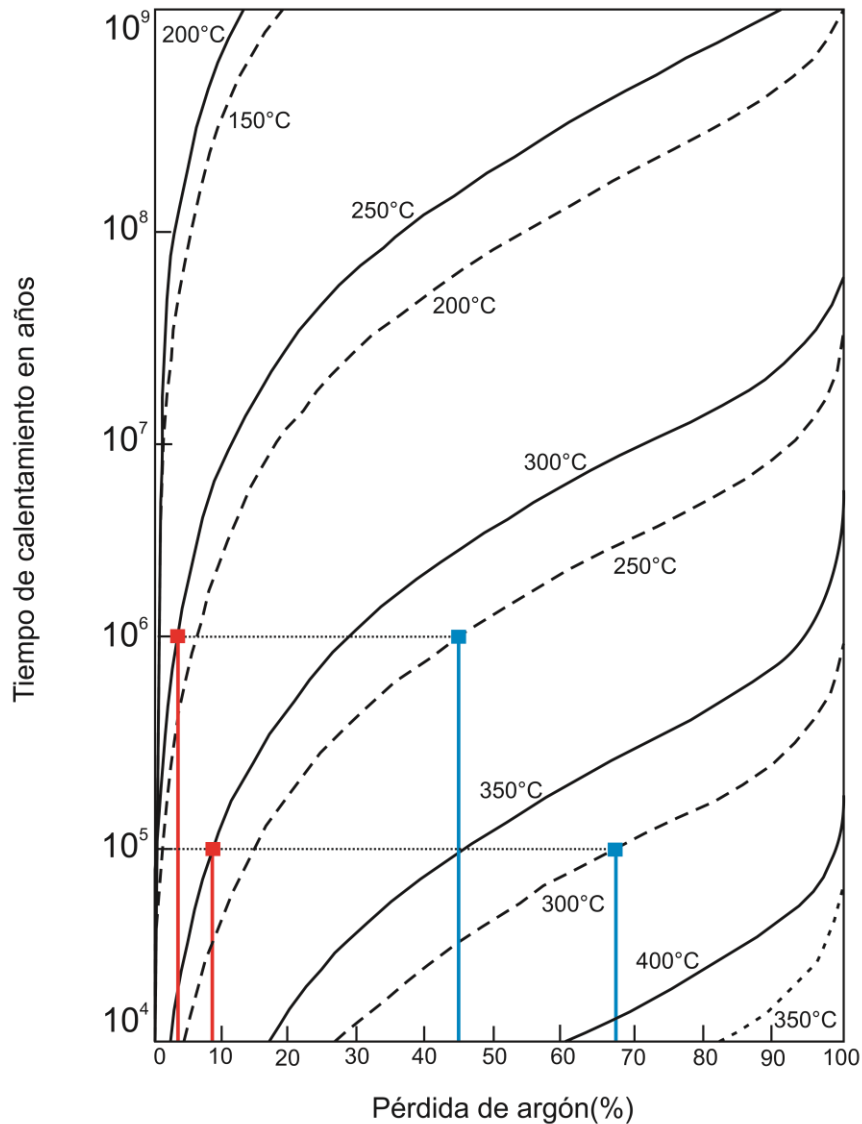


Figura 8. Pérdida de argón en función del tiempo y la temperatura para minerales con diferente energía de activación y coeficientes de difusión. Caso a) $(D/a^2)_{20^\circ\text{C}} = 3 \times 10^{-33}/\text{seg}$ y $E = 48 \text{ kcal/mol}$ líneas sólidas; b) $(D/a^2)_{20^\circ\text{C}} = 2 \times 10^{-28}/\text{seg}$ y $E = 40 \text{ kcal/mol}$ líneas punteadas. Con las líneas rojas se resalta el comportamiento del caso a) por un calentamiento a 250 y 300°C que ocasiona pérdida de argón de 4% y 9% respectivamente. Con las líneas azules se resalta que bajo las mismas condiciones en el caso b) se ocasionaría una pérdida del 45% y 68%. Modificado de Dalrymple y Lanphere (1969).

La correcta elección de los modelos de difusión se basa en las propiedades físicas y cristalografía de cada mineral. Para un mineral de hornblenda donde su clivaje en una sección transversal rectangular y relación de aspecto sea cinco a uno, puede ser modelado usando el cilindro infinito siempre que el radio de la partícula defina el radio de difusión efectiva (i.e., la dimensión del grano que controla la pérdida de argón a partir del volumen).

Para la biotita la difusión de argón es mucho más rápida paralelo a su clivaje que perpendicular a este, entonces el modelo de cilindro infinito es el apropiado a pesar de que la estructura de la mica es en láminas delgadas con exfoliación (McDougall y Harrison, 1999). Los cristales de biotita al tener un clivaje perfecto en el plano (001), esto implica que al usar el modelo de losa tendremos una difusión perpendicular al plano base y el tamaño del dominio de difusión puede estar limitado por el espaciamiento del clivaje. A diferencia del modelo de cilindro infinito, que implica una difusión paralela al plano (001) y un radio de difusión efectivo más grande (Lister y Baldwin, 1995).

El termino *biotita* conforme a la Asociación Mineralógica Internacional (por sus siglas en inglés IMA), se considera en este estudio como nombre de grupo para los minerales annita, siderofilita, eastonita, y flogopita, donde la annita es la variedad más rica en hierro y la flogopita más rica en magnesio. Siendo la biotita la solución sólida entre la serie de annita y flogopita.

Harrison *et al.* (1985) se refiere al término biotita a aquellas micas *trioctaédricas* ricas en hierro, que se diferencia de forma arbitraria de la flogopita por su relación de Mg: Fe < 2:1. Bailey (1984), estima valores para los minerales de la serie de la biotita en base al contenido de annita en porcentaje. El porcentaje de annita indica la cantidad de fierro en la mica, por lo que a mayor porcentaje de annita mayor será el contenido de fierro y a menor porcentaje de annita mayor será el contenido en magnesio (la notación en la literatura es Ann_x, donde le subíndice marca la cantidad en porcentaje de annita).

1.5 Termocronometría

Mediante el uso de la termocronometría, podemos reconstruir la historia térmica de las rocas dentro de un marco de tiempo absoluto que se determina por la datación de rocas y minerales (Ganguly et al., 2009).

El trabajo de Berger y York (1979), aplica el concepto de termocronometría, haciendo uso de la ecuación de Dodson (1973) para temperatura de cierre isotópica (Ecuación 6), que permite calcular simultáneamente para un mineral, tanto en el momento en que el mineral se convirtió en un sistema cerrado para la difusión de argón y la temperatura a la que se produjo este cese de la difusión.

Al realizar análisis de este tipo para diferentes tipos de minerales del mismo cuerpo de roca (e.g., roca ígnea intrusiva con un enfriamiento muy lento), se pueden obtener una serie de edades y sus temperaturas correspondientes. Cuando estos datos se trazan en un gráfico de temperatura versus tiempo, es posible trazar una curva de enfriamiento a través de los puntos obtenidos experimentalmente. Derivado de este método, Berger y York (1981) generan la primera curva de historia térmica o de enfriamiento para la provincia estructural de Grenville (Canadá).

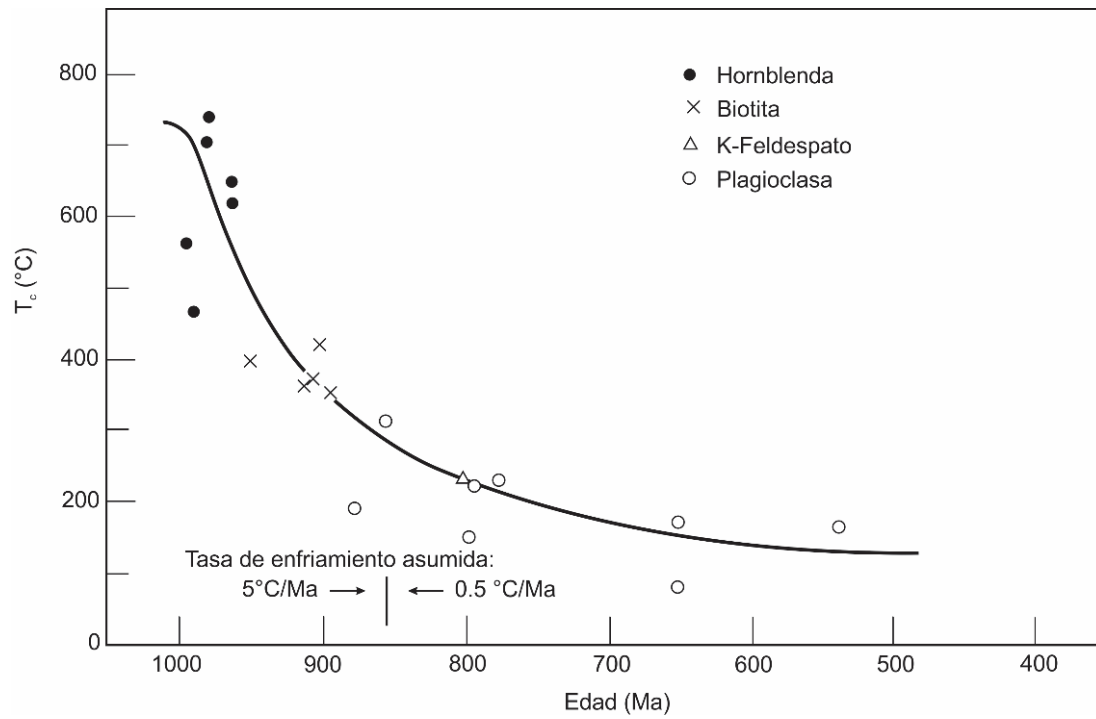


Figura 9. Curva de enfriamiento para la provincia estructural de Grenville, Haliburton Highlands en Ontario, derivada a partir de la determinación de la edad y la temperatura de cierre durante los experimentos de calentamiento por etapas de minerales por datación del método de $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$. Tomado de Berger y York, (1981).

Capítulo 2. Procedimientos experimentales

2.1 Selección y localización de las muestras

En este estudio se seleccionaron siete muestras con diferente petrogénesis, edades e historias de enfriamiento diversas. Esta variedad en las características de las muestras, las hace aptas para implementar la técnica de calentamiento por etapas como experimentos de difusión de alta resolución (i.e., calentamiento de la muestra a una cantidad de temperaturas con intervalos más cortos entre cada una, obteniendo una mayor definición en los episodios de liberación).

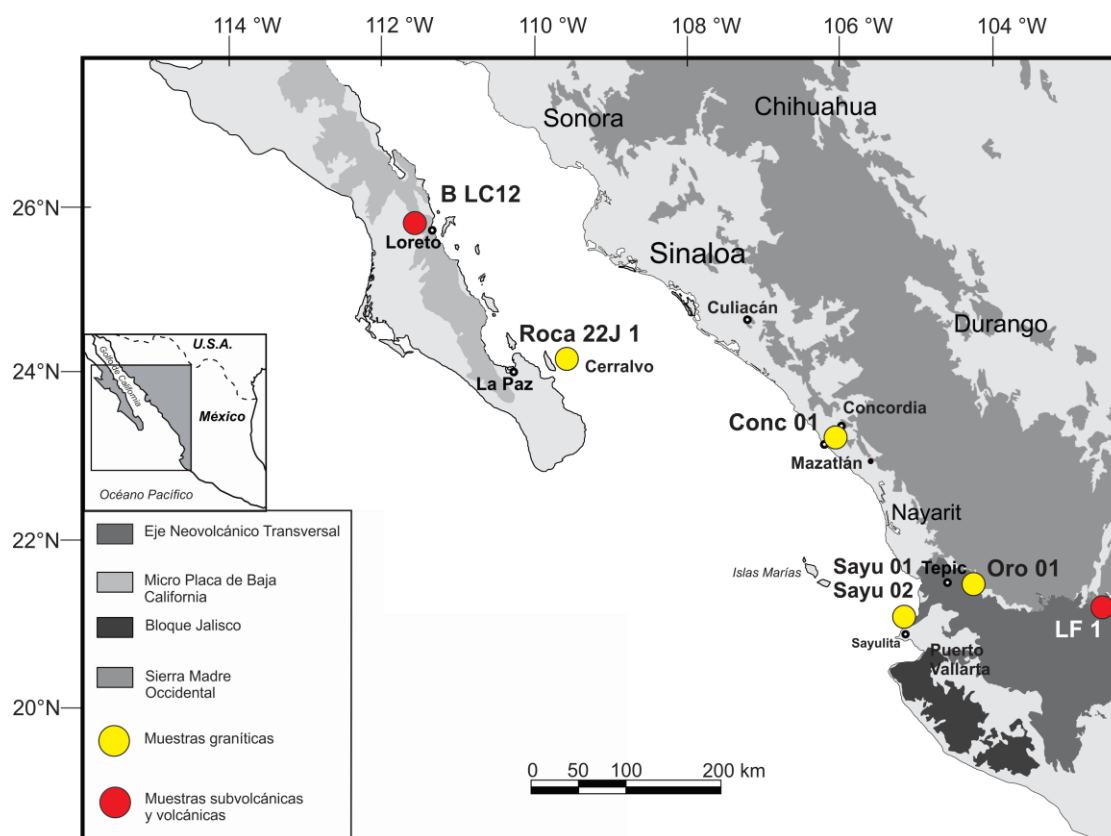


Figura 10. Mapa regional del noroeste de México con la localización de las muestras. En el mapa se señala la ubicación de las muestras procesadas y analizadas en este estudio; en color amarillo para las rocas graníticas y en color rojo las muestras subvolcánicas y volcánicas.

La localización de las muestras se observa en la Figura 10, donde las muestras Sayu 01 y Sayu 02 se ubican en la localidad de Sayulita, Nayarit. La muestra Conc 01 ubicada en la localidad de Concordia, al NE de Mazatlán, Sinaloa; en la Sierra Madre Occidental. La muestra Oro 01 se ubica en la localidad de Santa María del Oro al este de Tepic, Nayarit. La muestra Roca 22J 1 se localiza en la parte sur del golfo de California; al este de la Paz, B.C.S. La muestra LF 1 se ubica en la localidad de la Mesa los Caballos, al norte de Guadalajara, Jalisco. La muestra BLC 12 se ubica en la localidad de Loreto, B.C.S. Las coordenadas para la muestras de Duque-Trujillo *et al.*, (2014) se observan en la Tabla 3.

Tabla 3. Localización de las muestras graníticas de Duque-Trujillo *et al.*, (2014) y muestras subvolcánicas y volcánicas analizadas en este estudio.

Muestra	Tipo de Roca	Latitud (° N)	Longitud (° W)	Altitud m.s.n.m.
Sayu 01	^a Gdt	20.8823	-105.4177	114
Sayu 02	^a Mzg	20.869	-105.441	19
Conc 01	^a Mzg	23.273	-106.117	113
Oro 01	^a Mzg	21.464	-104.502	381
Roca 22J1	^b Qzd	24.251	-109.676	-1516
LF 1	R	21.09	-103.48	183
BLC 12	D	25.984	-111.438	1454

^a Clasificación macroscópica. ^b Clasificación tomada de Duque *et al.*, (2014) Abreviaturas: Dp—Diorita porfídica; Gdt—Granodiorita; Mzg—Monzogranito; Qzd— cuarzo monzodiorita; R—riolita; m s.n.m.—metros sobre el nivel del mar.

Las muestras de rocas ígneas intrusivas estudiadas aquí, fueron fechadas mediante $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ (usando la técnica de calentamiento por etapas con un sistema de fusión por láser de iones de argón) y U/Pb en zircones (ver Duque-Trujillo *et al.*, 2014). El tiempo transcurrido entre las edades en zircones por U/Pb y las edades de $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en hornblendas, biotitas y feldespatos, indicaron historias térmicas contrastantes por lo que se seleccionaron para determinar sus temperaturas de cierre mediante experimentos de difusión de argón.

De manera complementaria se incluyeron en este estudio dos muestras ígneas de origen hipabisal y extrusivo, la hornblenda BLC 12 y la biotita LF 1 respectivamente.

2.2 Preparación de muestras para termocronometría $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

De las siete muestras analizadas en este estudio (Tabla 4), las muestras LF 1, R22 J1 y BLC 12 habían sido preparadas para estudios anteriores y se contaba con cantidad suficiente de agregado mineral irradiado para realizar los experimentos de difusión usando el horno de Tantalio (Ta) además esto permitió calibrar y ajustar los tiempos de calentamiento de la línea de extracción de argón.

Tabla 4. Muestras analizadas en este estudio y el agregado mineral derivado de cada una.

Muestra	Agregado mineral	Tamaño Malla	Tamaño μ	Peso mg
^b Sayu 01	Bt	-25 +45	700-425	~10
^b Sayu 02	Bt	-45 +60	425-250	~10
^b Conc 01	Hbl	-45 +60	425-250	~20
	Bt	-25 +45	700-425	~10
^b Oro 01	Bt	-25 +45	700-425	~10
^a Roca 22J1	Bt	-45 +60	425-250	~10
^a LF 1	Bt	-45 +60	425-250	~10
^a BLC 12	Hbl	-45 +60	425-250	~20

^a Muestras pre-procesadas e irradiadas. ^b Muestras procesadas a partir de ejemplares de rocas de mano. Abreviaturas: Hbl—Hornblenda; Bt—Biotita.

Las muestras Sayu 01, Sayu 02, Conc 01 y Oro 01 (Tabla 6) se prepararon de acuerdo al protocolo del laboratorio de Geocronología del CICESE (López-Martínez *et al.*, 1996):

- Registrar y generar un archivo fotográfico de las muestras de roca y asignarles un número consecutivo de laboratorio.

- Describir detalladamente sus características físicas y petrográficas (e.g., grado de alteración, fracturas rellenas, exsolución, metamorfismo, recristalización, tamaño y forma de los fenocristales y matriz, color, inclusiones, óxidos, enclaves y cúmulos máficos e inclusiones, xenolitos y zeolitas) para cada muestra.

De los ejemplares se escoge una muestra representativa de roca fresca y carente de alteración.

2.2.1 Separación de minerales

De los especímenes seleccionados se trituró una cantidad de ~2 kg por muestra usando la prensa hidráulica hasta llegar al tamaño de las gravas (i.e., 63 mm a 2 mm). La fracción resultante se pasa por el pulverizador MFD BICO y se tamiza usando las mallas número 20, 40, 60, 80, 100 y 120. Cada fracción es separada y empacada con el valor de malla correspondiente. Se examinan las fracciones para determinar aquella con el concentrado mineral de mayor pureza y el mayor tamaño posible de los cristales (la Tabla 4 muestra las fracciones seleccionadas para este estudio).

Las fracciones seleccionadas se pasan por un proceso de lavado con agua desionizada de resistividad 18.2 M Ω y se somete a un baño ultrasónico por un periodo de ~15 minutos para liberar material adherido a los cristales. La muestra se seca a ~50 °C por 7 horas y se tamiza nuevamente. Se utiliza el separador magnético S.G. Frantz LB-1 variando la cantidad de muestra que suministra el dispensador, la pendiente, la vibración y el amperaje (i.e., intensidad magnética; Tabla 5). De las fracciones obtenidas se selecciona la que contenga el mayor concentrado del mineral de interés.

Tabla 5. Amperaje y pendiente empleados en el Frantz LB-1 para separar minerales con susceptibilidad magnética. Modificado de Hess (1959).

Amperaje (A)			
0.4	0.8	1.2	1.2
Pendiente del equipo			
20°			5°
Ilmenita	^a Hornblenda	Diópsido	Esfena
Granate	Hiperstena	Tremolita	Apatito
Olivino	Augita	Enstatita	Andalucita
Cromita	Actinolita	Moscovita	Monacita
Cloritóide	Estaurolita	Zoisita	Circón
	Epidota		Rutilo
	^b Biotita		Pirita
	Clorita		Corindón
	Turmalina		Fluorita

^a Amperaje usado en el laboratorio para la hornblenda 0.65—0.83 . ^b Amperaje usado en el laboratorio para la hornblenda 0.73—0.86.

Los cristales de biotita tienen una morfología de láminas finas que se exfolian y una carga estática, estas propiedades ayudaron a concentrar el mineral por gravedad en una superficie de papel a través de pequeñas vibraciones e inclinación. De modo que los cristales se adhieren a la superficie de la hoja.

Finalmente los cristales fueron seleccionados manualmente bajo el microscopio estereoscópico hasta obtener un concentrado mineral.

De los agregados minerales obtenidos, se extrajo una cantidad de mineral para cada muestra (Tabla 4), que fue pesada en la balanza analítica de precisión, empacadas en pequeños sobres de aluminio y marcadas con su código identificador.

2.2.2 Irradiación de las muestras

El principio detrás del método de datación de $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ es la producción de ^{39}Ar a través de la reacción de la Ecuación 7, generada a partir de la irradiación de los agregados minerales de composición potásica.



Todas las muestras fueron irradiadas en la posición 8C del reactor de investigación de la Universidad de McMaster en Hamilton, Ontario, Canadá. Las muestras fueron irradiadas por ~ 48 h a una potencia de ~ 2.5 MW. Se utilizaron como monitores de irradiación el sanidina FCT 2C (28.201 ± 0.046 Ma, Kuiper *et al.*, 2008) y el estándar interno del Laboratorio de Geocronología del CICESE biotita CATAV 7-4 (89.13 ± 0.35 Ma). Las muestras y monitores de irradiación fueron empacados en papel aluminio y acomodados dentro de una cápsula de aluminio. Se utilizó una lámina de cadmio durante la irradiación para evitar las reacciones de interferencia por neutrones térmicos.

2.3 Experimentos de difusión

El método de datación $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ es uno de los métodos termocronológicos más usados (McDougall y Harrison, 1999). El potasio K es un elemento mayor que representa el $\sim 1.5\%$ de la corteza terrestre y es abundante en minerales formadores de rocas tales como los anfíboles (e.g., hornblenda), micas (e.g., biotita) y feldespatos potásicos (e.g., sanidina). El potasio tiene tres isótopos de ocurrencia natural: ^{39}K y ^{41}K , que son estables y en conjunto representan el 99.9% de la abundancia natural de K y el isótopo radiactivo ^{40}K (Tabla 6).

Tabla 6. Abundancias naturales de isótopos de K y Ar.

Isótopo	Abundancia (%)
^{39}K	93.2581
^{40}K	0.01167
^{41}K	6.7302
^{40}Ar	99.60
^{38}Ar	0.063
^{36}Ar	0.337

Para determinar los coeficientes de difusión se utilizó el ^{39}Ar producido por la activación con neutrones rápidos del ^{39}K (Ecuación 2.1; Figura 11) el isótopo más abundante del K (Tabla 6). Se estima que el ^{39}Ar refleja la distribución del K en la estructura mineral (Figura 11).

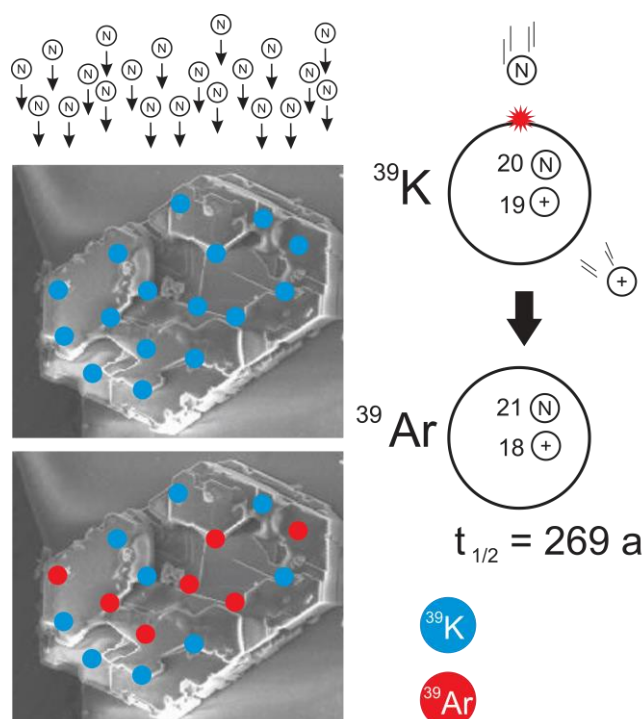


Figura 11. Mineral de biotita con una cantidad de ^{39}K (azul) en su estructura cristalina. Al ser bombardeado por un flujo de neutrones, algunos átomos de ^{39}K se transforman en ^{39}Ar (rojo), es decir el ^{39}Ar es producto del bombardeo del ^{39}K con neutrones.

2.3.1 Equipo

Para los experimentos de difusión se utilizó el espectrómetro de masas VG5400 (Figura 12) y con el horno de tantalio Ta (Figura 13) se realizó la extracción de argón con temperatura y tiempo de calentamiento controlado.

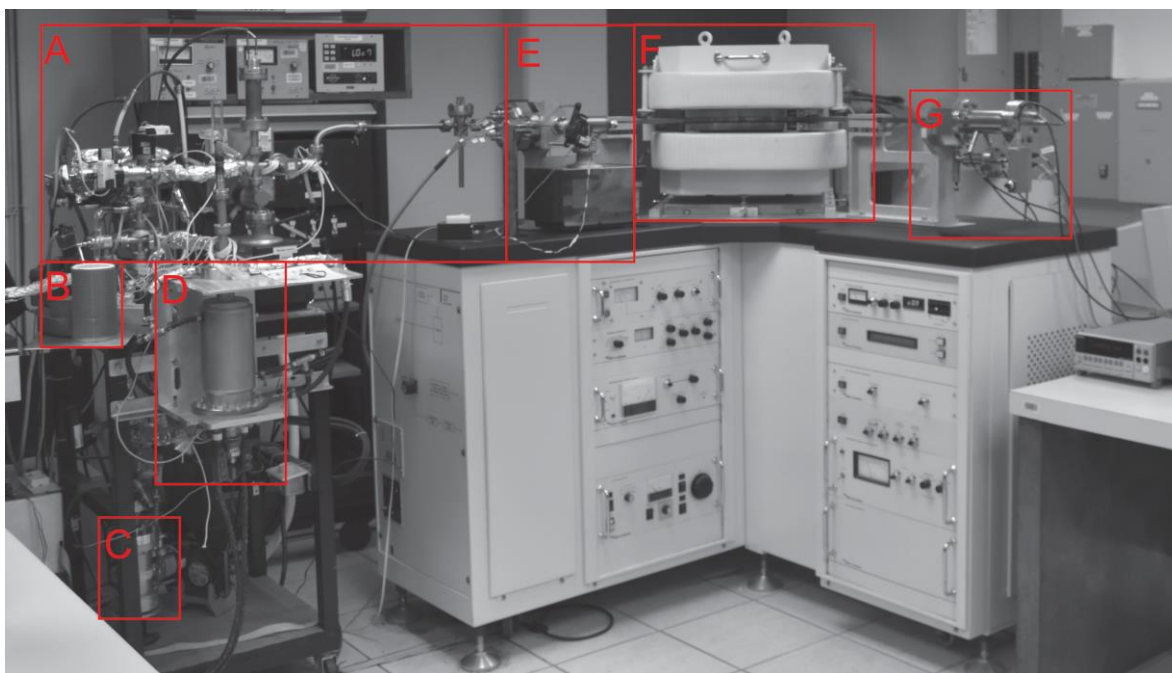


Figura 12. Espectrómetro de masas VG5400 del Laboratorio de Geocronología del CICESE, en la parte superior. A) Sistema de extracción, limpieza y transporte de argón al espectrómetro de masas; B) trampa de nitrógeno; C) bomba turbo-molecular que hace el alto vacío en el sistema; D) horno de Ta; E) sistema de entrada al espectrómetro de masas VG5400; F) espectrómetro de masas VG5400 y; G) detector.

Para los experimentos de difusión se usó el horno de Ta, ya que este nos permite conocer y controlar de forma precisa la temperatura de extracción de argón. En el horno de Ta se extrajo el argón calentando la muestra por periodos de tiempo preciso a temperaturas programadas con el controlador Eurotherm 2408. Se programaron rampas de calentamiento entre 15°C a 25°C por minuto para que el ascenso de temperatura fuera progresivo y evitar cambios abruptos de temperatura.

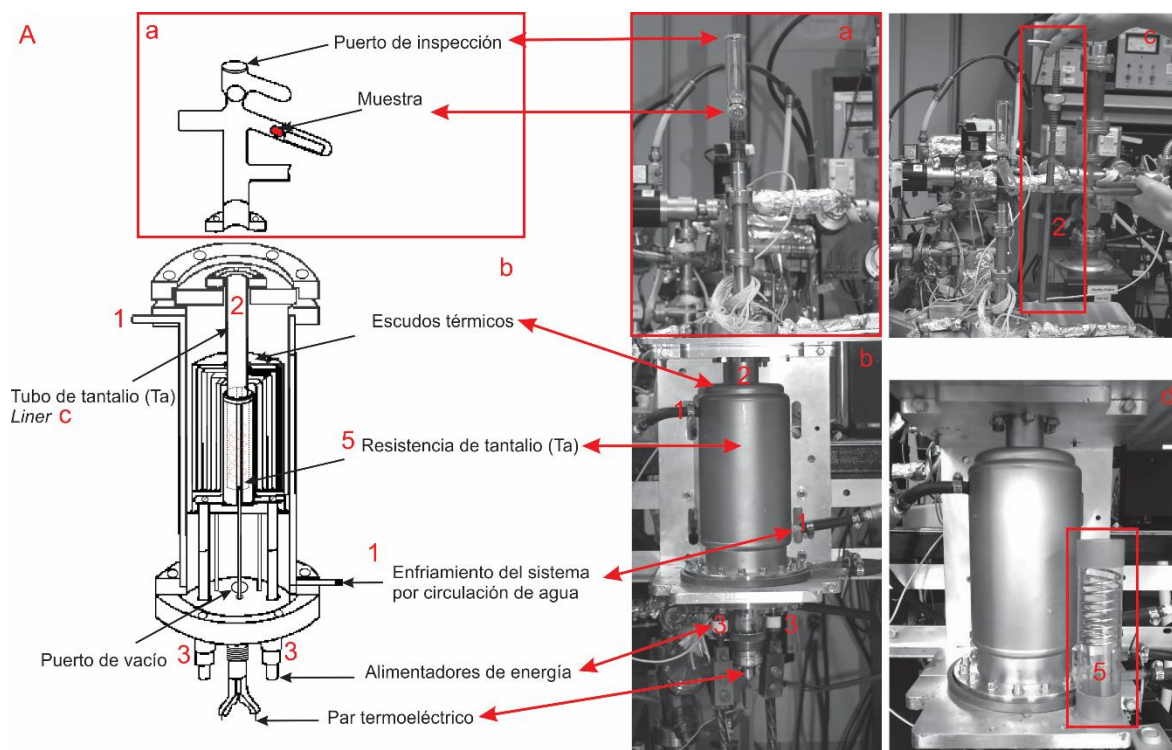


Figura 13. El esquema de la izquierda ilustra la estructura en sección longitudinal del horno de resistencia de tantalio Ta de doble vacío y enfriamiento por agua. A) Horno de Ta con sus componentes principales indicadas en las fotografías de la derecha a) Porta muestras de vidrio; b) cuerpo del horno; c) detalle del tubo de Ta, donde la muestra se calienta; d) resistencia de Ta.

2.3.2 Método

La metodología está basada en los experimentos desarrollados por Berger y York (1981) adaptándola al sistema de extracción automatizado del Laboratorio de Geocronología del CICESE con el espectrómetro de masas VG5400.

El primer paso es montar las capsulas de aluminio con la muestra irradiada en el porta muestras de vidrio (Figura 13 a). Una vez colocada la muestra en el sistema de extracción de argón se bombea el sistema para generar alto vacío, se requiere un periodo de aproximadamente 24 h Se realiza una desgasificación previa del horno a 1350°C mientras el sistema de extracción de argón se mantiene caliente con una resistencia eléctrica.

Una vez alcanzado alto vacío en el sistema de extracción de argón se mide un blanco. El blanco se puede realizar de dos maneras: a) llevar el horno a 1350°C y medir los isótopos de argón; b) realizar un experimento de calentamiento en etapas y medir los isótopos de argón para cada etapa.

Si los valores de los isótopos de argón de los blancos son aceptables se procede a realizar el experimento de difusión con la muestra montada en el sistema. A continuación se detalla el procedimiento típico:

- a. Abrir el programa del sistema automatizado de control de válvulas y pasar el equipo de manual a automático.
- b. Encender el controlador del horno de Ta y ponerlo en pausa y a una temperatura de 0°C.
- c. Cerrar la válvula VTL
- d. Cerrar la válvula VTH
- e. Colocar la trampa de Nitrógeno.
- f. Encender el horno de Ta y llevarlo a la primera temperatura programada T_1 .
- g. Introducir la muestra en el horno usando el imán para empujarla dentro del horno de Ta, cuidando que no caiga el imán.
- h. Esperar 20 minutos
- i. Introducir los datos de la muestra al programa MCAT5400
- j. Presionar *sample* y abrir VTH.
- k. A los 28 minutos cerrar VTH y enviar a la siguiente temperatura T_2
- l. Pasado 20 minutos programar la siguiente temperatura T_3 , etc.

- m. Así sucesivamente hasta llegar a la última temperatura T_n .
- n. La reducción de datos se realiza con el software diseñado para el laboratorio del geocronología del CICESE (e.g., RaDan, AgeCalcVG5400 y una versión modificada, desarrollada por el Dr. De Bsabe para este proyecto, AgeCalcTa que permite intercalar los datos de blancos obtenidos por calentamiento en etapas). Los programas realizan las correcciones por blanco, discriminación, decaimiento radiactivo de los isótopos ^{37}Ar y ^{39}Ar y por las reacciones de interferencia por la activación con neutrones de isótopos de Ca y K en los isótopos de argón. Para todos los cálculos que involucran ajustes a una línea recta se utilizan las ecuaciones de York et al., 2004.

Nota: Se lleva un control riguroso del tiempo de calentamiento de cada etapa ya que este es uno de los datos utilizados para calcular los coeficientes de difusión; al igual que sobre la apertura y cierre de la válvula manual VTH, ya que se puede escapar el argón extraído de la muestra si se abre en el tiempo incorrecto y por ende el experimento se pierde.

2.4 Petrología

Para todas las muestras (Tabla 4) se elaboraron secciones delgadas de rocas y secciones pulidas.

2.4.1 Preparación y análisis petrográfico.

Para las muestras de roca de mano, se realizó una clasificación previa con lupa 10X y 20X. Las muestras se describieron y se midieron antes de ser cortadas. Debido a que algunas rocas presentaban enclaves máficos y alteración hidrotermal por clorita se realizaron cortes evitando los *mingling* (i.e., enclaves magmáticos) y alteración para minimizar su influencia en los resultados.

Posteriormente las láminas delgadas fueron analizadas en el microscopio petrográfico de luz polarizada, para determinar las características texturales, alteración y clasificación de la roca. Para su clasificación se realizó un estudio modal de 400 puntos, identificando los minerales primarios y graficando su porcentaje de contenido en un diagrama QAP (cuarzo, feldespato y plagioclasa). También se realizó la medición del tamaño de los cristales para los minerales de biotita y hornblenda de cada roca analizada. Se cuantificó la alteración, bordes de reacción en los minerales e imperfecciones en los cristales.

2.4.2 Preparación y análisis composicional por EDS

Para el análisis composicional las muestras fueron preparadas por la técnica de pulido espejo. Esta técnica consiste en pulir una superficie plana de la roca con polvo de diamante hasta obtener un plano homogéneo libre de rugosidades. También se analizaron minerales individuales de biotita y hornblenda separados por “*picking*”. Las muestras y láminas se analizaron con el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) del CICESE. Las muestras se analizaron por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS), esta capacidad analítica esta acoplada al MEB.

El análisis de EDS se combinó con la de formación de imágenes del MEB. La combinación de estas dos herramientas proporciona un análisis elemental en áreas pequeñas de un diámetro de nanómetros. El análisis EDS impacta un haz de electrones sobre la muestra produciendo rayos X con las características de los elementos presentes en la muestra. El análisis EDS se utilizó para determinar la composición elemental de puntos individuales en los minerales. Este análisis se considera cuantitativo para las secciones con pulido espejo y semicuantitativo para los agregados minerales individuales. Este estudio nos ayudó a identificar defectos en los cristales (e.g., fracturamiento), determinar la composición elemental estimada de los minerales analizados, tipo de alteración y contenido de Fe, Mg y Al en biotitas y hornblendas.

2.5 Procesamiento de datos

2.5.1 Programa Dodson

En esta tesis se implementó el programa Dodson para el cálculo de los coeficientes de difusión y las temperaturas de cierre (T_c) de acuerdo al modelo presentado por Dodson en 1973. Para esto se usó como base el código MULTI escrito en Apple Pascal para el sistema operativo Apple II, el código original fue desarrollado por G.W. Berger en 1979 en la Universidad de Toronto.

El programa *Dodson* se desarrolló haciendo uso de la herramienta Lazarus IDE (ingl., *integrated development environment*) basado en el lenguaje de programación Object Pascal para el desarrollo rápido de aplicaciones (RAD), que utiliza el compilador Free Pascal. Es una alternativa libre y gratuita a *Delphi*, y es multiplataforma (e.g., Mac OS, GNU/Linux, Windows). Al tener el código fuente en una versión modificada de Pascal, se pudo adaptar para su lectura en Lazarus.

El código MULTI, mostraba una estructura limpia y con instrucciones claras. Esto nos permitió identificar el cuerpo principal del programa, las rutinas y subrutinas que lo conformaban. Una vez identificadas, se comenzó por generar la estructura del archivo de entrada para el cálculo de coeficientes de difusión. Considerando los datos de salida del archivo .res generado por AgeCalc.

Los resultados de ocho experimentos de difusión realizados en la Universidad de Toronto, obtenidos con la versión original de MULTI permitieron validar el programa Dodson objeto de esta tesis. El desarrollo del programa se basó en tres etapas principales: La primera etapa fue escribir el código para leer y desplegar el archivo de entrada para los experimentos a validar. Los valores de los experimentos realizados en la Universidad de Toronto se describen en el pie de la Tabla 7.

Una vez que el programa Dodson desplegó los valores para calcular los coeficientes de difusión, el programa pregunta al usuario si quiere procesar todo el set de datos o solo una parte. Par el presente estudio todos los experimentos se corrieron con el set completo ya que es lo más recomendable considerar todas las fracciones. Después se elige la opción de calcular para el isótopo de ^{39}Ar (idealmente el programa puede calcular para otros isótopos si se liberan desde el código fuente, aunque no es recomendable dado que no se validaron con resultados publicados).

Posteriormente pregunta el modelo geométrico de difusión a usar (e.g., esfera, cilindro infinito y plano). Ya seleccionada la opción escribe en el archivo de salida .out los coeficientes de difusión para cada temperatura y fracción de argón usando el modelo geométrico de difusión seleccionado. El programa da la opción de terminar o continuar para el cálculo de temperaturas de cierre Tc.

Tabla 7. Archivo de entrada de la muestra de biotita KSZ-29 (datos obtenidos en la Universidad de Toronto en 1985) para la validación del programa Dodson.

TEMP C	+/-SE	STEP	+/-RSE	SUMMED	+/-SE
575	5	2700	60	0.053083	0.000379966
622	5	2700	60	0.119825	0.000755021
673	5	2700	60	0.241728	0.001430050
715	5	2700	60	0.377065	0.002190770
762	5	2700	60	0.446945	0.002590390
810	5	2700	60	0.483783	0.002805240
857	5	2700	60	0.521393	0.003023600
906	3	2700	80	0.599350	0.003466040
926	3	2700	80	0.666551	0.003848460
950	3	2700	80	0.717452	0.004139590
975	3	2700	80	0.776280	0.004474790
1000	3	2700	80	0.833489	0.004800770
1048	3	2700	80	0.924571	0.005316510
1090	3	2700	80	0.988451	0.005679800
1130	5	2700	120	1.000000	0.005749280

Archivo: **KSZ29B.dat**. Abreviaturas: TEMP C —Temperatura en °C; +/-SE'—error de la temperatura en °C; STEP "—tiempo de etapa de calentamiento en segundos; +/-RSE' error en el tiempo en segundos; SUMMED—fracción acumulativa del ^{39}Ar liberado; +/-SE'—error en la fracción liberada de ^{39}Ar .

Si se continúa, el programa calcula las temperaturas de cierre para las fracciones asignadas y la tasa de enfriamiento a la que se desea en °C/ Ma. Para las muestras del presente estudio se usó una tasa de enfriamiento de 5, 10 y 20 °C/Ma. Finalmente al terminar el cálculo preguntará si se desea calcular para otra fracción la temperatura de cierre o se desea finalizar.

El programa de validación Dodson se modificó y generó el programa Dodson ERF, para calcular los coeficientes de difusión de las muestras del presente estudio. Debido a que los datos de salida del archivo .res no cuenta con el error de la fracción liberada (+/-SE') de ^{39}Ar , este valor se calculó en Excel, como mediada de control con la siguiente fórmula:

$$ERR = PKHT \sqrt{\left(\frac{PKERR}{PKHT}\right)^2 + (0.02)^2} \quad (8)$$

donde ERR es el error de la fracción, PKHT el valor del pico ^{39}Ar obtenido para cada temperatura, PKERR es el error del pico del ^{39}Ar y el factor de corrección de interferencia donde $(40/39)K=0.02$. Finalmente el programa se modificó para leer los datos PKHT y PKERR (Tabla 8), a partir de los cuales obtenemos el error para la fracción de ^{39}Ar (Tabla 9). El diagrama de flujo (Figura 14) del programa Dodson VG5400, muestra los procesos que sigue el algoritmo del programa para calcular la T_c .

Tabla 8. Archivo de entrada (*input*) para el programa DodsonVG5400 para el cálculo de coeficientes de difusión y temperaturas de cierre T_c .

TEMP C	+/-SE'	STEP "	+/-RSE'	SUMMED	PKHT	PKERR
500	5	1680	5	0.0024	0.00000052013	0.0000000663795
570	5	1680	39	0.0119	0.00000202395	0.0000000665420
640	5	1680	39	0.0342	0.00000476623	0.0000000775271
710	5	1680	39	0.1541	0.00002565990	0.0000001624720
760	5	1680	37	0.3281	0.00003723430	0.0000002140900
800	5	1680	43	0.4658	0.00002945350	0.0000002232100
850	5	1680	35	0.5473	0.00001743330	0.0000002118100
900	5	1680	39	0.6096	0.00001332870	0.0000000987647
950	5	1680	39	0.6938	0.00001802300	0.0000002057390
1000	5	1680	35	0.8223	0.00002749140	0.0000001729930
1030	5	1680	35	0.9218	0.00002129680	0.0000001772330
1060	5	1680	35	0.9715	0.00001063170	0.0000001308500
1100	5	1680	35	0.9914	0.00000425428	0.0000000860573
1200	5	1680	35	0.9977	0.00000135487	0.0000000306960
1350	5	1680	35	1.0000	0.00000049426	0.0000000295629

Valores de la muestra Sayu 01 Biotita.

Tabla 9. Archivo de salida (*output*) del programa DodsonVG5400 de los parámetros de difusión, $\log_{10}(D/a^2)$ e inverso de la temperatura del laboratorio, $1000/T_K$.

Coeficientes de difusión para cilindro infinito Isótopo usado ^{39}Ar						
SUMMED	+/-SE	* LOG10(D/A**2)	* +/--%RSE	* 1000/TK	* +/--%RSE	
0.002431	1.47E-04	-9.160332	0.582042	1.2934	0.6467	
0.011890	2.23E-04	-7.798346	0.250554	1.186	0.5930	
0.034166	3.52E-04	-6.914751	0.202575	1.0951	0.5476	
0.154091	1.14E-03	-5.549969	0.213418	1.0171	0.5086	
0.328110	2.38E-03	-4.936806	0.259661	0.9679	0.4840	
0.465765	3.36E-03	-4.771969	0.340629	0.9318	0.4659	
0.547242	3.95E-03	-4.853232	0.524574	0.8904	0.4452	
0.609535	4.39E-03	-4.817216	0.199461	0.8524	0.4262	
0.693768	5.00E-03	-4.601940	0.451683	0.8176	0.2453	
0.822253	5.92E-03	-4.251954	0.528208	0.7855	0.2356	
0.921786	6.63E-03	-4.073239	0.945211	0.7674	0.2302	
0.971475	6.99E-03	-3.983792	2.897627	0.7501	0.2250	
0.991358	7.13E-03	-3.910485	11.444673	0.7283	0.3641	
0.997690	7.18E-03	-3.867158	47.653395	0.6788	0.3394	
1	7.20E-03	0	0	0.6161	0.3080	

Coeficientes obtenidos para la muestra Sayu 01Biotita. Abreviaturas: +/-SE — error de la fracción; LOG10(D/A**2) — parámetros de difusión; +/--%RSE — error del parámetro de difusión; 1000/TK— 1000/ Temperatura en Kelvin; +/--%RSE— error en 100/ Temperatura Kelvin. * Columnas usados para graficar los diagramas de *Arrhenius*.

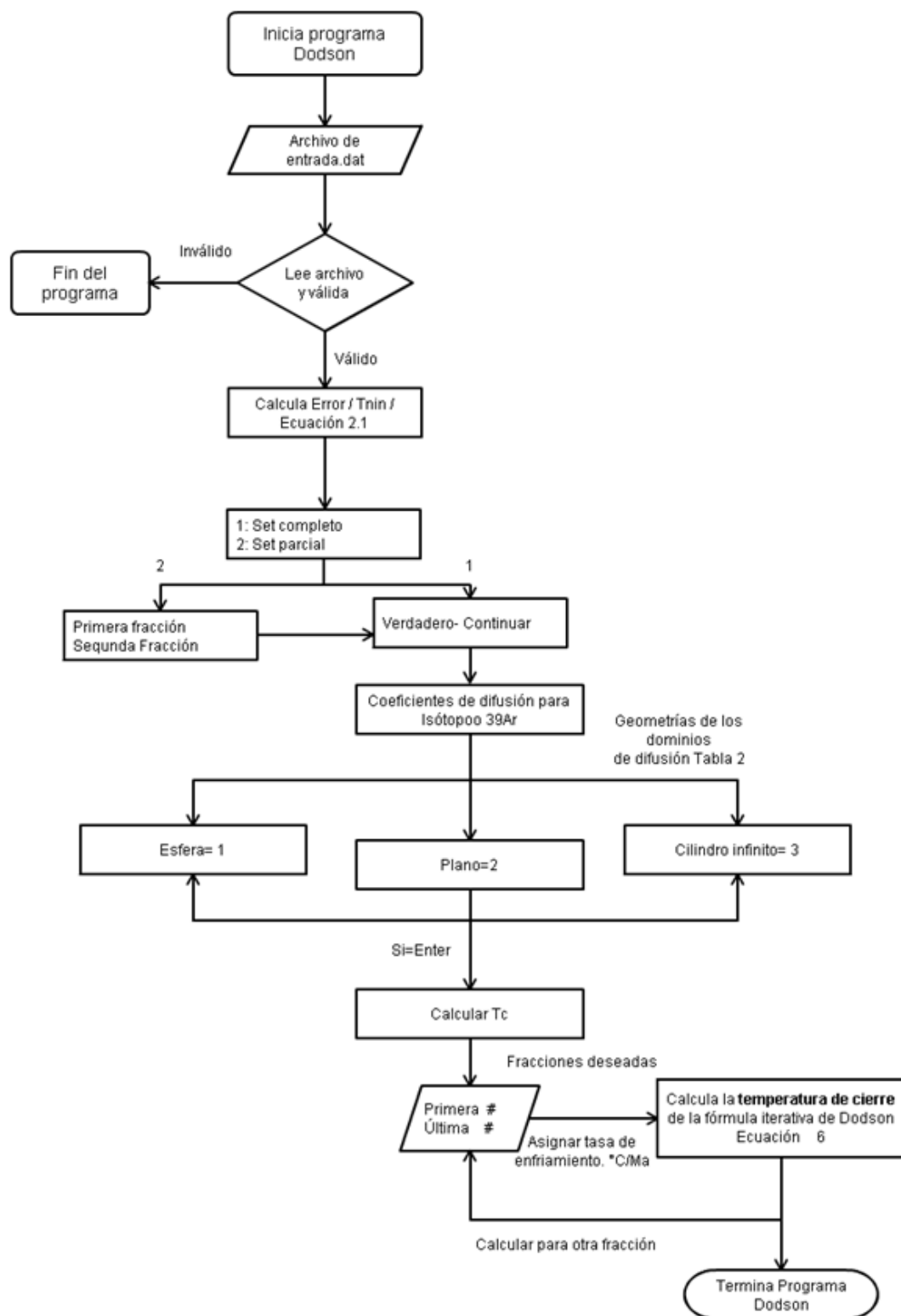


Figura 14. Diagrama de flujo simplificado del programa Dodson VG5400.

2.5.2 Cálculo de la Temperatura de Cierre (T_c)

El procedimiento utilizado para calcular la temperatura de cierre está basado en el ajuste por mínimos cuadrados de los coeficientes de difusión graficados en los diagramas de Arrhenius ($\log D/a^2$ vs $1000/T$). La energía de activación (E_a) y el factor de frecuencia (D_0/a^2) son calculados a partir de la pendiente y de la intersección con el eje de las ordenadas (Y) respectivamente (Figura 4.b). Los errores de estos parámetros fueron calculados a partir de la bondad del ajuste y se reportan en los diagramas de Arrhenius en porcentaje en el nivel 1σ .

Como se explicó en la sección 1.3.2.2, la temperatura de cierre es calculada sustituyendo los parámetros de difusión E_a y D_0/a^2 en la fórmula iterativa de Dodson (Ecuación 6). El error estimado (reportado en el nivel 1σ) en la temperatura de cierre se basan en los errores en E_a y D_0/a^2 .

El parámetro MSWD (ingl., *mean square weighted deviation*) reportado en los diagramas de Arrhenius corresponde a la medida de la bondad del ajuste de la recta:

$$MSWD = \frac{SUMS}{n - 2} \quad (9)$$

donde n representa los coeficientes de difusión usados para el ajuste de la recta y $SUMS$ es la suma de la dispersión de los coeficientes de difusión. A partir de los diagramas de Arrhenius generados al graficar los parámetros $\log D/a^2$ vs $1000/T$ en el programa IsoCalc 3.1, se eligen los datos a ajustar por la recta y obtenemos el parámetro MSWD a partir de las ecuaciones de ajuste de datos a una recta de York *et al.* (2004).

Los parámetros de difusión ($\log D/a^2$ vs $1000/T$) fueron calculados para una geometría de cilindro infinito (Tabla 15), que se asume para las biotitas y hornblendas. Posteriormente se definieron los episodios de liberación a partir del análisis de los diagramas de Arrhenius y se calcularon las temperaturas de cierre para cada rango de liberación de argón a una tasa de enfriamiento asumida. Para rocas plutónicas de provincias geológicas cratónicas, tradicionalmente se maneja un valor de enfriamiento lento de $5\text{ }^{\circ}\text{C/Ma}$. Debido a que la historia geológica de las rocas del presente estudio están relacionadas a enfriamientos rápidos (e.g., exhumación tectónica) y eventos volcánicos, las muestras se analizaron a diferentes tasas de enfriamiento para observar el comportamiento de la temperatura de cierre.

Capítulo 3. Resultados experimentales

3.1 Introducción

Los resultados presentados en este capítulo corresponden al análisis petrográfico, composicional por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X EDS y los experimentos de difusión para las ocho muestras estudiadas.

La clasificación petrográfica de las rocas por conteo modal, se representa a través del diagrama QAP (i.e., contenido de cuarzo, feldespato alcalino y plagioclasa) de Strecksein (1976). Se realizó la descripción mineralógica, textural y contenido de minerales de alteración para cada roca.

Los análisis de EDS muestran el promedio de 20 análisis puntuales que evalúan la composición elemental en minerales de biotita y hornblenda en láminas de pulido espejo para cada muestra. Así mismo, se realizó la medición elemental de 30 puntos en minerales individuales de biotita y hornblenda para cada muestra. El resultado composicional promedio de los análisis integrados de los minerales de biotita para cada roca se graficaron en diagramas de Němec (1972) y Foster (1960) conforme a su contenido de Al, Mg y Fe.

Los experimentos de difusión consisten de la medición de un blanco replicando los pasos y tiempos del experimento de difusión en la muestra seguido de la extracción de argón de la muestra bajo las mismas condiciones. Las alícuotas minerales de las ocho muestras fueron calentadas por etapas con el horno de Ta hasta una temperatura de 1350°C. En el espectrómetro de masas VG5400 se realizaron 20 mediciones que sintonizan cada una de las masas de los isotopos de argón (e.g., ^{36}Ar , ^{37}Ar , ^{38}Ar , ^{39}Ar y ^{40}Ar).

La reducción de datos se realizó con los algoritmos del Laboratorio de Geocronología del CICESE RaDAn, AgeCalc e IsoCalc y el programa Dodson desarrollado como parte del presente estudio. La presentación de los resultados de los experimentos de difusión se hace a través de los diagramas de Arrhenius que contienen sus parámetros de difusión y temperatura de cierre para cada episodio de liberación de argón.

3.2 Petrografía

3.2.1 Rocas plutónicas

Las rocas plutónicas están conformadas por rocas ígneas intrusivas félsicas graníticas, analizadas en base a su contenido modal de cuarzo, feldespato alcalino y plagioclasa conforme a la clasificación de Streckeisen (1976), (Tabla 10). En el diagrama ternario QAP (Figura 15), las rocas se representan en color azul. Este grupo de muestras fueron estudiadas anteriormente en el trabajo de Duque Trujillo *et al.* (2014).

Las muestras Sayu 01 y Sayu 02 son rocas colectadas del mismo plutón, pero que representan dos facies magmáticas diferentes. La roca Sayu 01 es una granodiorita de textura fanerítica- holocristalina, equigranular de grano medio con foliación magmática. Mientras que la roca Sayu 02 es un monzogranito de biotita que corresponde a un cambio de facies más rico en Qz y Kfs que la roca Sayu 01, con textura holocristalina de grano medio equigranular.

En el análisis petrográfico de la roca Sayu 01 se observa una textura poiquilítica, donde minerales de biotita están incluidos en fenocristales de feldespato. Los minerales de biotita forman agregados de cristales subidiomorfos ameboidal. Se aprecia una textura simplectítica en minerales de biotita con cuarzo. Un porcentaje pequeño de feldespatos potásicos, presentan textura perítica.

Los minerales de hornblenda están alterados ligeramente. Se observan minerales de zircón dentro de los cristales de biotita formando halos metamórficos. La roca presenta alteración propilítica incipiente, con presencia de calcita.

La muestra Sayu 02 representa un cambio de facies magmática en el plutón con una composición tipo monzogranito de biotita con textura holocristalina equigranular de grano medio. La roca presenta enclaves máficos de biotita y hornblenda orientados de forma elongada.

En lámina delgada la roca Sayu 02 tiene una textura seriada hiatal con cristales subhedrales subidiomorfos. Los minerales de biotita tienen un hábito tabular y subhedral formando cúmulos y bordes de reacción en contacto con plagioclasas. Se observa una textura mirmequítica con forma vermicular resultado del reemplazamiento de Kfs por Qz+ Pl rica en Na, asociado a un proceso de metasomatismo de Na y Ca (Deer *et al.*, 1992). Se observa alteración sericítica en los núcleos de cristales de plagioclasa.

La muestra Conc 01 es un monzogranito holocristalino equigranular de grano medio con textura hipidiomorfa. Petrográficamente se observan cristales de plagioclasa idiomorfos y prismáticos con maclado simple, enrejado, polisintético y zonado oscilatorio y concéntrico. Los cristales de plagioclasa están alterados en su núcleo por sericita. Los cristales de biotita subhedrales con textura poiquilítica están alterados a clorita y epidota, también se observan halos metamórficos. Los minerales de hornblenda euhedrales y subhedrales de hábito hexagonal con maclado simple y alteración por clorita y en contacto con feldespatos con alteración de sericita.

La muestra Oro 01 es un monzogranito rico en feldespatos potásicos con textura holocristalina equigranular de grano grueso hiatal.

Los minerales idiomorfos de biotita con hábito prismático están rodeados por cristales alotriomorfos de cuarzo y microclina. Se observa una asociación mineralógica de plagioclasa, cuarzo, microclina y biotita, estos últimos con presencia halos metamórficos. Se aprecia una ligera alteración potásica.

La muestra Roca 22J1 es una cuarzodiorita de textura holocristalina inequigranular seriada de grano medio. De textura hipidiomorfa con cristales de biotita con forma ameboidal y textura esquelética. Los minerales de hornblenda están alterados a epidota. Se observa alteración propilítica de clorita y epidota en minerales de hornblenda y en menor medida en biotitas. En algunos cristales de biotita con textura esquelética, se observan contenidos cristales de plagioclasa.

3.2.1 Rocas subvolcánicas y volcánicas

En el diagrama ternario de Streckeisen (1976) en la Figura 15, se observan las rocas subvolcánicas y volcánicas representadas en color rojo. Los resultados de la composición modal se observan en la Tabla 10.

La muestra LF 1 es una riolacita hipocristalina con una mesostasis vítrea que contiene a minerales de cuarzo, plagioclasa y biotita. Su textura es porfídica con tres diferentes tamaños en los minerales y englobados en la mesostasis vítrea de textura fluidal que orienta a los fenocristales ortomagmáticos. Los minerales de biotita son euhedrales de hábito prismático tabular y textura esquelética, esta última también se presenta en minerales de plagioclasa. Se observan cristales de plagioclasa con textura *quench* (i.e., textura en “H” o cola de golondrina, Lofgren, 1980). Los minerales de hornblenda también presentan textura esquelética.

La roca subvolcánica o hipabisal BLC 12 es una diorita porfídica de hornblenda con textura holocristalina porfirítica inequigranular. La mesostasis está formada por plagioclasa de grano fino con orientaciones preferenciales. Los minerales fundamentales máficos de hornblenda tienen un hábito prismático pseudohexagonal y subidiomorfos. Se observa alteración de sericita en los feldespatos y en el núcleo de las plagioclasas con zonado oscilatorio.

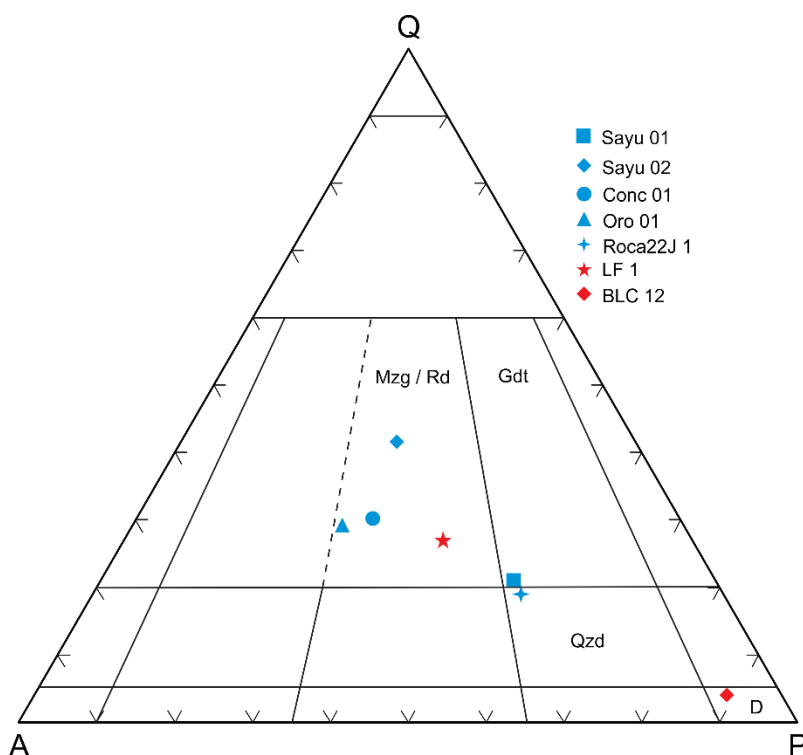


Figura 15. Diagrama QAP para rocas ígneas intrusivas y extrusivas de Streckeisen, 1976. QAP— clasificación basada en el contenido modal de cuarzo, feldespato alcalino y plagioclase. Abreviaturas: Qz— cuarzo; Kfs— feldespato; Pl— plagioclase; D— diorita; Gdt— granodiorita; Mzg— monzogranito; Qzd— cuarzodiorita; Rd— riodacita. En color azul se representan las rocas plutónicas y en color rojo las rocas subvolcánicas y volcánicas.

Tabla 10. Datos petrográficos obtenidos del análisis modal de las muestras analizadas.

Muestra	QAP	Textura	Qz	Kfs	Pl	Cpx	Amp	Bt	Ms	Zrn	Opq	At
Rocas plutónicas												
Sayu 01	Gdt	HI, E-m	17	21	33	—	4	24	—	1	—	<1
Sayu 02	Mzg	HI, E-m	35	26	24	—	—	13	2	<1	—	<1
Conc 01	Mzg	HI, E-m	24	31	23	—	5	15	—	<1	<1	<2
Oro 01	Mzg	HI, E-g	26	39	25	—	—	10	—	1	<1	<1
Roca 22J1	Qzd	HI, I-m	15	20	41	—	9	13	—	<1	<1	1
Rocas subvolcánicas y volcánicas												
LF 1	Rd	Hp, P-m-v	24	28	36	—	1	10	—	1	<1	<1
BLC 12	Dph	HI, P-g-f	6	9	71	1	13	—	—	<1	<1	<1

Nota: Los contenidos modales de mineral están expresados en vol%. QAP— clasificación basada en el contenido modal de cuarzo, feldespato alcalino y plagioclasa (Diagrama QAP para rocas plutónicas de Streckeisen, 1976.) Tamaño de grano conforme a la recomendación del IUGS (2015): fino (<0.25mm), medio (0.25-2 mm), grueso (>2mm). Abreviaturas: Qz— cuarzo; Kfs— feldespato potásico; Pl— plagioclasa; Cpx— piroxeno; Amp— anfíbol; Bt— biotita; Ms— moscovita; Zrn— zircón; Opq— opacos; At— minerales de alteración (Whitney y Evans, 2010); Dph— Diorita porfídica de hornblenda; Gdt— Granodiorita; Mzg— Monzogranito; Qzd— cuarzo monzodiorita; Rd— riodacita; Qd— Cuarzo diorita; HI— holocristalina; Hp— hipocristalina; E— equigranular; I— inequigranular; P— porfírica; f— grano fino; m— grano medio; g— grano grueso; v— matriz vítrea.

3.3 Análisis EDS

3.3.1 Biotitas

El análisis de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) de los cristales de biotita, refleja la composición estimada promedio de las concentraciones medidas de los elementos que integran a los minerales. Analizando los valores porcentuales de magnesio (Mg), aluminio (Al) y hierro (Fe) se clasificaron las biotitas en 4 variedades (Tabla 11 y 12) y se graficaron en el diagrama ternario de Foster (1960) donde se aprecia que todas las muestras del presente estudio corresponden al grupo de la biotita férrica (Figura 16 y 17).

La Sayu 01 es una biotita férrica rica en aluminio (biotita Fe-Al) con alto contenido en Fe (Tabla 11 y 12). En el diagrama ternario se encuentra entre el grupo de la *biotita-Fe* y de la *siderofilita & lepidomelana* (Figura 16). La Sayu 02 es una biotita Fe-Al, a diferencia de la Sayu 01, su contenido en Fe disminuye y aumenta su contenido en Al. Como se observa en la Figura 16, la biotita Sayu 02 es la muestra con mayor contenido de Al.

La muestra Conc 01 corresponde a una biotita de Fe-Mg, la cual tiene valores estándar manejados en la literatura para micas trioctaédrica ricas en Fe de color pardo. En los diagramas ternarios (Figura 16 y 17) se ubica en una posición intermedia correspondiente al grupo de las biotitas férricas.

La biotita Oro 01 es una biotita férrica, con valores bajos en Mg y Al (Tabla 11 y 12). En el diagrama ternario se ubica en la parte inferior del grupo de la biotita-Fe (Figura 16 y 17). La Roca 22J 1 es una biotita Mg-Fe, con una relación Mg: Fe= 1:1. Como se observa en la Figura 16, la muestra cae sobre el eje de la relación 1:1 de Mg/Fe.

De las seis biotitas analizadas, la Roca 22J 1 es la que tiene mayor contenido de Mg. Además en la Figura 16, puede apreciarse el bajo contenido de Al de esta biotita. La biotita LF 1 al igual que la biotita Roca 22J 1 cae sobre el eje Mg: Fe= 1:1 (Figura 16 y 17), aunque esta biotita tiene valores más bajos en Mg en comparación con la Roca 22J 1 (Tabla 11, 12) y mayor cantidad de Al. Esta biotita tiene un valor de elevado de Ti O₂, de 4.57 % peso.

Tabla 11. Composición elemental promedio de las concentraciones en % en peso de MgO, Al₂O₃ y FeO, obtenidas del análisis EDS para las muestras de biotita.

Muestra	MgO Wt %	Al ₂ O ₃ Wt %	FeO Wt %	Clasificación
^P Sayu 01	6.0	18.1	28.4	Biotita Fe-Al
^P Sayu 02	10.4	20.3	26.1	Biotita Fe-Al
^P Conc 01	12.3	15.7	22.2	Biotita Fe-Mg
^P Oro 01	9.5	15.0	24.6	Biotita Fe
^P Roca 22J1	13.9	14.5	21.3	Biotita Mg-Fe
^V LF 1	13.0	16.3	18.9	Biotita Mg-Fe

Nota: Valores normalizados de la composición elemental. FeO = Fe total = Fe²⁺ + Fe³. P—Muestras de biotita de rocas plutónicas usadas en el trabajo de Duque-Trujillo *et al.* (2014). V—biotita de una roca volcánica. Clasificación basada en Buda *et al.*, (2004)

Tabla 12. Composición elemental de fórmula normalizada para las muestras de biotita. Se resaltan en “*negritas*” el contenido de Mg y Fe²⁺.

Elemento	Valores de fórmula normalizados para las muestras de biotita					
	Sayu 01 Bt-Fe	Sayu 02 Bt-Fe/Al	Conc 01 Bt-Fe/Mg	Oro 01 Bt-Fe	Roca 22J 1 Bt-Mg/Fe	LF 1 Bt-Mg/Fe
Si	4.9	5.0	5.1	5.2	5.1	5.3
Ti	0.4	0.3	0.5	0.4	0.4	0.5
Al^{IV}	3.3	3.3	2.8	2.6	2.7	2.7
Fe²⁺	3.7	3.0	2.7	3.3	2.4	2.4
Mn	0.1	0.1	0.1	0.2	0.0	0.1
Mg²⁺	1.5	2.1	2.7	2.3	3.3	2.8
Ca	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.2
K	2.4	2.4	2.3	2.2	2.2	1.8
Cl	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
F	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Total	16.3	16.3	16.3	16.2	16.2	15.8
Mg/(Mg+Fe)	0.29	0.41	0.51	0.42	0.58	0.53

Nota: Valores a.p.u.f. (átomos por unidad de fórmula) normalizados calculados usando los parámetros de Jeremy Preston & John Still, (2001). Relación Mg/ (Mg+Fe) versus Al^{IV} conforme a Deer *et al.*, (1992).

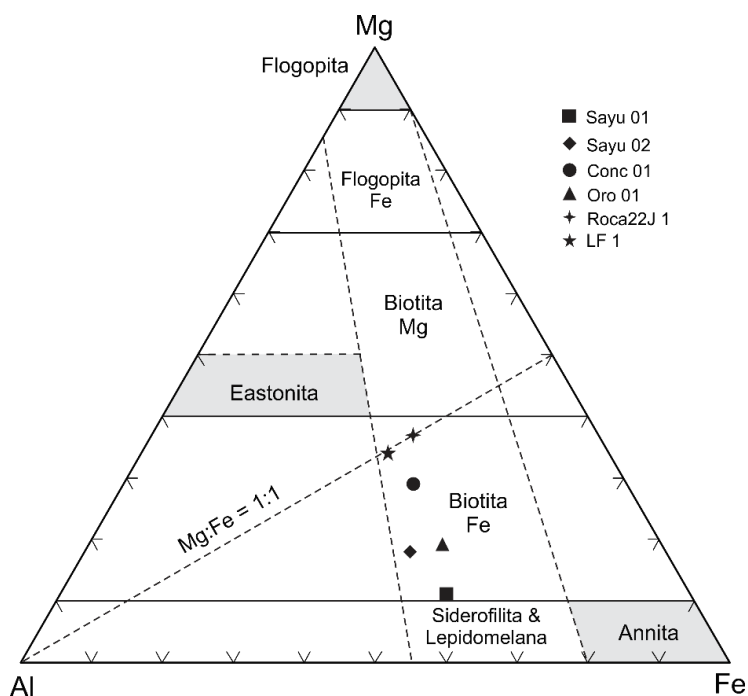


Figura 16. Diagrama ternario de Foster (1960) conforme a la clasificación de Guidotti y Cheney (1975), y Buda *et. al.*, (2004), en base al contenido de $Mg = Mg^{2+}$, $Al = Al^{IV} + Fe^{3+} + Ti^{4+}$, $Fe = Fe^{2+} + Mn$. Nótese que las muestras se agrupan en el grupo de la Biotita Fe.

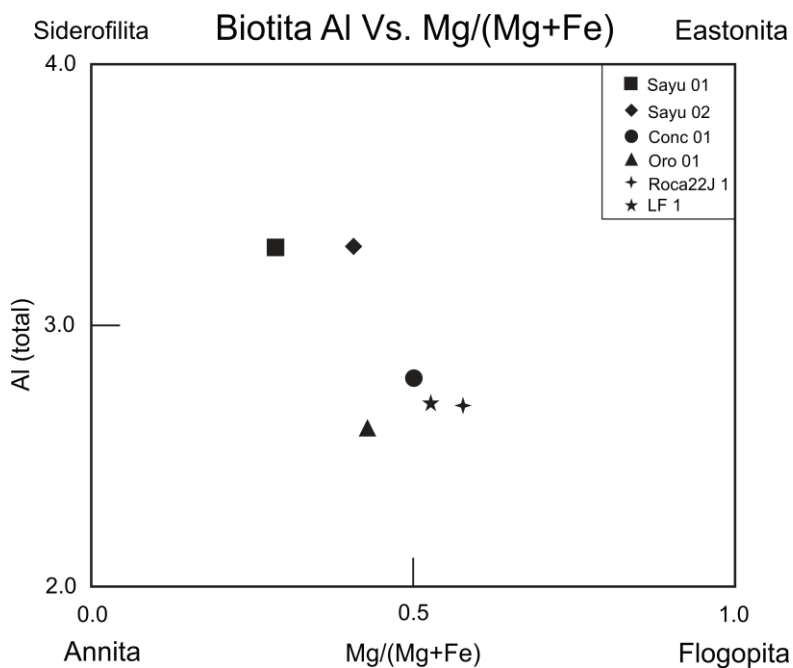


Figura 17. Diagrama para biotitas de Al^{IV} versus $Mg/(Mg^{2+} + Fe^{2+})$ valores a.p.u.f., clasificación en base a Deer *et al.* (1992).

3.3.2 Hornblendas

Las composiciones de los minerales de hornblenda de las muestras Conc 01 y BLC 12 corresponden a una composición pobre y rica en Mg respectivamente. Como se observa en la Tabla 13 y 14, la muestra Conc 01 tiene un valor de Mg de 9.55% mientras que su valor en Fe es de 19.55% peso. Para la muestra BLC 12 tenemos valores de 18.79% peso para Mg y 13.24% peso en Fe. Puede entonces notarse como un elemento disminuye mientras el otro elemento aumenta.

Tabla 13. Composición elemental normalizada en % peso de las hornblenda para las muestra Conc 01 y BLC 12. Se resaltan en “*negritas*” el contenido de MgO y FeO.

Peso %	Conc 01	BLC 12
<i>Na₂O</i>	2.3	1.5
MgO	9.6	18.8
<i>Al₂O₃</i>	11.3	10.5
<i>SiO₂</i>	41.6	42.3
<i>K₂O</i>	0.8	0.7
<i>CaO</i>	13	12
<i>TiO₂</i>	1.2	0.2
<i>MnO</i>	0.7	0.8
FeO	19.6	13.2

Conforme a los valores de a.p.u.f. (i.e., átomos por unidad de fórmula, Tabla 14) las muestras se clasificaron es en base a Leake *et al.* (1997). La muestra Conc 01 corresponde a la variedad mineralógica de la ferrohornblenda ($\text{Ca}_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_4\text{Al}(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F})_2$) con un valor de 2.4% de Fe_2O_3 , y la BLC12 corresponde a una magnesiohornblenda ($\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_4\text{Al}(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F})_2$) con un valor de MgO 3.9%. La muestra Conc 01 tiene Mg/ (Mg+Fe²⁺) igual a 0.4 y BLC 12 de 0.8.

Tabla 14. Composición elemental de fórmula normalizada para las hornblendas Conc 01 y BLC 12. Se resaltan en “*negritas*” el contenido de Mg y Fe⁺².

Elemento	Fórmula Normalizada	
	Conc 01 <i>Mg-pobre</i>	BLC 12 <i>Mg-rica</i>
Si	6.2	5.8
Ti	0.1	0.0
Al	2.0	1.7
Cr	0.0	0.0
Fe⁺²	2.4	1.5
Mn	0.1	0.1
Mg	2.1	3.9
Ca	2.1	1.8
Na	0.7	0.4
K	0.2	0.1
Zr	0.0	0.0
Total	15.9	15.3

Nota: Valores a.p.u.f. (átomos por unidad de fórmula) normalizados calculados usando los parámetros de Jeremy Preston & John Still, (2001).

3.4 Parámetros de difusión y Temperaturas de Cierre

En este subcapítulo se presentan los resultados obtenidos en los experimentos de difusión realizados con las biotitas y hornblendas analizadas en el presente estudio. Los datos obtenidos en los experimentos de difusión se graficaron en el diagrama de Arrhenius. Se calculó la energía de activación (E_a) a partir de la pendiente y el factor de frecuencia (D_0/a^2) de la intercepción de la recta definida por los datos. A partir de estos datos se calcula la temperatura de cierre (T_c) siguiendo la metodología presentada por Dodson (1973) y Berger y York (1981). En la Tabla 4 se presentan para todas las muestras las E_a y las T_c calculadas a diferentes tasas de enfriamiento 5, 10 y 20°C/Ma. A continuación se describen brevemente los resultados obtenidos para cada muestra. Los detalles experimentales de cada muestra se pueden consultar en el Apéndice A.5.

3.4.1 Biotitas

De los resultados obtenidos con la biotita Sayu 01 se observa que el ^{39}Ar se libera en dos episodios, identificados por dos líneas rectas casi paralelas en el diagrama de Arrhenius (Figura 18). El primero entre 710 a 800 °C liberando 43% del ^{39}Ar con una E_a de 44.2 ± 10.8 kcal/mol y el segundo entre 950 a 1060°C liberando 36% del ^{39}Ar con una E_a de 47.5 ± 2.4 kcal/mol. Con estos datos se calcularon las T_c para los dos episodios observados. En la Tabla 15 puede apreciarse que la tasa de enfriamiento no tiene mucha influencia en la T_c obtenida, los valores de la T_c son indistinguibles dentro de 1σ de incertidumbre.

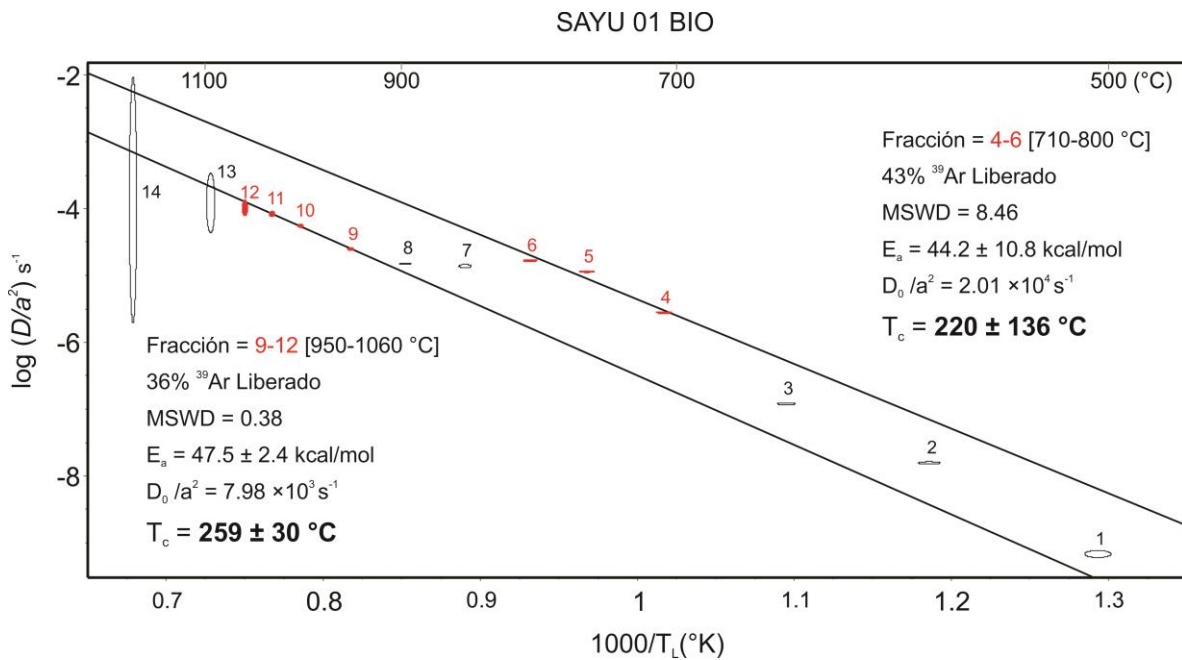


Figura 18. Diagrama de Arrhenius biotita Sayu 01.

La biotita Sayu 02 también libera el ^{39}Ar en dos episodios, con estos datos se definen dos líneas rectas en el diagrama de Arrhenius (Figura 19). Tanto la E_a como la T_c obtenidas para la biotita Sayu 02 (ver Tabla 15) son menores a los valores obtenidos para la biotita Sayu 01.

En el primer episodio se libera 39% del ^{39}Ar para las fracciones colectadas entre 710 a 800°C con estos datos se obtiene una E_a de 30.1 ± 9.9 kcal/mol, la dispersión de los datos es considerable (ver Tabla 15). El segundo episodio definido por las cinco fracciones colectadas entre 950 y 1100°C, se libera 36% del ^{39}Ar . En el diagrama de Arrhenius los datos de estas fracciones (Figura 19) definen muy bien una línea recta con un MSWD menor que 0.1 para los cinco datos ajustados, la E_a calculada es de 34.4 ± 0.6 kcal/mol. Las T_c obtenidas para las dos líneas rectas son equivalentes.

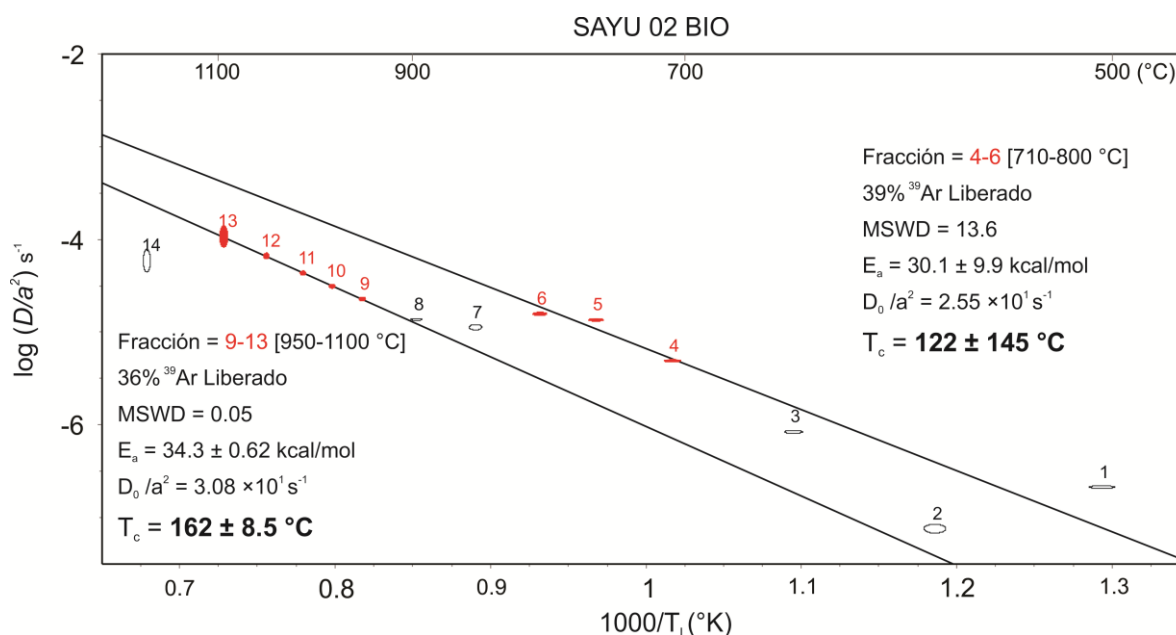


Figura 19. Diagrama de Arrhenius biotita Sayu 02.

La biotita Conc 01 libera ~13% del ^{39}Ar a una temperatura relativamente baja en las etapas colectadas a 570 y 625°C, estos datos se identifican en el diagrama de Arrhenius con los números 1 y 2 (Figura 20) y no fueron utilizados para determinar E_a ni T_c . Para las etapas colectadas de 700 a 800°C se libera 15% del ^{39}Ar y con estos 3 datos se calculó la E_a de 35.9 ± 3.8 kcal/mol. Para las cinco fracciones colectadas entre 950 y 1095°C se obtiene una E_a de 35.8 ± 3.6 kcal/mol.

En ambos casos las líneas rectas son consideradas confiables con MSWD de 1.7 y 2.5 respectivamente. Para el segmento que comprende de 700 a 800°C se obtienen T_c de 181 ± 54 y 196 ± 56 a una tasa de enfriamiento de 5 y 20 °C/Ma respectivamente. Mientras que las T_c para el segmento de 950 a 1095°C se calcularon valores de 189 ± 50 y 206 ± 52 a una tasa de enfriamiento de 5 y 20 °C/Ma respectivamente. En ambos casos los datos son estadísticamente indistinguibles dentro de 1σ de incertidumbre (ver Tabla 15).

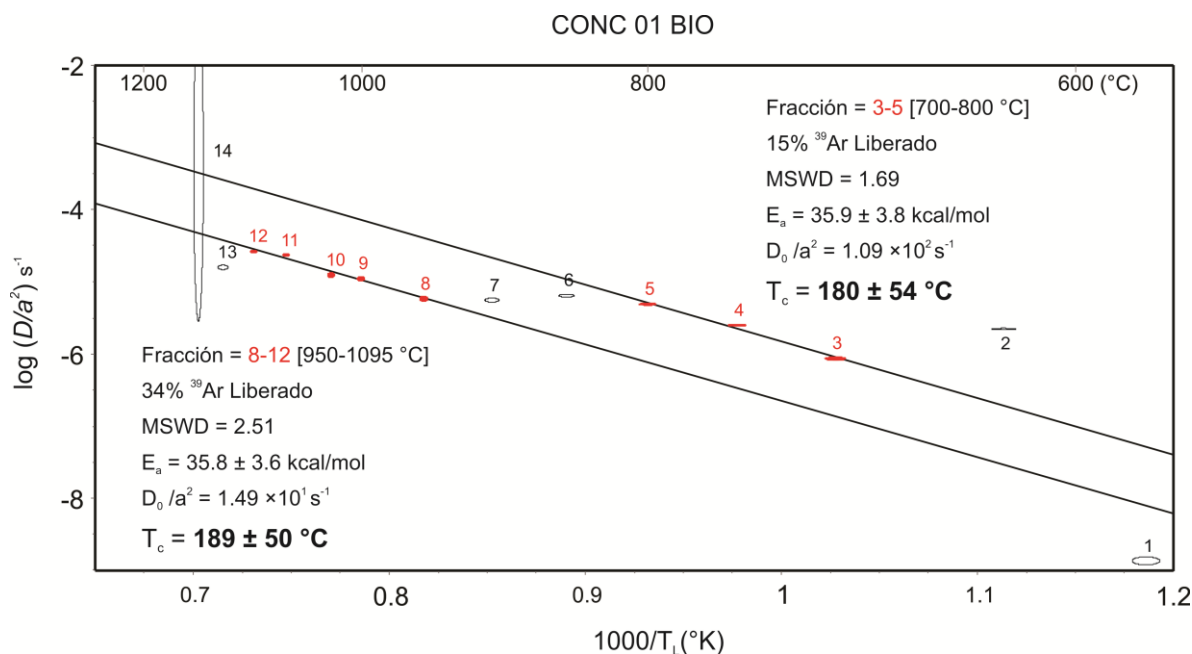


Figura 20. Diagrama de Arrhenius biotita Conc 01.

El experimento de difusión para la biotita Oro 01 se inició a 485°C incrementando la temperatura en aproximadamente 50°C para cada etapa. Para las etapas colectadas entre 485 a 625°C solamente se liberó un 5% del ^{39}Ar . En las siguientes etapas aumentó la cantidad de argón liberado. Las cuatro fracciones liberadas entre 685 y 820°C representan el 23% del total del ^{39}Ar liberado. En el diagrama de Arrhenius (Figura 21), se calculó la E_a de 32.9 ± 1.6 kcal/mol para las etapas 5 a 8 que contienen una cantidad significativa del ^{39}Ar . Un resultado estadísticamente indistinguible con respecto a la E_a (32.1 ± 1.3 kcal/mol) fue obtenido incluyendo las fracciones colectadas de 485 a 820°C.

La mayor parte del ^{39}Ar (49%) se liberó en las cuatro fracciones colectadas entre 925 y 1100°C y con estas se obtuvo en el diagrama de Arrhenius (Figura 21) una E_a de 48.9 kcal/mol. Las E_a para cada segmento rinden una T_c de 177 ± 24 y $297 \pm 118^\circ\text{C}$ respectivamente, calculados a una tasa de enfriamiento de $20^\circ\text{C}/\text{Ma}$ (ver Tabla 15).

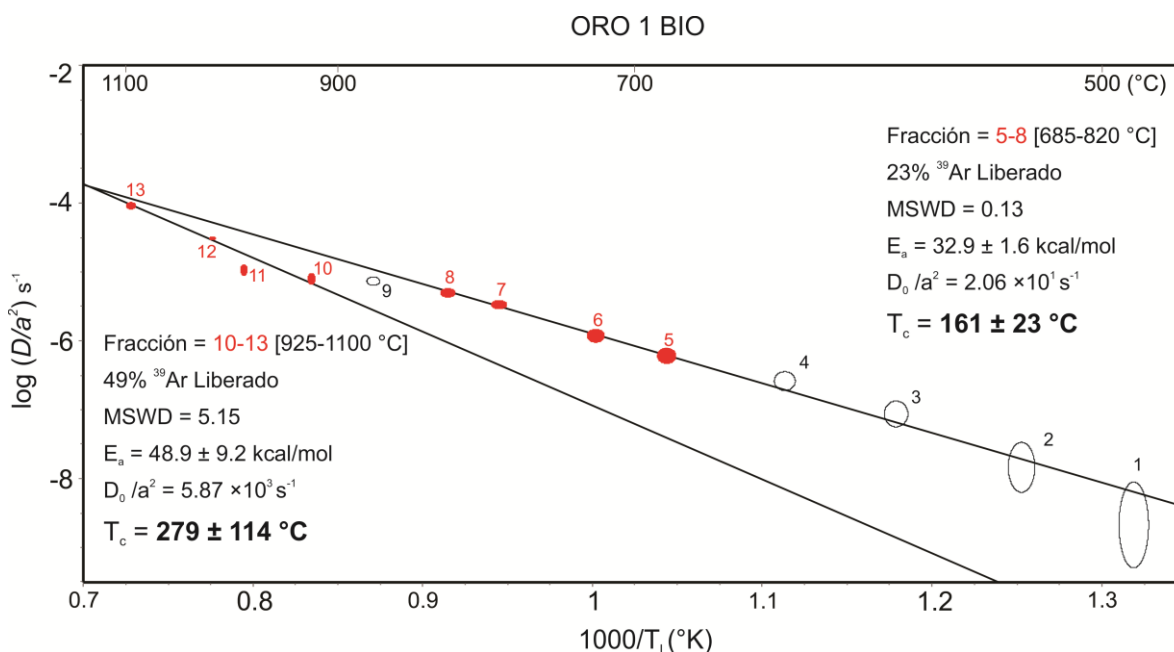


Figura 21. Diagrama de Arrhenius biotita Oro 01.

El experimento de difusión realizado para la biotita Roca 22J 1 fue el más detallado de todos los experimentos con un total de 20 fracciones colectadas entre 500 y 1350°C. La biotita Roca 22J 1 se caracterizó por liberar el ^{39}Ar a alta temperatura en comparación al resto de las biotitas analizadas en este estudio. Las 7 fracciones colectadas entre 500 y 750°C representan menos del 3% del total del ^{39}Ar liberado. Una porción significativa (17%) del ^{39}Ar se libera entre 800 y 875°C, con estos datos se obtiene en el diagrama de Arrhenius (Figura 22) una E_a de 46.6 ± 8.5 kcal/mol. Sin embargo, la mayor parte del ^{39}Ar (69%) se liberó en las seis fracciones colectadas entre 950 y 1150°C. Con estos datos se obtiene en el diagrama de Arrhenius (Figura 22) una E_a de 69.7 ± 4.2 kcal/mol, la E_a y T_c más altas de las biotitas analizadas en este proyecto (ver Tabla 15).

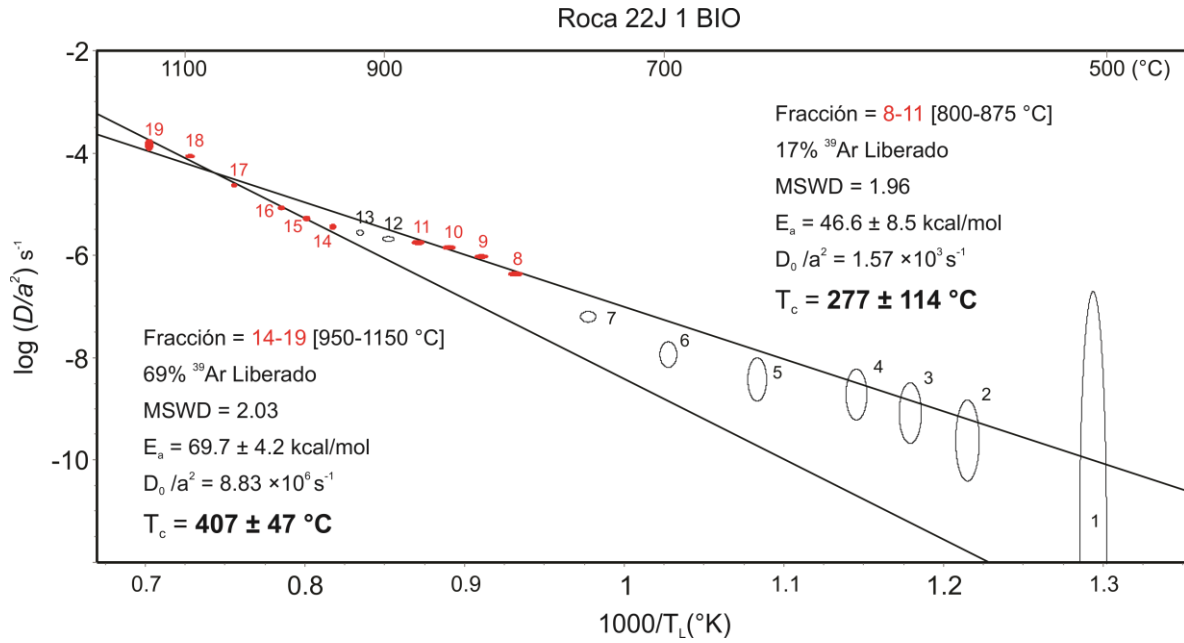


Figura 22. Diagrama de Arrhenius biotita Roca 22J 1.

Con el propósito de comparar el comportamiento de una biotita de origen volcánico con biotitas de origen intrusivo se incluyó en el grupo de muestras analizadas un concentrado de biotita preparado de la riodacita LF 1. Se observó para esta muestra un patrón similar tanto en la liberación de argón como en los parámetros obtenidos de los experimentos de difusión. Se liberó 18% del total del ^{39}Ar en tres etapas colectadas entre 570 y 700°C. Con estos datos se obtiene en el diagrama de Arrhenius (Figura 23) una E_a de $37.7 \pm 3.8 \text{ kcal/mol}$. Una porción mayor del ^{39}Ar (41%) se liberó en las cuatro fracciones colectadas entre 1000 y 1150°C. Los datos de estas cuatro fracciones se encuentran alineadas en el diagrama de Arrhenius (Figura 23) y permiten obtener una E_a de $48.4 \pm 2.4 \text{ kcal/mol}$. Las T_c calculadas a partir de las E_a de la biotita LF 1 (ver Tabla 15) son comparables a los obtenidos para las muestras de biotita provenientes de rocas intrusivas.

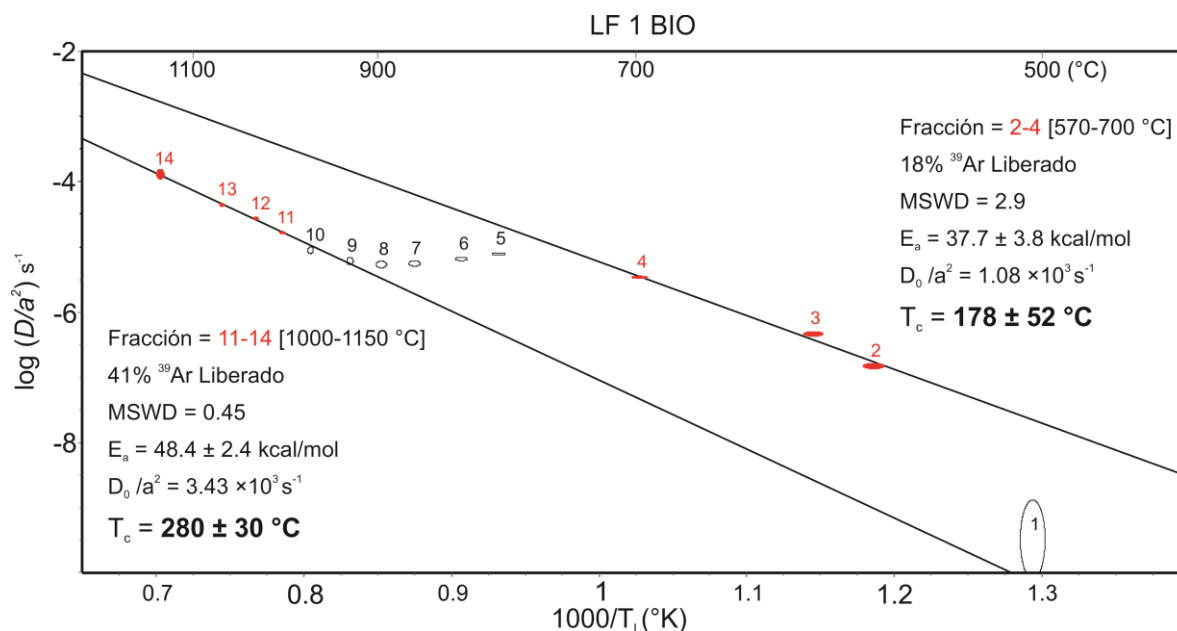


Figura 23. Diagrama de Arrhenius biotita LF 1.

3.4.2 Hornblendas

Con el propósito de verificar si los parámetros de difusión dependen de las etapas seleccionadas en el experimento de difusión, se realizaron dos experimentos de difusión con el concentrado de hornblenda de la muestra Conc 01 entre 850 y 1350 $^\circ\text{C}$. En el primer experimento se colectaron 11 fracciones y se obtuvo 45% del ^{39}Ar liberado en las cuatro fracciones colectadas entre 970 y 1070 $^\circ\text{C}$. Para el segundo experimento, además de realizar mayor detalle colectando 15 fracciones, se seleccionaron temperaturas diferentes para las etapas de calentamiento. En el segundo experimento se liberó 41% en las cinco fracciones colectadas entre 990 y 1065 $^\circ\text{C}$. Para facilitar la comparación de los resultados los datos de los dos experimentos se graficaron juntos en el diagrama de Arrhenius (Figura 24). En color azul se muestran los datos del primer experimento y en color rojo se identifican los datos del segundo experimento. Las E_a obtenidas en cada experimento fueron de 102.6 ± 12.3 y $96.4 \pm 4.1 \text{ kcal/mol}$, estas son estadísticamente iguales dentro de 1σ de incertidumbre.

Se hace notar que las elipses de incertidumbre individuales para los datos del segundo experimento son más pequeñas que las de los datos del primer experimento y también que la línea recta definida por los datos del segundo experimento está mejor constreñida (MSWD = 0.4 para los 5 valores ajustados). Las T_c obtenidas para los dos experimentos realizados (ver Tabla 15) son estadísticamente iguales dentro de 1σ de incertidumbre.

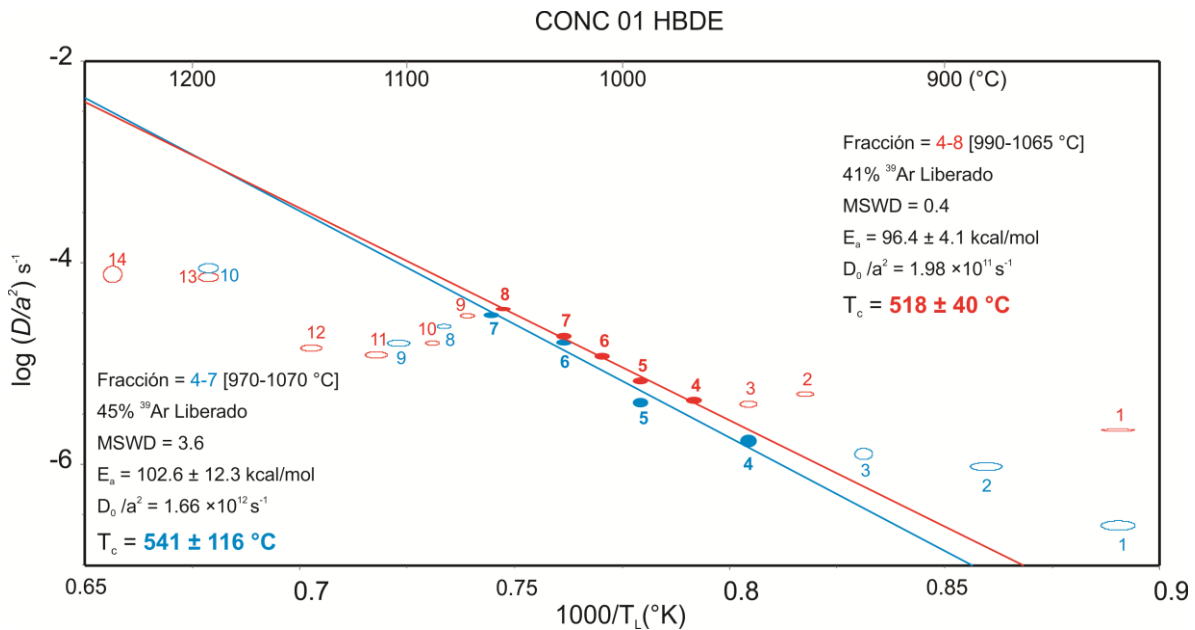


Figura 24. Diagrama de Arrhenius hornblenda Conc 01. Los datos del primer experimento se muestran en color azul y los datos del segundo experimento en color rojo.

La muestra BLC 12 es una roca subvolcánica. Se extrajo el argón en 15 etapas de calentamiento entre 800 y 1350°C. Para las seis primeras fracciones colectadas entre 800 y 930°C solamente se liberó un 15% del total del ^{39}Ar . La mayor parte del ^{39}Ar (53%) se obtuvo en 6 fracciones colectadas entre 970 y 1090°C. Con estas fracciones se obtuvo en el diagrama de Arrhenius (Figura 25) una E_a de $132 \pm 13 \text{ kcal/mol}$ que resulta en una T_c de $625 \pm 109 \text{ °C}$ a una tasa de enfriamiento de 5 °C/Ma y una T_c $641 \pm 112 \text{ °C}$ (ver Tabla 15) calculada con una tasa de enfriamiento de 20 °C/Ma .

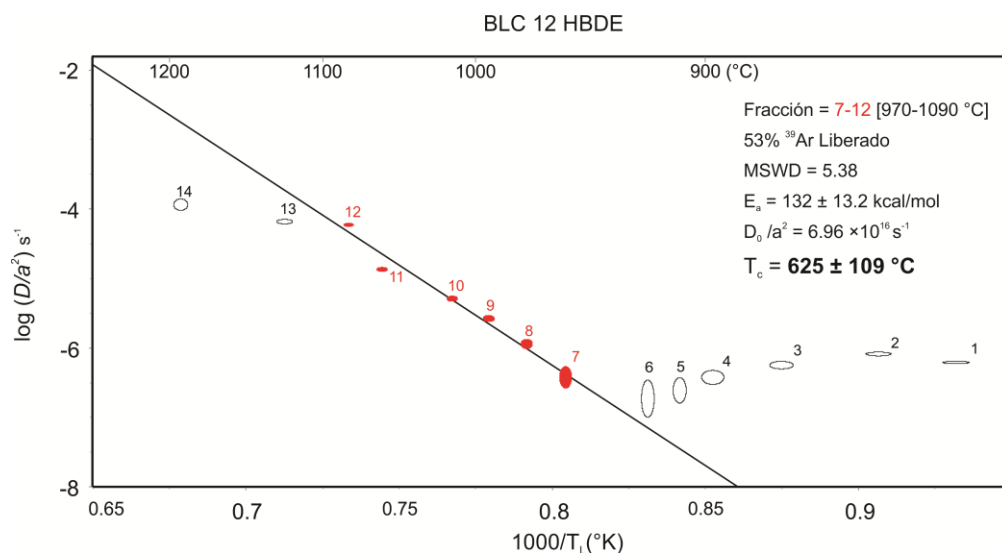


Figura 25. Diagrama de Arrhenius hornblenda BLC 12.

Tabla 15. Energía de activación y temperatura de cierre calculada a diferentes tasa de enfriamiento.

Muestra	T ^a	% ³⁹ Ar ^b	E _a ^c	MSWD / n ^d	5 ^e	10 ^e	20 ^e
Sayu 01	710 a 800	43	44.2 ± 10.8	8.5 / 3	220 ± 136	228 ± 139	236 ± 141
biotita	950 a 1060	36	47.5 ± 2.4	0.4 / 4	259 ± 30	267 ± 31	276 ± 31
Sayu 02	710 a 800	39	30.1 ± 9.9	13.6 / 3	122 ± 144	129 ± 146	136 ± 149
biotita	950 a 1100	36	34.3 ± 0.6	0.05 / 5	162 ± 8.5	170 ± 8.7	178 ± 8.8
Conc 01	700 a 800	15	35.9 ± 3.8	1.7 / 3	181 ± 54	188 ± 55	196 ± 56
biotita	950 a 1095	34	35.8 ± 3.6	2.5 / 5	189 ± 50	198 ± 52	206 ± 52
Oro 01	685 a 820	23	32.9 ± 1.6	0.1 / 4	161 ± 23	169 ± 23	177 ± 24
biotita	925 a 1100	49	48.9 ± 9.2	5.2 / 4	279 ± 114	288 ± 116	297 ± 118
Roca 22J1	800 a 875	17	46.8 ± 8.5	2.0 / 4	277 ± 115	286 ± 117	295 ± 119
biotita	950 a 1150	69	69.7 ± 4.2	2.0 / 6	407 ± 47	417 ± 48	426 ± 49
LF 1	570 a 700	18	37.7 ± 3.8	2.9 / 3	178 ± 52	185 ± 53	193 ± 54
biotita	1000 a 1150	41	48.4 ± 2.4	0.4 / 4	280 ± 30	289 ± 31	298 ± 31
Conc 01	970 a 1070 ^f	45	102.6 ± 12.3	3.6 / 4	541 ± 116	550 ± 117	559 ± 119
hornblenda	990 a 1065 ^g	41	96.4 ± 4.1	0.4 / 5	518 ± 40	527 ± 41	536 ± 41
BLC 12	970 a 1090	53	132.0 ± 13.2	5.4 / 6	625 ± 109	633 ± 111	641 ± 112
hornblenda							

^a Temperatura en °C de las etapas utilizadas para calcular la Energía de activación (E_a) en el diagrama de Arrhenius. ^b % del total del ^{39}Ar liberado en el segmento ^c Energía de activación en kcal/mol. ^d medida de la bondad del ajuste (por sus siglas en inglés MSWD mean squares weighted deviation) y n es el número de datos ajustados. ^e tasa de enfriamiento en °C/Ma. ^e primer experimento. ^f segundo experimento.

3.5 Resumen de resultados

En la Tabla 15 se presentan los resultados de la Energía de activación (E_a) y temperaturas de cierre (T_c) calculadas para tasas de enfriamiento de 5, 10 y 20°C/Ma. Además se indican las etapas de temperatura consideradas, el porcentaje de ^{39}Ar liberado y la bondad del ajuste de la recta utilizada para calcular la E_a . En este trabajo se tomaron los siguientes criterios para seleccionar la mejor T_c para cada muestra: a) el segmento del experimento debe contener al menos el 30% del ^{39}Ar para ser considerado significativo; b) los datos a utilizarse deben de contener un mínimo de 3 fracciones consecutivas; y c) el valor para el MSWD debe ser pequeño, es decir, aquel con una mejor bondad del ajuste de los datos.

Puesto que las biotitas analizadas muestran en el diagrama de Arrhenius dos grupos de datos que definen líneas rectas, se tomó en cuenta que los parámetros obtenidos de los experimentos de difusión para el segmento obtenido por encima de los 900°C generalmente se encontraba mejor definido ya sea por contener un mayor número de datos y/o mayor concentración de ^{39}Ar liberado y/o una mejor bondad de ajuste de la línea recta indicado por valores de MSWD ~ 1 o menor que 1.

Solo se analizaron dos hornblendas en este estudio. Se realizaron dos experimentos con la hornblenda Conc 01 que rinden resultados estadísticamente indistinguibles dentro de 1σ de incertidumbre para la E_a como para la T_c . Los datos del segundo experimento realizado con la hornblenda Conc 01 rindieron resultados más precisos debido a que las incertidumbres individuales de los datos era menor que los del primer experimento y también porque se obtuvo una mejor bondad de ajuste de los datos. Por esta razón los valores obtenidos para el segundo experimento de esta muestra serán los utilizados a partir de aquí.

El resultado de E_a y T_c de la hornblenda BLC 12 es aceptable bajo los criterios definidos en este trabajo ya que fueron obtenidos con 6 fracciones consecutivas que representan el 53% del ^{39}Ar .

En la Tabla 16 se resumen los resultados de las muestras analizadas utilizando los criterios de selección arriba mencionados. Se incluye para referencia el tamaño de grano de la muestra analizada, los valores de Mg/Fe determinados por EDS, el grado de alteración determinado y el tipo de roca.

Tabla 16. Resumen de los resultados obtenidos para cada muestra.

Muestra	mineral	T_c en $^{\circ}\text{C}$	Tamaño μm	Mg/Fe ^a	Alteración	tipo de roca ^b
Rocas plutónicas						
Sayu 01	biotita	276 ± 31	700-425	6.3 / 28.1	1	Gdt
Sayu 02	biotita	178 ± 9	425-250	9.1 / 23.7	1-2	Mzg
Conc 01	biotita	206 ± 52	700-425	12.2 / 21.3	2-3	Mzg
	hornblenda	536 ± 41	425-250	9.6 / 19.6		
Oro 01	biotita	297 ± 118	700-425	10.1 / 25.4	<1	Mzg
Roca 22J1	biotita	426 ± 49	425-250	15.0 / 19.6	1	Qzd
Rocas subvolcánicas y volcánicas						
LF 1	biotita	298 ± 31	425-250	12.7 / 19.8	<1	Rd
BLC 12	hornblenda	641 ± 112	425-250	18.8 / 13.2	1-2	Dph

Abreviaturas; T_c temperatura de cierre en $^{\circ}\text{C}$ calculada con una tasa de enfriamiento de $20^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$; Gdt—Granodiorita; Qd—Cuarzo diorita. Mzg—Monzogranito; Qzd—cuarzo monzodiorita; Rd—riodacita; Dph—Diorita porfídica de hornblenda; ^a porcentaje peso de Mg y Fe determinados por análisis EDS; ^b Grado de alteración conforme a lo establecido por el IUGS (2015): 1—débil; 2—moderado; 3—fuerte. ^c tipo de roca según QAP—clasificación basada en el contenido modal de cuarzo, feldespato alcalino y plagioclasas (Diagrama QAP para rocas plutónicas de Streckeisen, 1976).

Capítulo 4. Discusión

4.1 Resultados

El propósito de este estudio fue determinar las temperaturas de cierre (T_c) en concentrados minerales de biotita y hornblenda, minerales comúnmente utilizados con el geocronómetro K-Ar. Para esto se realizaron experimentos de difusión de argón en el Laboratorio de Geocronología del CICESE. Para obtener las T_c a partir de los experimentos de difusión se adecuó el algoritmo desarrollado por G.W. Berger en la Universidad de Toronto. Los resultados obtenidos se integraron con la información recabada en el estudio petrográfico realizado para las muestras analizadas. En la Tabla 16 se presentó la síntesis de los resultados obtenidos incluyendo el tamaño de los cristales y su relación Mg/Fe obtenida mediante el análisis EDS. Las T_c reportadas fueron calculadas a una tasa de enfriamiento de 20°C/Ma. A continuación se discuten los resultados obtenidos.

La clasificación QAP de Streckeisen (1976) de las muestras SAYU 01, SAYU 02, CONC 01, ORO 1 previamente presentadas por Duque-Trujillo *et al.* (2014) es consistente con los valores publicados. Solamente se observaron pequeñas diferencias en los minerales primarios (e.g., cuarzo, feldespato y plagioclasa) y una diferencia no significativa en los porcentajes de minerales máficos de las rocas ígneas (e.g., biotita y hornblenda) sin afectar la clasificación y textura. Como información adicional para el presente estudio se revisó con mayor detalle la alteración en los minerales.

Las muestras de biotita Sayu 01 y Sayu 02 provienen del mismo cuerpo intrusivo. El tamaño de grano de la muestra SAYU 01 es mayor que el de la Sayu 02, por esta razón las biotitas analizadas son de tamaño diferente (Tabla 16).

Para la biotita Sayu 01 se obtuvo una $E_a = 47.5$ kcal/mol y una temperatura de cierre (T_c) de 276°C valores significativamente mayores que los obtenidos para la biotita SAYU 02 con una $E_a = 34.3$ kcal/mol y T_c de 178°C. Las edades $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ publicadas por Duque-Trujillo *et al.*, (2014) para las biotitas Sayu 01 y Sayu 02 son 48.71 ± 0.29 Ma y 43.91 ± 0.23 Ma respectivamente.

Cabe destacar que las edades $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ obtenidas por Duque-Trujillo *et al.*, (2014) para los minerales de biotita y hornblenda, son concordantes con los valores de T_c y E_a obtenidas en este trabajo. Además, se observa una variación de 6.3 a 9.1% en el contenido de Mg y un mayor índice de alteración. Se interpreta que la diferencia en los parámetros de difusión de estas muestras posiblemente sea debido a la combinación de la composición química, el grado de alteración y a la diferencia en el tamaño de los cristales de biotita de las muestras. La edad $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de las biotitas fue interpretada por Duque-Trujillo *et al.*, (2014) como producto de un reseteo posterior a la edad de intrusión. La diferencia en edad puede deberse a que la biotita Sayu 01 con una T_c y E_a mayor que la biotita Sayu 02, es menos susceptible de perder argón que la biotita Sayu 02.

Las edades reportadas por Duque-Trujillo *et al.*, (2014) para el monzogranito Conc 01 son: biotita ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar} - 56.26 \pm 0.34$ Ma); hornblenda ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar} - 55.72 \pm 0.47$ Ma) y zircón (U-Pb - 59.43 ± 0.51 Ma) valores que indican un enfriamiento relativamente rápido y/o un emplazamiento somero para este intrusivo. Se realizaron experimentos de difusión en biotita y hornblenda para el monzogranito Conc 01. A partir del análisis petrográfico se estima un índice de alteración entre 2 y 3 para la muestra Conc 01. La clorita y sericita observada está asociada principalmente a la biotita. En comparación con el resto de las biotitas analizadas en este estudio, la biotita Conc 01 liberó una cantidad significativa de ^{39}Ar a baja temperatura (i.e. 13.4% de ^{39}Ar entre 570 y 625°C). Es posible que este argón liberado a baja temperatura provenga de los microcristales de sericita.

Con los datos del experimento de difusión se obtuvo una T_c de 206°C , un valor relativamente bajo considerando que se analizaron cristales de biotita de tamaño entre 700 y $425\ \mu\text{m}$. Es posible que la alteración de sericita asociada a la biotita sea responsable de la baja T_c obtenida. Los análisis EDS realizados con la hornblenda Conc 01 indican una composición de 9.6 % peso para el MgO y de 19.6% peso para el FeO (ver Tabla 13). Para la hornblenda Conc 01 se obtuvieron resultados reproducibles con los dos experimentos de difusión realizados. La T_c de $536 \pm 41^\circ\text{C}$ que aquí se reporta es la obtenida en el segundo experimento, realizado en mayor detalle que el primero. La T_c obtenida es comparable con datos publicados por Harrison (1981), Berger y York (1981) y Reiners *et al.*, (2005).

Duque-Trujillo *et al.*, 2014, reporta edades de U-Pb en zircones de 21.29 ± 0.46 , Ar/Ar 19.07 ± 0.16 en biotitas y 17.65 ± 0.13 en feldespatos potásicos para la muestra Oro 01. Estas edades nos indican un enfriamiento rápido posterior a la intrusión del plutón. La edad más antigua corresponde al zircón, después la de la biotita y al final la del feldespato potásico. Este orden en las edades muestra correlación con las T_c publicadas en la literatura para cada minera, ya que el zircón tiene una T_c mayor a la biotita y la biotita mayor a la del feldespato-K. Así mismo determinamos que la T_c para la muestra Oro 1 en biotitas está dominada por el tamaño del cristal y su contenido de Mg.

Los resultados en la T_c de las dos muestras de hornblenda Conc 01 y BLC 12 demuestran que son concordantes con los trabajos de Gerling *et al.*, 1965, O'nions *et al.*, 1969 y Harrison, 1981. En estos trabajos se propone que conforme incrementa el contenido de Mg en los anfíboles también incrementa la E_a y en consecuencia su T_c . Para la hornblenda Conc 01 se obtuvo por EDS un contenido de 9.6% de Mg con una $T_c = 536 \pm 41^\circ\text{C}$ y $E_a = 96.4 \pm 4.1\ \text{kcal/mol}$ mientras que para la hornblenda BLC 12 se obtuvo por EDS una concentración de 18.8% de Mg con una $T_c = 641 \pm 112^\circ\text{C}$ y $E_a = 132 \pm 13\ \text{kcal/mol}$.

El mismo comportamiento podría atribuirse a las biotitas, por ejemplo en el caso de la biotita Roca 22J 1. Es la biotita con mayor contenido de Mg de todas las muestras analizadas en este proyecto y también es la biotita con la T_c ($426 \pm 49^\circ\text{C}$) y la E_a (69.7 ± 4.2 kcal/mol) más alta. A consecuencia de su E_a alta, la biotita Roca 22J 1 libera una fracción de ^{39}Ar del 69% para el segundo episodio de difusión que comprende de 950 a 1150°C .

La muestra LF 1 es la única roca volcánica analizada en este estudio, a pesar de ello se obtuvo una T_c de $298 \pm 31^\circ\text{C}$ a una tasa de $20^\circ\text{C}/\text{Ma}$, cuyo valor está dentro del rango de T_c del grupo de la biotita. Si bien cabe señalar que la temperatura a la que libera el ^{39}Ar la muestra es mayor al de las otras biotitas analizadas.

La difusión del argón en las biotitas está claramente influenciado de manera significativa por las variaciones en la composición química y su tamaño. También es posible que las biotitas con planos paralelos (001) a la interfaz, incrementen en contenido de Mg y disminuya el Fe, tal y como el estudio de Usuki, (2002) lo refiere. Esas variaciones son evidencias de anisotropía de Fe-Mg de difusión interna dentro de la biotita durante el enfriamiento. Por lo que es posible que para estudios de termocronometría influya la orientación cristalográfica y el gradiente composicional en la biotita. Harrison *et. al.*, (2005) menciona que las diferentes proporciones de cationes presentes en la estructura de la biotita (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , F^- , Cl^- y OH^-) cause una variación por encima del 5% en el volumen molar del cristal. Probablemente este rango en la estructura de las biotitas cause que los coeficientes de difusión de Ar varíen en un orden de magnitud. Si el argón es mejor transportado por el plano del clivaje de la biotita (001) como menciona Usuki, (2002), los halógenos sustituidos por grupos de OH pueden jugar un importante papel en la capacidad retentiva del argón, disminuyendo el contenido de Fe el cual tiene mayor polarización que el Mg. O en caso contrario si el Flúor sustituye OH puede aumentar la E_a a una tasa de 5 kcal/mol.

Capítulo 5. Conclusiones

- El algoritmo *Dodson* desarrollado en este trabajo calcula satisfactoriamente los parámetros de difusión, la E_a y la T_c . Este algoritmo es una adaptación del desarrollado por Berger y York (1981) basándose en el modelo propuesto por Dodson en 1973 para la difusión de argón.
- Los resultados obtenidos confirman que la T_c para el geocronómetro K-Ar en biotita y hornblenda depende de su composición química, historia de enfriamiento y tamaño de grano.
- La T_c es poco sensible a cambios en la tasa de enfriamiento. Utilizando diferentes valores para este parámetro la T_c varía dentro de 1σ de incertidumbre.
- Los datos obtenidos con las hornblendas concuerdan con lo propuesto por Gerling *et al.*, (1965) y O'Nion *et al.*, (1969), donde el incremento en el contenido de Mg en los anfíboles es correlativo con un incremento en la E_a y en consecuencia un aumento en la T_c . Este comportamiento también fue observado con la biotita Roca 22J1.
- Los parámetros de difusión y T_c calculadas a partir de minerales ortomagmáticos de rocas subvolcánicas y volcánicas rinden valores aceptables.
- Debido a que para los minerales del grupo de la biotita y hornblenda su T_c es función de diversos parámetros, no se recomienda utilizar de forma rutinaria valores publicados.

En ausencia de un experimento de difusión se sugiere tener en cuenta la composición química del mineral y el patrón de liberación de argón en función de la temperatura para realizar una estimación de la T_c .

- La determinación de la T_c a partir de experimentos de difusión aporta una ventaja sobre el uso de las T_c publicados.

Referencias

- Allègre, C.J. (2008). Isotope Geology. Laboratory study of diffusion and extrapolation. (pp. 64-67). Cambridge.
- Berger, G.W. (1975). $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ step heating of thermally overprinted biotite, hornblende and potassium feldspar from Eldora, Colorado. *Earth and Planetary Science Letters*, 26, 387-408.
- Berger, G.W., and York, D. (1981). Geothermometry from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 795-811.
- Brady, J.B. (1995). Diffusion data for silicate minerals, glasses, and liquids. American Geophysical Union, 269- 289.
- Braun, J., Beek, P., Batt, G. (2012). Quantitative Thermochronology. Basics of thermochronology: from t-T paths to ages. (pp. 31-43). Cambridge University Press.
- Buda, G., Koller, F., Kovács, J., and Ulrych, J. (2004). Compositional variation of biotite from variscan granitoids in Central Europe: A statistical evaluation. *Acta Mineralogica-Petrographica*, 45, 21-37.
- Crank, J. (1975). The mathematics of diffusion. Oxford University Press, New York, 44-88.
- Dao, G.C., Ming, M.J., Hong, S.X., and Zhi, P.P. (1992). Preliminary study on argon diffusion from biotite at high temperature and pressure. *Chinese Science Bulletin*, 37, 1185-1188.
- Dalrymple, B.G., and Lanphere, M.A. (1969). Potassium-Argon Dating. The Potassium-Argon clock-How it works & Argon Loss. (pp. 43-158). W.H. Freeman and Company.
- Daoudene, Y., Ruffet, G., Cocherie, A., Ledru, P., Gapais, D. (2011). Timing of exhumation of the Ereendavaa metamorphic core complex (north-eastern-Mongolia)-U-Pb and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ constraints. *Journal of Asian Earth Sciences*, 62, 98-116.
- Deer, W. A., Howie, R. A., y Zussman, J. (1992). *An introduction to the rock-forming minerals* (Vol. 696). London: Longman.

- Dickin, A.P. (1995). Radiogenic Isotope Geology. Thermochronometry. (pp. 255-274) Cambridge University Press
- Dodson, M.H. (1973). Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 40, 259-279.
- Dodson, M.H. (1986). Closure profiles in cooling systems. *Master Sci Forum*, 7, 145, 154.
- Duque-Trujillo, J., Ferrari, L., Orozco-Esquivel, T., López-Martínez, M., Lonsdale, P., Bryan, S.E., Kluesner, J., Piñero-Lajas, D., and Solari, L. (2014), Timing of rifting in the southern Gulf of California and its conjugate margins: Insights from the plutonic record. *Geological Society of American Bulletin*, 10, 1130.
- Faure, G. (1986). Principles of Isotope Geology. The $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Method of dating. (pp. 93-108). John Wiley & Sons.
- Fortier, S.M., and Giletti, B.J. (1989). An empirical model for predicting diffusion coefficients in silicate minerals. *Science*, 245, 1481-1484.
- Foster, Jr. C.T. (1983). Thermodynamic models of biotite pseudomorphs after staurolite. *American Mineralogist*, 68, 389-397.
- Ganguly, J., Tirone, M. (2009). Closure temperature, cooling age and high temperature thermochronology. *Physics and Chemistry of the Earth's Interior*, 89-99.
- Gerling, E.K., Kol'stova, T.V., Petrov, B.V. (1965). On the suitability of amphiboles for age determination by the K-Ar method. *Geokhimiya* 2, 219-226.
- Grove, M., and Harrison, T.M. (1994). Argon loss from F-OH phlogopite. *U.S. Geologic Survey Circular*, 1107, 19.
- Grove, M., and Harrison, T.M. (1996). $^{40}\text{Ar}^*$ diffusion in Fe-rich biotite. *American Mineralogist*, 81, 940-951.
- Guidotti, C.V. (1984). Micas in metamorphic rocks. In *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 13, 357-468.

- Guidotti, C.V., and Cheney, J.T. (1975). Interrelationship between Mg/Fe ratio and Octahedral Al content in Biotite, 60, 849–853.
- Harrison, T.M., Duncan, I., and McDougall, I. (1985). Diffusion of ^{40}Ar in biotite: Temperature, pressure and compositional effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 2461-2468.
- Harrison, T.M., Grove, M., Lovera, O.M., and Zeitler, P.K. (2005). Continuous thermal histories from inversion of closure profiles. *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 58, 389-409.
- Harrison, T.M., and Zeitler, P.K. (2005). Fundamentals of Noble Gas Thermochronometry. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 58, 123-149.
- Hess, J.C., Lippolt, H.J., and Wirth, R. (1987). Interpretation of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ spectra of biotites: Evidence from hydrothermal degassing experiments and TEM studies. *Chemical Geology*, 66, 137-149.
- Hodges, K.V., Harries, W.E., and Bowring, S.A. (1994). $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age gradients in micas from a high-temperature-low-pressure metamorphic terrain: Evidence for very slow cooling and implications for the interpretation of age spectra. *Geology*, 22, 55-58.
- Hyodo, H., and York, D. (1993). The discovery and significance of a fossilized radiogenic argon wave (argonami) in the earth's crust. *Geophysical Research Letters*, 20, 61-64.
- Kelley, S. (2002). K-Ar and Ar-Ar Dating. Department of Earth Sciences, U.K., 17, 785- 818.
- Lee, J.K.W. (1995). Multipath diffusion in geochronology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 120, 60-82.
- Lee, J.K.W., and Adama, A.A. (1992). Multipath diffusion: A general numerical model. *Computers & Geosciences*, 18, 531-555.

- Lister, G. S., Baldwin, S.L. (1996). Modelling the effect of arbitrary P-T-t histories on argon diffusion in minerals using the MacArgon program for the Apple Macintosh. *Tectonophysics*, 253, 83-109.
- López-Martínez, M., York, D., Hall, C.M., and James, J.A. (1984). Oldest reliable $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages for terrestrial rocks: Barberton Mountain Komatites. *Nature*, 307, 352-54.
- Lofgren, G. (1980). Experimental studies on the dynamic crystallization of silicate melts. *Physics of magmatic processes*, 487.
- Lovera, O.M. (1992). Computer programs to model $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ diffusion data from multidomain samples. *Computers & Geosciences*, 18, 789-813.
- Lovera, O.M., Richter, F.M., and Harrison, T.M. (1989). The $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ thermochronometry for slowly cooled samples having a distribution of domain sizes. *Journal of Geophysical Research*, 94, 17917 -17935.
- Lovera, O.M., Richter, F.M., and Harrison, T.M. (1991). Diffusion domains determined by ^{39}Ar released during step heating. *Journal of Geophysical Research*, 96, 2057 -2069.
- Lovera, O.M., Grove, M., Harrison, T.m., Mahon, K.I. (1997). Systematic analysis of K-feldspar $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ step heating results: I. Significance of activation energy determinations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 3171-3192.
- McDougall, I., and Harrison, T.M. (1999). *Geochronology and thermochronology by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ method*. Oxford Monographs on Geology and Geophysics, Oxford University Press, New York.
- O'niions, R.K., Smith, D.G.W., Baadsgaard, H. and Morton, R.D. (1969). Influence of chemical composition on argon retentivity in metamorphic calcic amphiboles from South Norway. *Earth Planet. 5*, 399-345.
- Reiners, W.P., Ehlers, T.A., and Zeitler, P.K. (2005). Past, Present, and Future of Thermochronology. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. 58, 1-18.

- Scaillet, S., Feraud, G., Ballevre, M., and Amouric, M. (1992). Mg/Fe and [(Mg, Fe) Si-Al₂] compositional control on argon behavior in high-pressure white micas: A ⁴⁰Ar/³⁹Ar continuous laser-probe study from the Dora-Maira nappe of the internal western Alps, Italy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 2851-2872.
- Usuki, T. (2002). Anisotropic Fe-Mg diffusion in biotite. *American Mineralogist*, 87, 1014-1017.
- Vance, D., Ayres, M., Kelley, S., Harris, N. (1998). The thermal response of a metamorphic belt to extension: constraints from laser Ar data on metamorphic micas. *Earth and Planetary Science Letters*, 162, 153-164.
- Westcott, M.R. (1966). Loss of argon from biotite in a thermal metamorphism. *Nature*, 210, 83-84.
- Wheeler, J. (1996). Diffarg: A program for simulating argon diffusion profiles in minerals. *Computer & Geosciences*, 8, 919-929.
- Whitney, D. L., & Evans, B. W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American mineralogist*, 95(1), 185.
- Wright, N., Layer, P.W., and York, D. (1991). New insights into thermal history from single grain ⁴⁰Ar/³⁹Ar analysis of biotite. *Earth and Planetary Science Letters*, 104, 70-79.
- Wu, L., Wang, F., Lin, W., Wang, Q., Yang, L., Shi, W., Feng, H. (2014). Rapid cooling of the Yanshan Belt, northern China: Constraints from ⁴⁰Ar/³⁹Ar thermochronology and implications for cratonic lithospheric thinning. *Journal of Asian Earth Sciences*, 90, 107-126.
- Yudin, D., Korzhova, S., Travin, A., Zhimulev, E., Murzintsev, N., and Moroz, T. (2014). The investigation of argon diffusion in phlogopite under high pressure conditions. *Geophysical Research Abstracts*, 16, 2320.

Apéndice

A.1 Temperaturas de cierre

Tabla 17. Temperaturas de cierre (Reiners, 2005).

Sistema de decaimiento	Mineral	Precisión Aproximada (% 1σ)	Temperatura de Cierre ($^{\circ}$ C)	Energía de Activación (kcal/mol)	Referencias
(U-Th)/Pb	zircón	1-2	>900	132	Cherniak y Watson (2001); Cherniak (2001)
	titanita/esfena	1-2	550-650	79	Cherniak (1993)
	monacita	1-2	~700	141	Cherniak et al. (2004)
	apatito	1-2	425-500	55	Chamberlain y Bowring (2001); Cherniak et al. (1991)
$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	hornblenda	1	400-600	65	Harrison (1981); Dahl (1996)
	biotita	1	350-400	50	Grove y Harrison (1996); Harrison et al. (1985)
	moscovita	1	300-350	43	Robbins (1972); Hames y Bowring (1994)
	feldespato-K	1	150-350	41-50	Foland (1994); Lovera et al. (1991; 1997)
<i>Fission-track</i>	titanita/esfena	6	(a) 240-300 (b) 380-420	105-115	(a) Coyle y Wagner (1998) (b) Watt y Durrani (1985); Naeser y Faul (1969)
	zircón	6	(a) 330-350 (b) 230	(a) 72-84 (b) 50	(a) Tagami et al. (1998); Rahn et al. (2004) (b) Brandon y Vance (1992); Brandon et al. (1998)
	apatito	8	90-120	46	Laslett et al. (1987); Ketcham et al. (1999)
(U-Th)/He	Titanita/esfena	3-4	160-220	46	Reiners y Farley (1999)
	zircón	3-4	160-200	41	Reiners et al. (2004)
	apatito	3-4	55-80	34	Farley (2000)

Nota: Las temperaturas de cierre se calcularon usando Dodson (1973 y 1979). Ver Hodges (2003) para una compilación más completa.

A.2 Método de datación $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

Breve descripción del método $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$. Para una descripción más detallada consultar, Dalrymple y Lanphere (1969), York y Farquhar (1972), Faure (1986), McDougall y Harrison (1988), Kelly, (2002) y Rasskazov *et al.*, (2010).

El método de datación $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ está basado en la formación de ^{39}Ar por irradiación de la muestra soportada por potasio (K), a partir del bombardeo de un flujo rápido de neutrones (2.5 MW) en un reactor nuclear antes de realizar las mediciones con transición (Rasskazov *et al.*, 2010). La reacción esperada es:



El K se mide por la trasmutación del ^{39}K a ^{39}Ar y la edad calculada sobre la base de la relación de isotopos de argón (Kelly, 2002). El ^{39}Ar es inestable y decae a ^{39}K por emisión de rayos beta β con una vida media de 269 años. Debido a que su tasa de decaimiento es lenta, ^{39}Ar puede ser tratado como si fuese estable durante el periodo de tiempo entre la irradiación y los análisis (Faure, 1986). Usando la formulación de Mitchell (1968), el número de átomos de ^{39}Ar formados en la muestra por la irradiación de neutrones es:

$$^{39}\text{Ar} = ^{39}\text{K} \Delta T \int \varphi(\epsilon) \sigma(\epsilon) d\epsilon \quad (11)$$

donde ^{39}K es el número de átomos de este isotopo en la muestra irradiada, ΔT es la duración de irradiación, $\varphi(\epsilon)$ es la densidad del flujo de neutrones a una energía ϵ , $\sigma(\epsilon)$ es la sección transversal de neutrones capturados de ^{39}K para los neutrones que tienen la energía ϵ y la integración se lleva a cabo en todo el espectro de energía de los neutrones. El número de átomos de ^{40}Ar radiogénico presentes en la muestra debido al decaimiento de ^{40}K durante su vida útil es:

$$^{40}\text{Ar}^* = \frac{\lambda_e}{\lambda} ^{40}\text{K} (e^{\lambda t} - 1) \quad (12)$$

λ_e es el decaimiento constante de ^{40}K por captura de electrones y λ es el total de decaimiento constante de ^{40}K . Después de la irradiación de neutrones de una muestra la relación $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ está dada por:

$$\frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{39}\text{Ar}} = \frac{\lambda_e}{\lambda} \frac{^{40}\text{K}}{^{39}\text{K}} \frac{1}{\Delta T} \frac{(e^{\lambda t} - 1)}{\int \varphi(\epsilon)\sigma(\epsilon) d\epsilon} \quad (13)$$

Ahora se define el parámetro J como:

$$J = \frac{\lambda}{\lambda_e} \frac{^{39}\text{K}}{^{40}\text{K}} \Delta T \int \varphi(\epsilon)\sigma(\epsilon) d\epsilon \quad (14)$$

Sustituyendo en la Ecuación (14) y por lo tanto dar lugar a:

$$\frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{39}\text{Ar}_K} = \frac{(e^{\lambda t} - 1)}{J} \quad (15)$$

Después de que la relación $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ del monitor se ha medido, J puede ser calculado a partir de:

$$J = \frac{(e^{\lambda t_m} - 1)}{^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K} \quad (16)$$

donde t_m es la edad conocida del monitor de flujo y $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ es el valor medido de esta relación en el monitor. El valor de J se determina mediante el uso de minerales “*standards*” de edad conocida para controlar el flujo de neutrones. Sustituyendo la Ecuación (14) en la Ecuación (13) y reordenando, se obtiene la Ecuación de edad Ar-Ar:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{39}\text{Ar}_K} J + 1 \right) \quad (17)$$

donde $^{39}\text{Ar}_K$ es el argón producto de la irradiación del ^{39}K , t es la edad aparente de la muestra. De esta manera se puede calcular la relación $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ del argón que se libera al fundir la muestra y obtener una estimación de la edad. El espectro de energía del flujo de neutrones de una muestra en particular que es expuesta durante la irradiación, depende de su posición dentro del contenedor de muestras. Por esta razón, se insertan varias muestras monitores de flujo (íd., estándar) en el

contenedor para saber las posiciones entre muestras desconocidas. El paquete entero es irradiado por varias horas en el reactor nuclear para permitir la producción de ^{39}Ar . Después de la irradiación, el argón en las muestras estándar es liberado por fusión en un sistema al vacío y la relaciones $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ son medidas por el espectrómetro de masas (Faure, 1986).

En el caso ideal, se supone que todo el ^{40}Ar en la muestra irradiada es o bien radiogénico o de la atmosférico, que todo el ^{36}Ar es la atmosférico y que ^{39}Ar es producido solamente por $^{39}\text{K}(n, p) ^{39}\text{Ar}$. En este caso los valores medidos de las relaciones ^{39}Ar y $^{36}\text{Ar}/$ pueden ser utilizadas para calcular la relación deseada de ^{40}Ar a ^{39}Ar radiogénico:

$$\frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{39}\text{Ar}_K} = \left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{39}\text{Ar}} \right)_m - 295.5 \left(\frac{^{36}\text{Ar}}{^{39}\text{Ar}} \right)_m \quad (18)$$

donde el subíndice m representa los valores medidos y 295.5 es la relación $^{39}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ de argón atmosférico. Sin embargo, los isótopos de argón también son producto de varias reacciones de interferencia causadas por la interacción de los neutrones con los isótopos de calcio, potasio y cloro en la muestra (Tabla 18). Por lo tanto, es necesario aplicar una serie de correcciones (v., Rasskazov *et al.*, 2010), que son especialmente sensibles en muestras de edades jóvenes ($\sim 10^6$ años) y aquellas con contenido de $\text{K}/\text{Ca} < 1.0$ (Faure, 1986).

Tabla 18. Reacciones nucleares de interferencia causadas por la irradiación de neutrones en la muestras minerales (Faure, 1986).

<i>Argón producido</i>	<i>Calcio</i>	<i>Potasio</i>	<i>Argón</i>	<i>Cloro</i>
^{36}Ar	$^{40}\text{Ca}(n, n\alpha)$	—	—	—
^{37}Ar	$^{40}\text{Ca}(n, \alpha)$	$^{39}\text{K}(n, n d)$	$^{36}\text{Ar}(n, \gamma)$	—
^{38}Ar	$^{42}\text{Ca}(n, n\alpha)$	$^{39}\text{K}(n, d)$ $^{41}\text{K}(n, \alpha, \beta^-)$	$^{40}\text{Ar}(n, n d, \beta^-)$	$^{37}\text{Cl}(n, \gamma, \beta^-)$
^{39}Ar	$^{42}\text{Ca}(n, \alpha)$ $^{43}\text{Ca}(n, n\alpha)$	$^{39}\text{K}(n, p)^a$ $^{40}\text{K}(n, d)$	$^{38}\text{Ar}(n, \gamma)$ $^{40}\text{Ar}(n, d, \beta^-)$	—
^{40}Ar	$^{43}\text{Ca}(n, \alpha)$ $^{44}\text{Ca}(n, n\alpha)$	$^{40}\text{K}(n, p)$ $^{41}\text{K}(n, d)$	—	—

^a Esta es la reacción principal en la cual el método $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ está basado.

A.3 Petrografía

Biotita SAYU 01

La muestra Sayu 01 es una roca granítica intrusiva, que conforme a la clasificación de Streckeisen (1976) corresponde a una granodiorita en base a su contenido modal de cuarzo, feldespato alcalino y plagioclasa. Duque Trujillo *et al.* (2014), clasifica la roca como cuarzodiorita en base a la composición normativa de Streckeisen y LeMaitre (1979), basada en la representación de saturación de sílice ($Q = \text{normativo} (Q/Q+Ab+Or+An) \times 100$) y la relación An/Or ($ANOR = \text{normativo} (An/An+Or) \times 100$); donde Q representa el cuarzo normativo y An/Or la relación de anortoclasa—ortoclasa. El contenido normativo de ANOR, está en el rango de 70-90% (eje de la abscisas) versus 5-20% de Q (eje de las ordenadas).

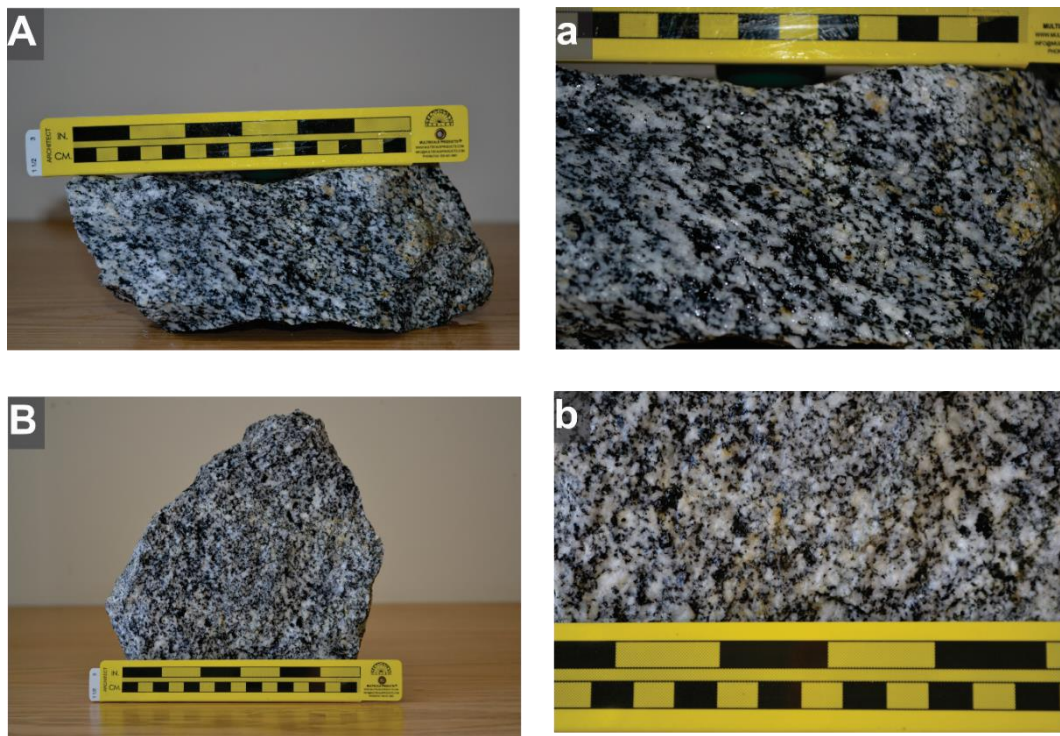


Figura 26. Muestra de mano de la roca granítica Sayu 01. A) Vista lateral de la roca que muestra la foliación magmática. a) Detalle de la foliación magmática. B) Vista frontal de la roca que muestra una distribución homogénea aparente de la composición mineralógica de la roca. b) Detalle de la roca que muestra tamaño de cristal y mineralogía. La escala representada en amarillo donde la parte superior corresponde a pulgadas (in) y la parte inferior a centímetros (cm).

La roca es holocristalina con una textura fanerítica, equigranular de grano medio. La roca muestra una distribución homogénea de los minerales en una de sus caras, dando una apariencia moteada. De forma contraria, en la cara lateral, se observa la presencia de foliación magmática mineral en la muestra de roca, definida por la orientación preferencial de cristales de color oscuro (e.g., piroxenos, anfíbol y biotita) y de color claro (e.g., cuarzo, plagioclasa y feldespato en un color beige).

En lámina delgada observamos una textura inequigranular y cristales con hábito subhedral en minerales de cuarzo, feldespato (oligoclasa), plagioclasa y biotita. También se observan cristales de feldespato alcalino (anortoclasa) que incluyen cristales de menor tamaño de minerales de biotita y minerales traza (apatito y zircón). Esta textura poiquilítica refleja diferencias en la densidad de nucleación y velocidad de crecimiento.

Los minerales de biotita de color marrón claro a marrón rojizo con colores altos de birrefringencia se encuentran formando agregados de cristales subidiomorfos donde aparece con textura ameboidal. Se observa cristales intersticiales, donde el hábito de los minerales tardíos está marcado por los límites de los cristales previos, ocupando los espacios intercristalinos de feldespato y cuarzo.

La relación de los cristales irregulares de biotita limitados por las caras de cristalinidad de cuarzo y feldespato, indica un desarrollo de un magma que cristalizó parcialmente en los que las posibilidades de crecimiento de los cristales de biotita se vieron restringidos por otros granos vecinos, o en minerales solo parcialmente corroídos que revela dos fases de cristalización. En algunos cristales de biotita se aprecia una textura simplectítica, formada por el intercrecimiento de biotita con cuarzo. El intercrecimiento está asociado a reacciones con presencia de fundidos residuales.

Los anfíboles (hornblenda) muestran hábito anhedral, debido al reemplazamiento parcial por minerales de calcita. En una cantidad muy pequeña se aprecian pequeños cristales subhedrales de color pardo verdoso y con un relieve alto a moderado, embebidos en cristales de biotita.

La roca presenta una alteración propilítica incipiente caracterizada por la presencia de calcita. En algunos cristales de biotitas y feldespatos se observan halos metamícticos, resultado de la emisión de radiación de los minerales traza (apatito y zircón).

Los cristales de biotita oscilan en un tamaño aproximado a 0.5 mm de largo por 0.2 mm de ancho. El tamaño relativo de los cristales de feldespato es mayor a otros cristales, con un rango de tamaño >1 mm. Los cristales de cuarzo tienen un tamaño de 0.4 a 0.7 mm aproximadamente.

En algunos cristales, se aprecian al centro e inferior de la imagen minerales con textura pertítica por la exsolución de un feldespato sódico (plagioclase sódica) dentro de un cristal de feldespato potásico. El intercrecimiento de feldespato potásico y plagioclase sódica es en forma de bandas o laminas delgadas perpendiculares al clivaje principal y siguiendo el plano del eje del clivaje secundario.

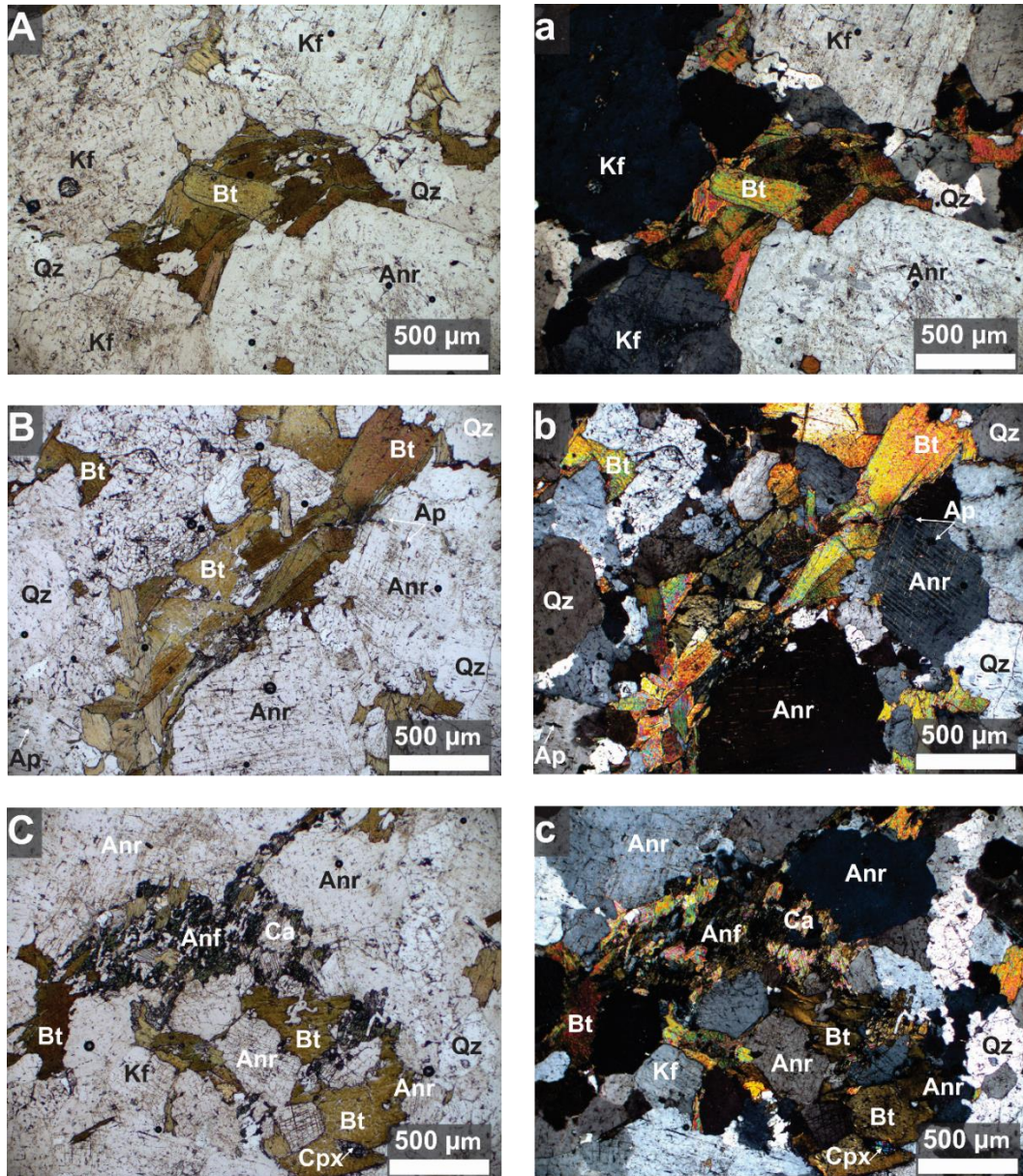


Figura 27. Microfotografías que ilustran particularidades y singularidades de la roca Sayu 01. A y a) Cúmulo de minerales de biotita, nótese en el centro un mineral de biotita con su característico hábito tabular rodeado por cristales ameboides de hábito anhedral y subhedral; el agregado de minerales de biotita se encuentra delimitados por fenocristales subhedrales de anortoclasa y cuarzo. B y b) Textura inequigranular seriada y una franja al centro conformada por agregados minerales de biotita; nótese los minerales de apatito en textura poiquilítica dentro de los minerales de anortoclasa y biotita. C y c) En la parte superior izquierda el mineral de hornblenda reemplazados por minerales de calcita de alta birrefringencia y en la parte inferior derecha se observa en textura poiquilítica un fenocristal de biotita. Letra mayúscula indica luz paralela y minúscula nicoles cruzados (NX); abreviaturas: Anf—anfíbol, Anr—anortoclasa, Ap—apatito, Bt—biotita, Ca—calcita, Cpx—clinopiroxeno, Kf—feldespato potásico, Qz—cuarzo.

Biotita SAYU 02

La muestra Sayu 02 es una roca plutónica de textura granítica, que conforme a la clasificación de Streckeisen (1976) corresponde a un monzogranito en base a su contenido modal de cuarzo, feldespato alcalino y plagioclasa. Duque Trujillo *et al.* (2014), clasifica la roca como granodiorita en base a la composición normativa de Streckeisen y LeMaitre (1979). El contenido normativo de ANOR, está en el rango de 50-70% (eje de la abscisas) versus 20-40% de Q (eje de las ordenadas).

Monzogranito biotítico de grano medio, holocristalino con una textura fanerítica y equigranular. Los enclaves presentes en la muestra de forma elongada constituidos principalmente por minerales máficos (i.e., biotita y hornblenda) y que representan el resultado de la mezcla (ingl., “*mingling*”) de magmas félsicos y máficos.

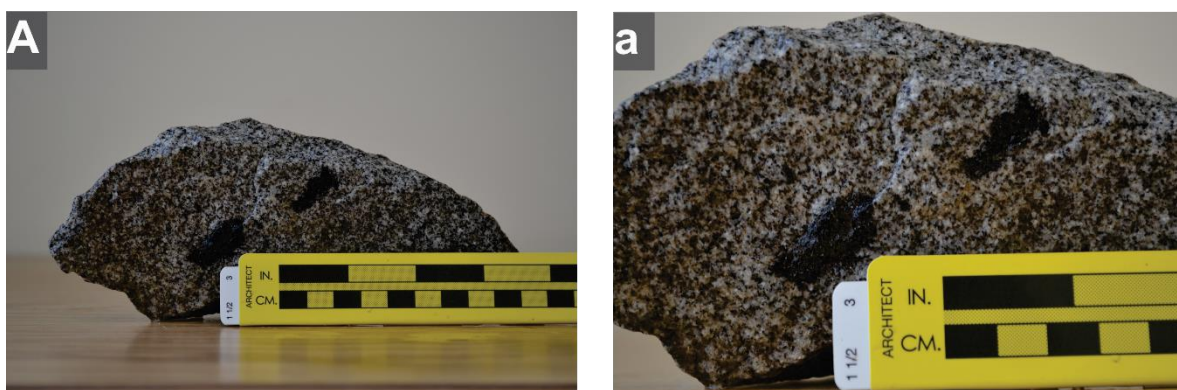


Figura 28. Muestra de mano de la roca Sayu 02. A) En una sección transversal de la roca se observa una textura granular con una distribución homogénea de la mineralogía y un ligero dominio de los minerales máficos (biotita y hornblenda); un rasgo notable es la presencia de enclaves magmáticos máficos con forma elipsoidal elongada y compuestos por concentrado de agregados minerales de biotita y hornblenda, ubicados en el centro y parte superior de la muestra. a) Una apreciación más detallada de la textura de la roca y los enclaves, que resalta un tamaño de estos últimos que se aproxima a 2 cm de largo y 1 cm de ancho. La escala representada en amarillo donde la parte superior corresponde a pulgadas (in) y la parte inferior a centímetros (cm).

En lámina delgada la roca Sayu 02 muestra una textura equigranular y en algunos casos se observa textura seriada hiatal con cristales subhedrales subidiomorfos. La textura general de la roca es intergranular con algunos cristales

de biotita de hábito tabular y otros con formas subhedrales elongados, de color marrón claro a pardos con tonalidades anaranjadas en sus bordes. Los minerales de biotita se encuentran formando cúmulos donde en algunos cristales se observan bordes de reacción en contacto con plagioclasas (i.e., oligoclasa), estos bordes son frecuentes en minerales hidratados (e.g., micas y anfíboles) que se producen cuando la biotita se hace inestable al disminuir la presión por el ascenso del magma. Algunos minerales de biotita muestran crecimiento de microcristales de moscovita en sus bordes.

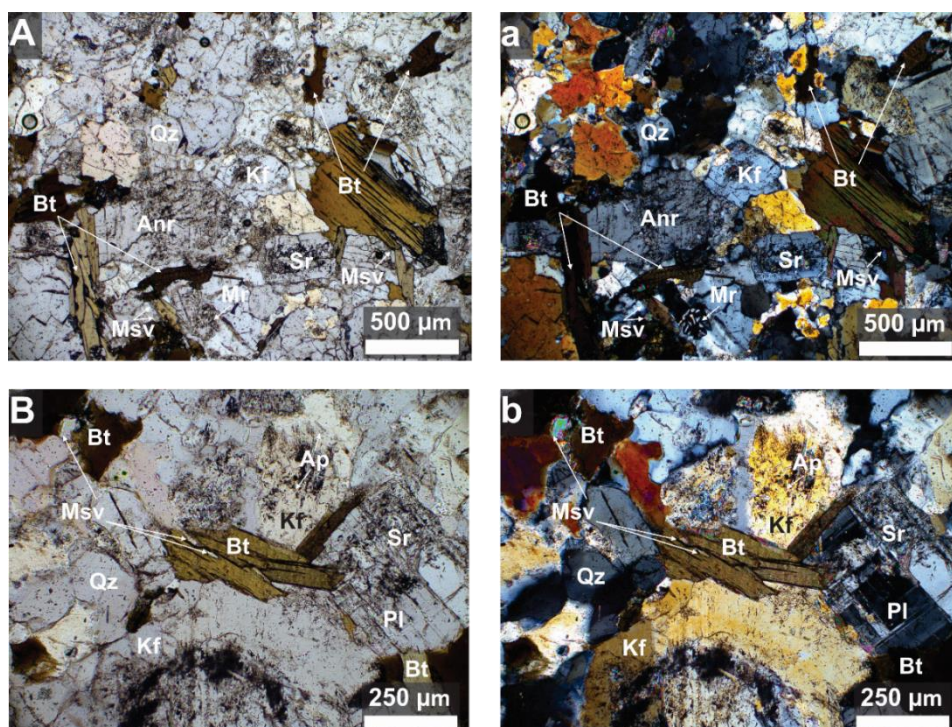


Figura 29. Microfotografías que ilustran particularidades y singularidades de la roca Sayu 02. A y a) Textura equigranular de la roca Sayu 02 donde se aprecian minerales de biotita con hábito subhedral, nótese su característico clivaje en el cristal derecho con crecimiento cristales de moscovita en su periferia; también se observa la presencia de sericita en el núcleo de un cristal de plagioclase. B y b) En la parte central se observa un agregado de cristales de biotita circundados por cristales de cuarzo, feldespato y plagioclase. La longitud promedio de los cristales es del orden de 0.3 mm. Letra mayúscula indica luz paralela y minúscula nicols cruzados (NX); abreviaturas: Anr—anortoclase, Ap—apatito, Bt—biotita, Kf—feldespato potásico, Msv—moscovita, Mr—mirmequítica, Pl—plagioclase, Qz—cuarzo, Sr—sericita.

La roca muestra presencia de alteración sericítica en algunos minerales. El agregado mineral de grano fino de micas del tipo moscovita en un cristal de plagioclase en cuyo núcleo se desarrolla alteración tipo sericita.

En algunos cristales se aprecia el desarrollo de una textura mirmequítica, por el crecimiento simplectítico entre cuarzo y plagioclasa. Ésta se produce fundamentalmente en aquellas zonas de la roca donde la plagioclasa está en contacto con feldespato potásico y su origen es principalmente *subsólidos*. En la, se aprecia un cristal grande de anortoclasa (centro) en contacto con biotita, feldespatos y plagioclasa (izquierda y arriba), de tal manera que el cristal inferior desarrolla una textura mirmequítica, con el cuarzo creciendo con forma vermicular. La plagioclasa de la derecha está ligeramente alterada a sericita.

Biotita CONC 01

La muestra Conc 01 es una roca plutónica de textura granítica, que conforme a la clasificación de Streckeisen (1976) corresponde a un monzogranito en base a su contenido modal de cuarzo, feldespato alcalino y plagioclasa. Duque Trujillo *et al.* (2014), clasifica la roca como granodiorita en base a la composición normativa de Streckeisen y LeMaitre (1979). El contenido normativo de ANOR, está en el rango de 50-70% (eje de la abscisas) versus 20-40% de Q (eje de las ordenadas).

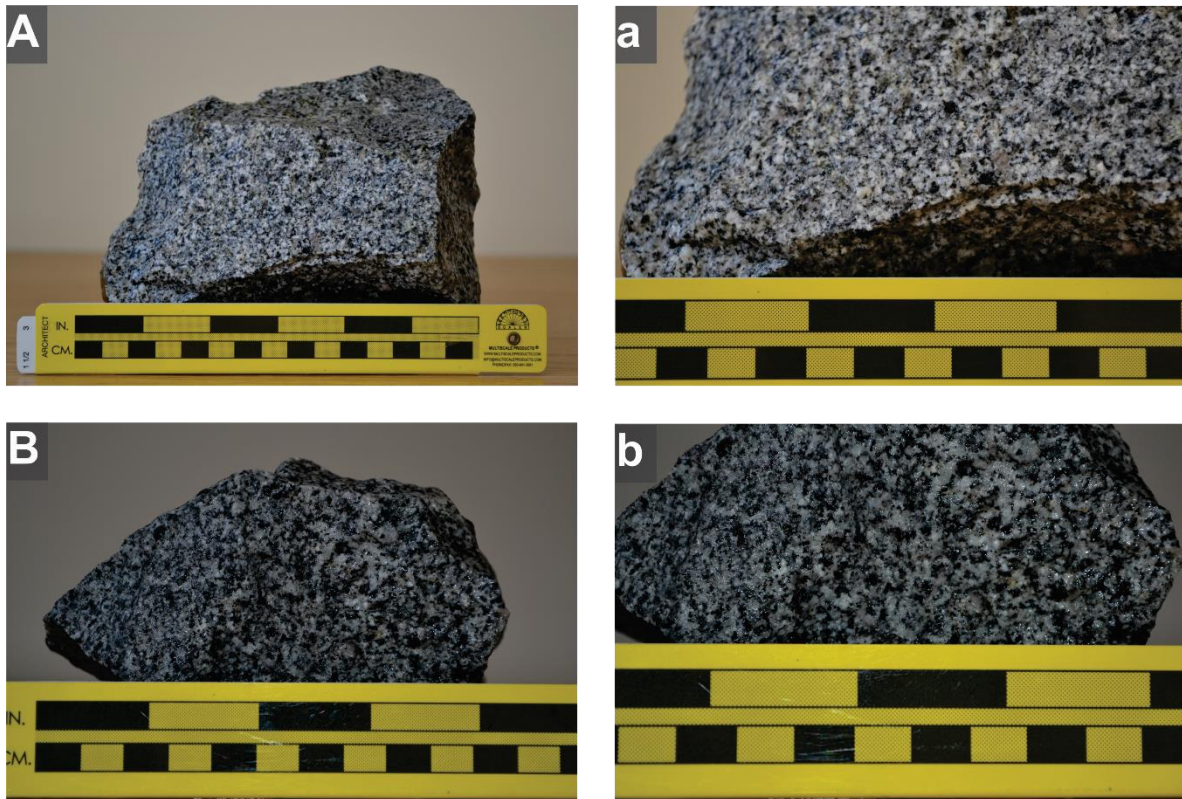


Figura 30. Muestra de mano de la roca granítica Conc 01. A) Vista frontal de la muestra, se observa una textura equigranular y homogénea. a) Detalle de la roca donde se parecía la presencia de feldespatos potásicos en color rosa claro. B) Vista lateral de la roca donde se percibe una ligera lineación de los minerales. b) Detalle de la roca que permite apreciar la presencia de clorita en algunos minerales máficos (e.g., hornblenda y biotita) dando un tono verdoso oscuro a estos minerales. La escala representada en amarillo donde la parte superior corresponde a pulgadas (in) y la parte inferior a centímetros (cm).

La textura general de la roca ígnea intrusiva leucocrata es holocristalina de grano medio, fanerítica, equigranular y hipidiomorfa. Los minerales félsicos corresponden a feldespato potásico en color rosa claro, plagioclasas en color blanco translucido, cuarzo en blanco color mate y los minerales en tonos oscuros corresponden a biotita y hornblenda. La roca presenta zonas con alteración de clorita localizadas.

En lámina delgada la roca granítica Conc 01 presenta una textura inequigranular, con minerales de hábito subhedral con cristales de 0.7 a 0.25 mm. La mineralogía está conformada por cristales de cuarzo, plagioclasa y feldespatos, que en algunos casos se encuentran alterados por sericita. Los minerales de plagioclasas se aprecia cierto idiomorfismo y formas prismáticas con maclado simple, polisintético, enrejado (i.e., ajedrez) y zonado oscilatorio y concéntrico. Esta característica implica la mezcla de fundidos con diferente grado de evolución. En algunas plagioclasas su núcleo está alterado por sericita. Los cuarzos y feldespatos potásicos son alotriomorfos y de menor tamaño que los cristales de plagioclasa.

Los cristales subhedrales e idiomorfos de biotita, en su mayoría de color marrón o pardo de intensidad media a fuerte con tonalidad a amarillo verdoso que presentan textura poiquilítica, donde cristales de plagioclasa de menor tamaño están contenidos dentro del mineral. Los minerales de biotita presentan cloritización, en algunos minerales es más evidente en los bordes de los cristales y en otros el mineral ha sido alterado en gran parte. También se observa en el núcleo de algunos cristales de biotita la presencia de una masa microcristalina de epidota, como mineral de alteración. El tamaño promedio de los cristales de biotita, está en el orden de 0.6 a 0.45 mm.

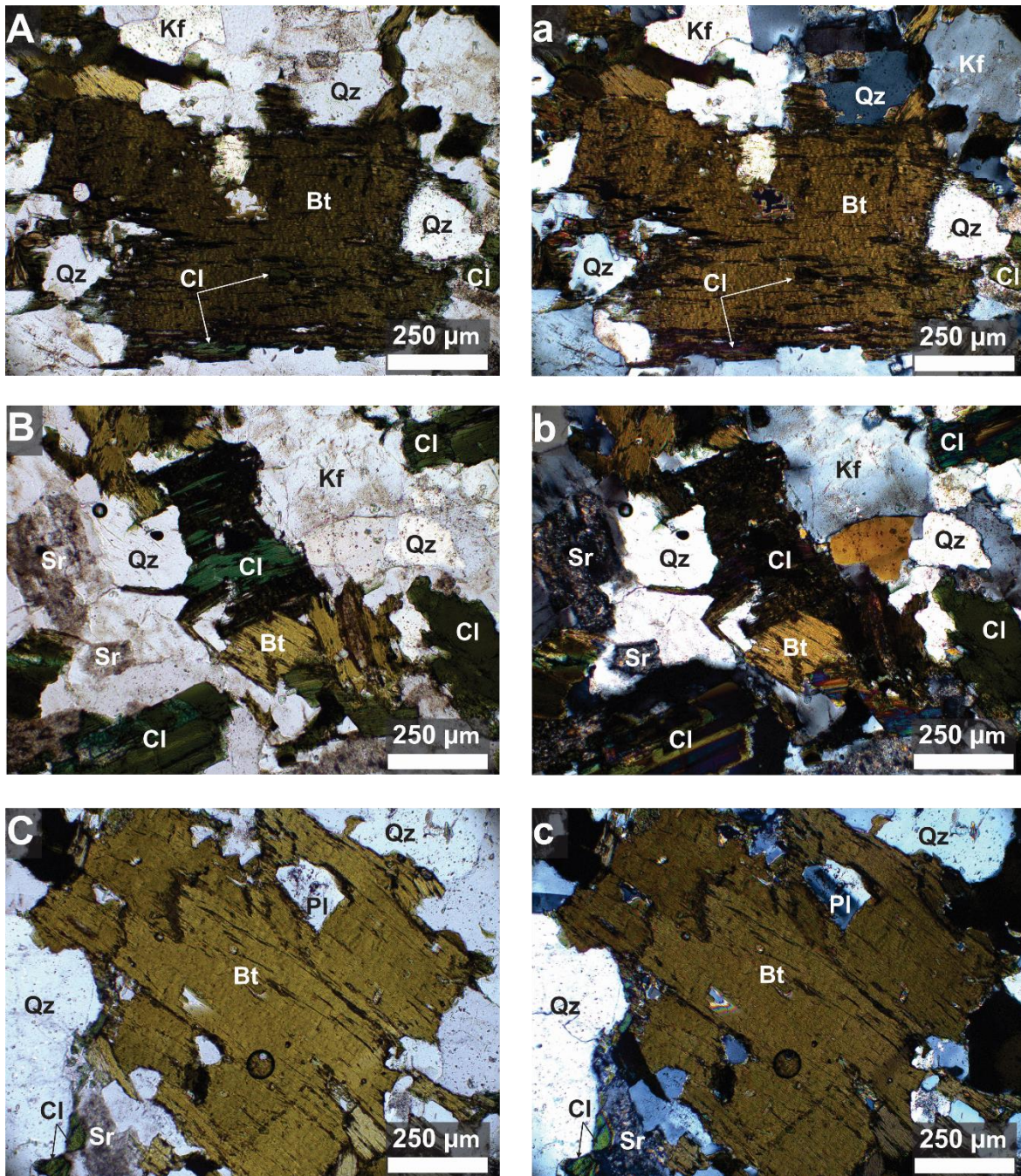


Figura 31. Microfotografías que ilustran particularidades y singularidades de la roca Conc 01. A, a) Fenocrystal marrón oscuro de biotita con alteración de clorita en verde. B, b) Cristal de biotita reemplazado en su totalidad por clorita de color verdoso en el centro e inferior y esquina derecha, a la izquierda un cristal de feldespato alterado por sericita. C, c) Fenocrystal de biotita sin alteración que incluye minerales de plagioclasa en textura poiquilítica. La letra mayúscula indica luz paralela y minúscula niclos cruzados (NX); abreviaturas: Bt—biotita, Cl—clorita, Kf—feldespato potásico, Pl—plagioclasa, Qz—cuarzo, Sr—sericita.

Hornblenda CONC 01

El análisis petrológico de los cristales de hornblenda, observamos fenocristales de hornblenda euhedrales y subhedrales. En algunos cristales prismáticos se aprecia un hábito hexagonal con formas más o menos elongada en el eje 010 y más ancho en su eje 110. Los minerales de hornblenda presentan su color característico en luz paralela de verde pálido, amarillo verdoso y pardo verdoso. En algunos minerales se observa la presencia de macla simple en cuña con orientación 010, evidencia de deformación dúctil en la roca.

El tamaño de los cristales oscila en un tamaño de 0.425 a 0.250 mm, mostrando en gran parte de los minerales alteración por clorita. Los cristales están en contacto con minerales de feldespato alterados a sericita (i.e., agregados minerales de grano fino de moscovita) y cristales de clorita resultado de la alteración de minerales de biotita y hornblenda.

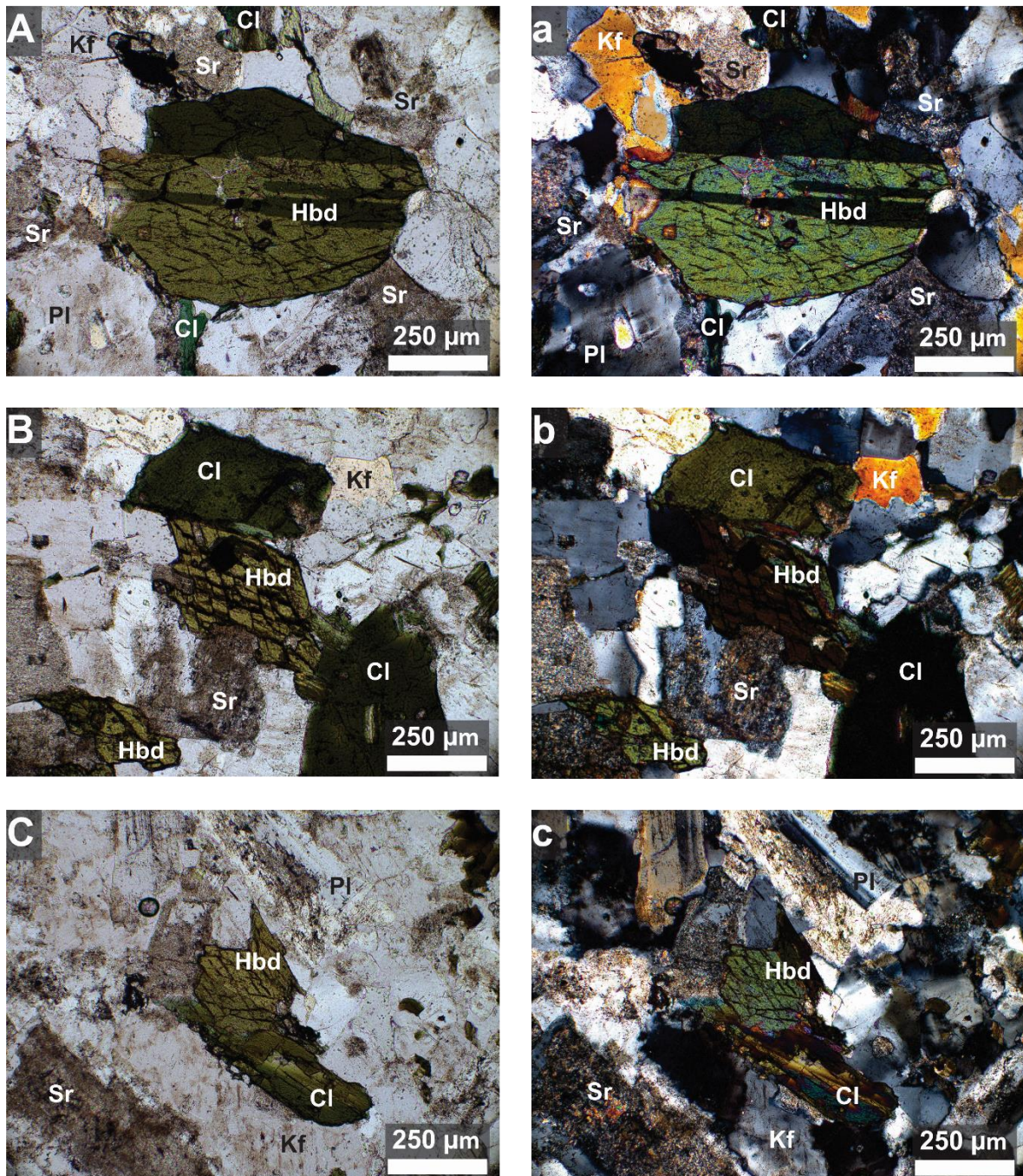


Figura 32. Microfotografías que ilustran particularidades y singularidades de los minerales de hornblenda de la roca Conc 01. A, a) Fenocristal de hornblenda con hábito prismático pseudo-hexagonal, nótese el maclado del mineral. B, b) Al centro un cristal de hábito pseudo-hexagonal en el cual se nota su característico clivaje en un ángulo de 60° - 120° , limitado por cristales de clorita y sericita. C, c) Al centro un cristal de hornblenda en contacto con un cristal de clorita y un feldespato alterado por sericita en la parte inferior izquierda. La letra mayúscula indica luz paralela y minúscula nicoles cruzados (NX); abreviaturas: Cl—clorita, Hbd—hornblenda, Kf—feldespato potásico, Pl—plagioclase, Qz—cuarzo, Sr—sericita.

Biotita Oro 01

La muestra Oro 01 es una roca leucocrata de textura granítica, que conforme a la clasificación de Streckeisen (1976) corresponde a un monzogranito en base a su contenido modal de cuarzo, feldespato alcalino y plagioclasa. La textura general de la roca es holocristalina, equigranular en cristales euhedrales a subhedrales de grano grueso del orden de 0.7mm a .5 mm. La presencia de minerales félsicos es mayor en proporción a minerales máficos. La roca contiene minerales de feldespato potásico de color beige con tonos naranja, cuarzo lechoso y plagioclasa. Los minerales oscuros se componen en su totalidad por micas del grupo de las biotitas. La roca muestra presencia de óxidos conformados por minerales de magnetita y hematita, así como cierto grado de alteración potásica.

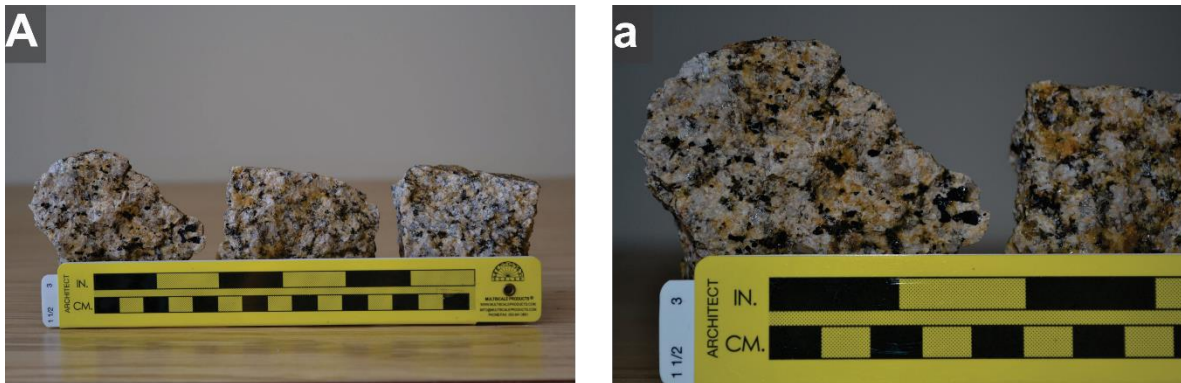


Figura 33. Fragmentos de muestra de roca Oro 01. A) Se observa la textura granítica de la roca y su tonalidad clara, debido la presencia de los minerales félsicos. a) Detalle de uno de los fragmentos, donde se parecía la textura de grano grueso y una distribución poco homogénea de los minerales y las tonalidades naranja de los feldespatos potásicos. La escala representada en amarillo donde la parte superior corresponde a pulgadas (in) y la parte inferior a centímetros (cm).

El análisis petrográfico de la lámina delgada indica una textura holocristalina de grano grueso equigranular hiatal. Los cristales son de hábito euhedral a subhedral. En los cristales idiomorfos de biotita se aprecia el hábito prismático tabular que los caracteriza, en tonalidades marrón claro con tonos verdosos y naranjas, al igual que en los cristales subidiomorfos de biotita. Los cristales de biotita se encuentran rodeados por cristales alotriomorfos de cuarzo y feldespato microclina con un desarrollo muy evidente del maclado característico de tipo

enrejado (“*tartan*”). Esta particularidad en la microclina asociado al tamaño de los cristales nos indica que la roca plutónica tuvo un enfriamiento lento.

Los cristales de plagioclasa son de composición sódica (e.g., albita y oligoclasa). En los cristales de cuarzo se observa un fracturamiento secundario. En los fenocristales de feldespato se observa el crecimiento de agregados minerales de hábito acicular rellenando fracturas secundarias. La presencia de halos metamórficos en cristales de biotita. La roca presenta una alteración potásica, caracterizada por los feldespatos potásicos de gran tamaño (i.e., 1 a 2mm) asociados a hematita y magnetita. La asociación mineralógica de la microclina junto con biotita y vetillas de cuarzo a través de un reemplazo por difusión, están regularmente asociadas a yacimientos de cobre.

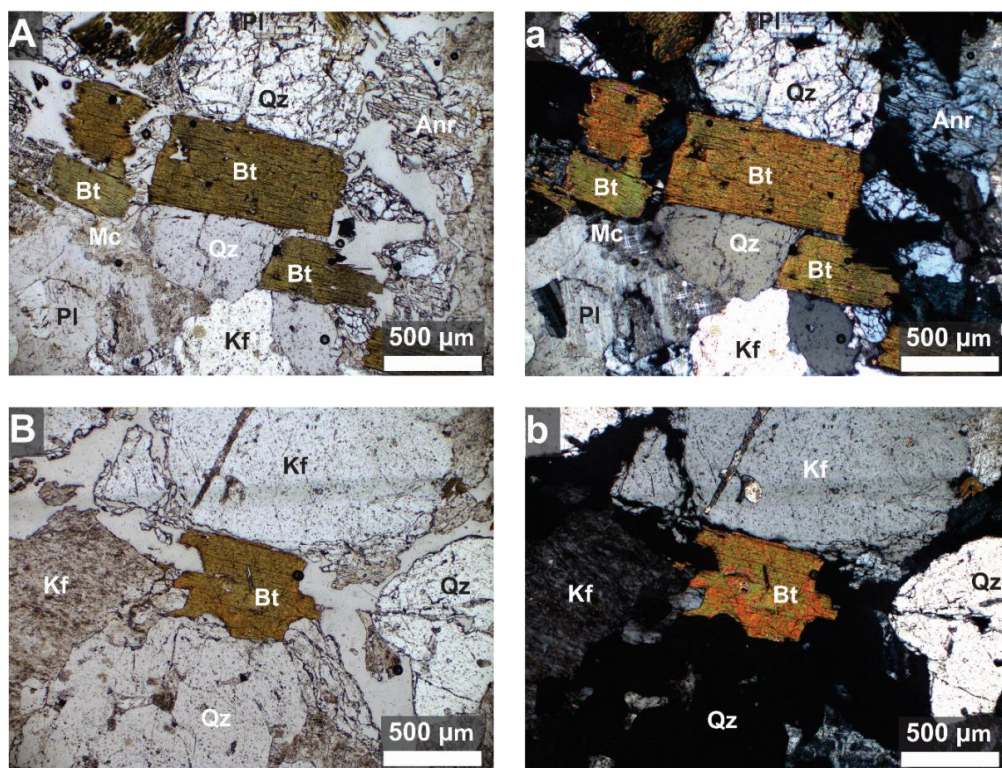


Figura 34. Microfotografías que ilustran particularidades y singularidades de la roca Oro 01. A, a) Al centro se observa un mineral de biotita con su típico hábito tabular y cristales de biotita subhedrales que circundan su periferia, en la parte superior se aprecia un cristal de cuarzo fracturado y a un costado un cristal de anortoclasa. B, b) Al centro se aprecia un cristal de biotita con hábito subhedral rodeado por fenocristales de feldespato y cuarzo. El tamaño de los cristales de biotita oscila de 0.25 a 1.2 mm de largo X 0.1 a 0.5 mm de ancho. La letra mayúscula indica luz paralela y minúscula nicoles cruzados (NX); abreviaturas: Anr—anortoclasa, Bt—biotita, Kf—feldespato potásico, Mc—microclina, Pl—plagioclasa, Qz—cuarzo.

Biotita Roca 22J 1

El análisis petrográfico de la muestra Roca 22J 1, indica que la muestra es una cuarzodiorita conforme a la clasificación de Streckeisen (1976) en base a su contenido modal de cuarzo, feldespato alcalino y plagioclasa. Duque Trujillo *et al.* (2014), clasifica la roca como cuarzodiorita en base a la composición normativa de Streckeisen y LeMaitre (1979). El contenido normativo de ANOR, está en el rango de 70-90% (eje de la abscisas) versus 5-20% de Q (eje de las ordenadas).

La textura general de la roca granítica es holocristalina inequigranular seriada de grano medio. Los cristales con hábitos subhedrales subidiomorfos y alotriomorfos generan una textura general hipidiomorfa. Los cristales de biotita tienen una forma ameboidal con textura esquelética de color marrón claro con tonos en amarillo y naranja a marrón oscuro con tonos naranjas a rojizos. Los límites intercristalinos muestran texturas de corrosión alterando el hábito idiomorfo de los cristales de biotita por reabsorción, disolución o fusión de los mismos. Los cristales de hornblenda muestran texturas de corrosión y alterados a epidota.

La roca presenta alteración propilítica selectiva caracterizada por la asociación mineralógica de clorita-epidota en minerales máficos. Se observa en mayor frecuencia en los minerales de hornblenda y en menor medida en minerales de biotita. En minerales de biotita con textura esquelética se aprecian los minerales de plagioclasa contenidos dentro de un cristal de biotita, circundado por un cumulo de cristales de plagioclasa de menor tamaño. La cristalización temprana de cristales idiomorfos de biotita, deformaron a cristales subidiomorfos, por la cristalización del líquido residual que dio lugar a la formación de cristales de plagioclasa, como proceso de una tasa alta de crecimiento.

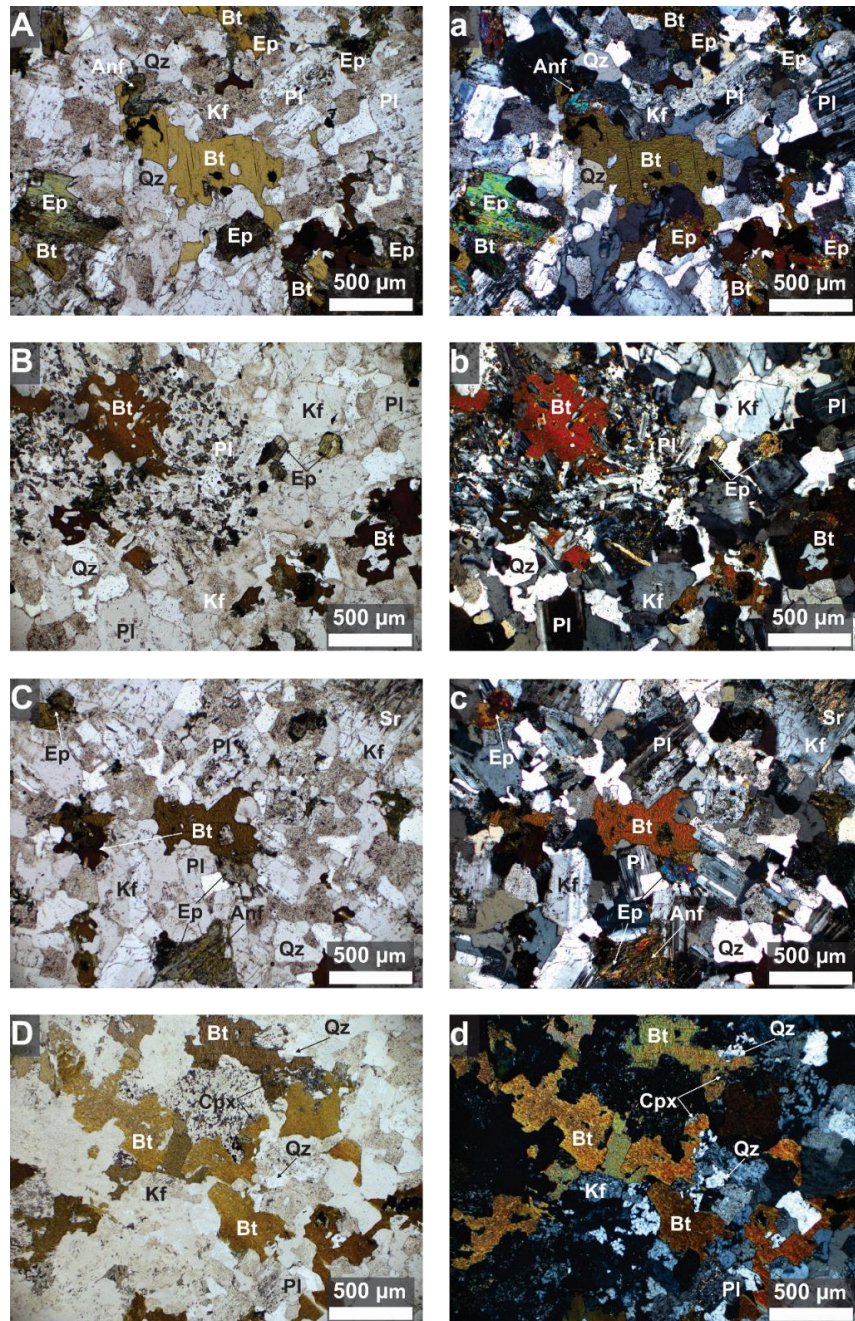


Figura 35. Microfotografías que ilustran particularidades y singularidades de la Roca 22J 1. A, a) Al centro se observa un mineral de biotita con hábito ameboidal y esqueletal; en la parte inferior e inferior izquierda se aprecia alteración de epidota. B, b) Se observa en la parte superior derecha un cristal subhedral de biotita rodeado por un agregado de cristales de plagioclasa. C, c) En la parte inferior se observa un cristal de anfíbol alterado por epidota. D,d) Cristales de biotita. La letra mayúscula indica luz paralela y minúscula nicols cruzados (NX); abreviaturas: Anf—anfíbol, Bt—biotita, Cpx—clinopiroxeno, Ep—epidota, Kf—feldespato potásico, Pl—plagioclasa, Qz—cuarzo, Sr—sericita.

Biotita LF 1

La muestra LF 1 es una roca volcánica extrusiva, que conforme a la clasificación de Streckeisen (1976) corresponde a una riodacita en base a su contenido modal de cuarzo, feldespato alcalino y plagioclasa. Es una roca de composición intermedia (i.e., ácida) de color gris claro de textura afanítica compuesta por plagioclasa, biotita y cuarzo.

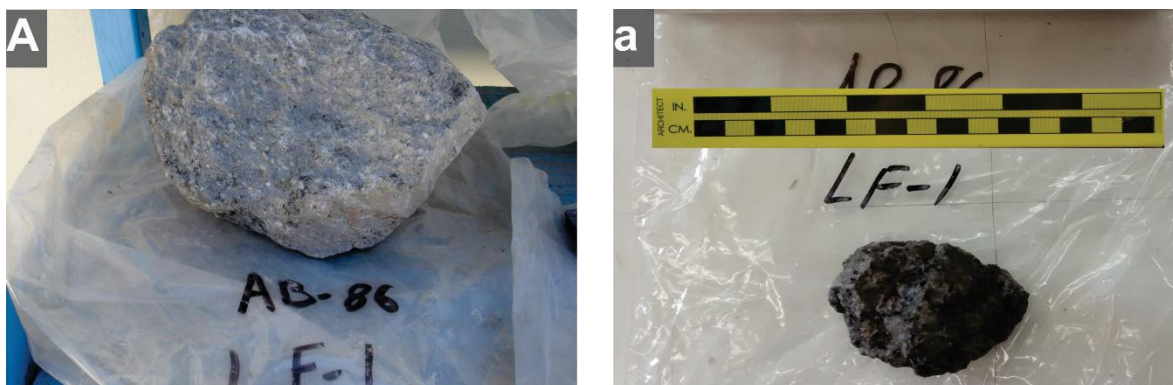


Figura 36. Muestra de mano de la roca LF 1. A) Riodacita de color gris claro, donde los componentes cristalinos no se distinguen a simple vista. a) Detalle de un fragmento de la muestra usado para hacer la lámina delegada. La escala representada en amarillo donde la parte superior corresponde a pulgadas (in) y la parte inferior a centímetros (cm).

El análisis petrográfico de la lámina delegada muestra una riodacita hipocristalina con una mesostasis vítrea en la cual están enclavados fenocristales de biotita, plagioclasa y cuarzo. La roca de textura porfídica, posee tres tamaños de grano marcadamente distinto, donde los cristales de mayor tamaño son minerales de cuarzo, feldespato y biotita, en un tamaño más reducido las plagioclasas y la tercera formada por la parte vítrea.

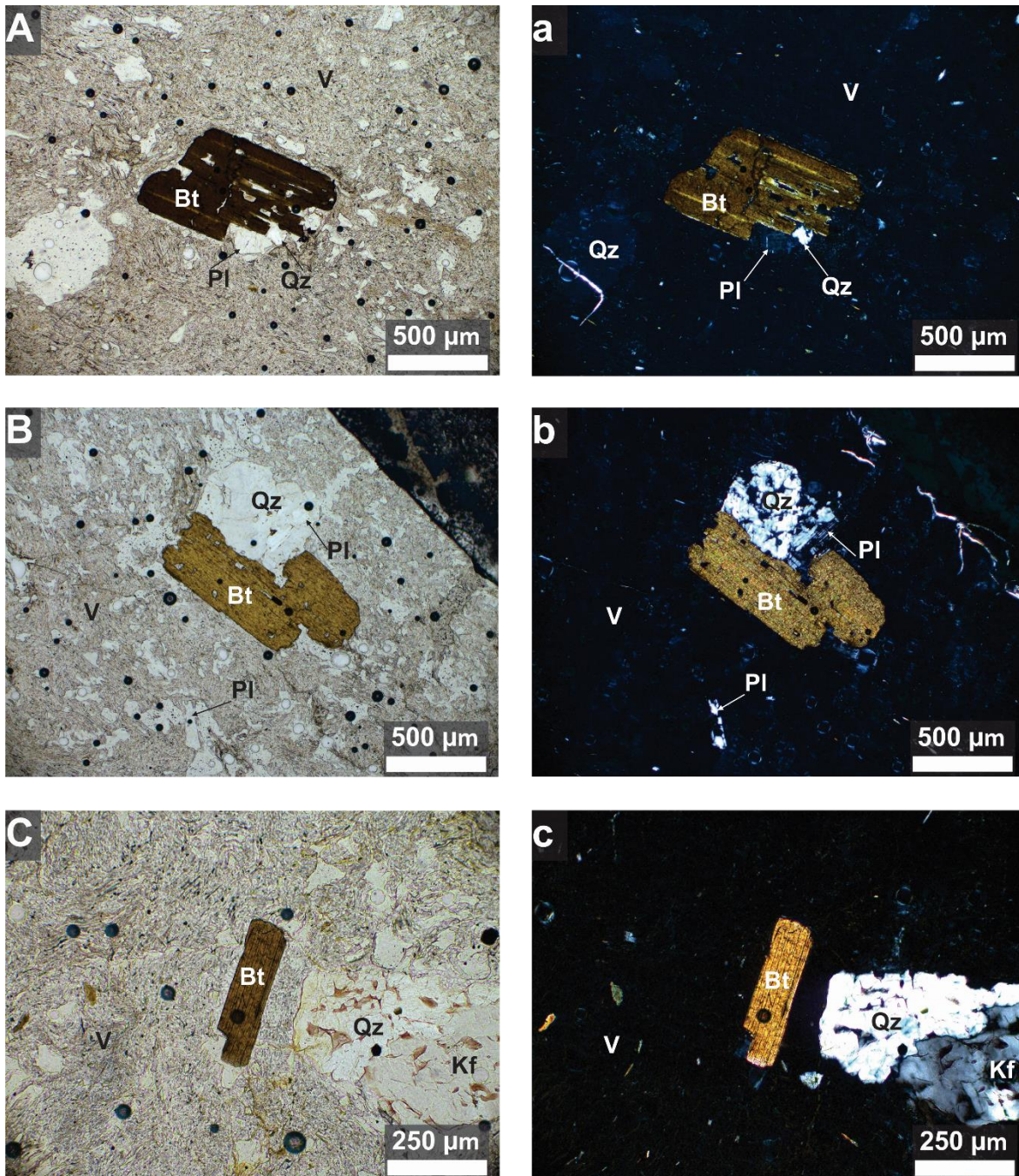


Figura 37. Microfotografías que ilustran particularidades y singularidades de la LF 1. A, a) En el centro un cristal marrón oscuro de biotita euhedral con textura esqueletal en contacto con plagioclasa y cuarzo circundados por una matriz vítrea. B, b) Al centro dos cristales tabulares de color amarillo y esqueletales, en contacto con un cristal de cuarzo y microclina de maclado enrejado. C, c) Al centro un cristal prismático tabular rodeado de la matriz vítrea. La letra mayúscula indica luz paralela y minúscula nicoles cruzados (NX); abreviaturas: Anf—anfíbol, Bt—biotita, Kf—feldespato potásico, Pl—plagioclasa, Qz—cuarzo y V—matriz vítrea.

Los cristales de biotita son euhedrales de hábito prismático tabular con textura esqueletal. Los minerales con pleocroísmo van de un color amarillo con tonos marrones a marrón oscuro. Los cristales se encuentran aislados rodeados por la mesostasis vítrea y en contacto con cuarzo y feldespato. El hábito tabular de los cristales y su tamaño relativo, refleja que se formaron en la etapa ortomagmática con punto de fusión alto y en una primera fase de cristalización del magma dentro de la cámara magmática antes de ser expulsada.

La textura esqueletal en biotitas y plagioclasa muestra una asimilación por magma exterior y la mesostasis vítrea y las plagioclases con textura tipo “*quench*” un enfriamiento abrupto ocasionado por la expulsión del material en un medio acuoso. Los anfíboles (i.e., hornblenda) con textura esqueletal forman parte de la primera fase de cristalización. La mesostasis vítrea muestra una textura fluidal orientando a los fenocristales (i.e., biotita, hornblenda, cuarzo y feldespato).

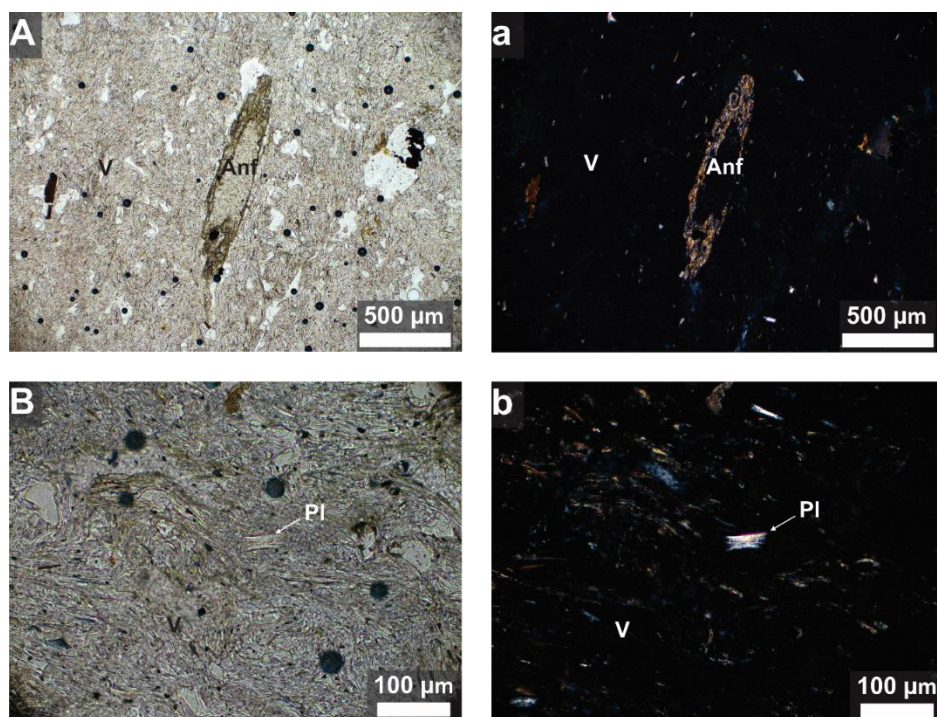


Figura 38. Microfotografías que ilustran particularidades y singularidades de la LF 1. A, a) En el centro un cristal subidiomorfo de hornblenda con textura esqueletal en contacto con la mesostasis vítrea. B, b) Se aprecia un cristal de plagioclasa con textura “*quench*”, empotrado en la mesostasis vítrea. La letra mayúscula indica luz paralela y minúscula nicoles cruzados (NX); abreviaturas: Anf—anfíbol, Pl—plagioclasa y V—matriz vítrea.

Hornblenda BLC 12

La muestra BLC 12 es una roca hipabisal, que conforme a la clasificación de Streckeisen (1976) corresponde a una diorita porfídica de hornblenda en base a su contenido modal de cuarzo, feldespato alcalino y plagioclasa, así como su alto contenido en minerales secundarios de hornblenda y su relación textural.

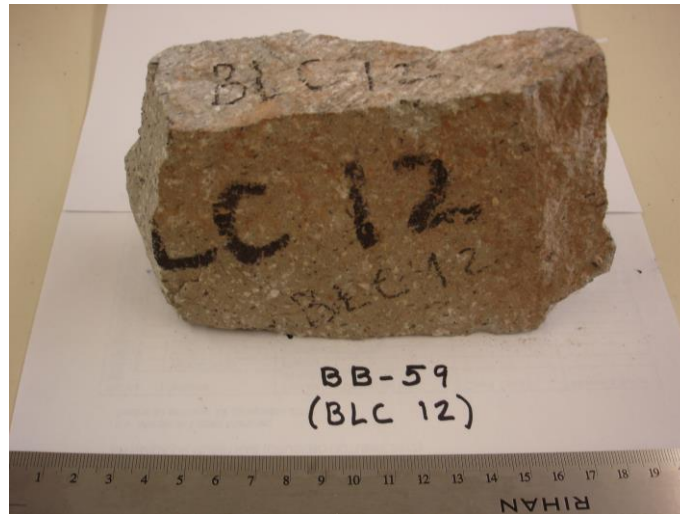


Figura 39. Muestra BLC 12 en ejemplar de mano de una diorita porfídica.

El análisis petrográfico de la diorita, indica que es una roca holocristalina inequigranular con textura porfídica. Esta textura está conformada por fenocristales de hornblenda, plagioclasa y feldespatos englobados en una mesostasis de seriada de plagioclasa pseudofluidal. La mesostasis está conformada por una masa de plagioclasa de grano fino que suelen tener una orientación preferencial.

Los fenocristales idiomorfos hornblenda presentan un hábito prismático pseudohexagonal o tabular y en los cristales subidiomorfos se muestra deformación del cristal. Los minerales de hornblenda son de color amarillo verdoso, verde y marrón verdoso. En su mayoría muestran textura esquelética o desintegración (i.e., corrosión) de su hábito cristalino por asimilación con el material circundante. El tamaño relativo de los cristales de hornblenda es menor al de los fenocristales de plagioclasa y feldespato.

Su tamaño absoluto oscila de 0.65 a 0.25 mm en promedio y se encuentran en contacto con la mesostasis de plagioclasa en cristales aislados. Se observa alteración sericítica, desarrollada principalmente en los fenocristales prismáticos de plagioclasa con maclado simple y zonado oscilatorio, con crecimiento del núcleo al exterior del mineral. También se observa alteración de sericita de forma parcial en cristales de feldespato y en menor frecuencia en minerales de cuarzo. La sericita está formada por agregados cristalinos de moscovita y en menor porcentaje de paragonita. La mesostasis se encuentra parcialmente alineada o rodeando la periferia de los cristales y en caso particulares los minerales están alineados con la masa microcristalina de plagioclasa que conforma la mesostasis.

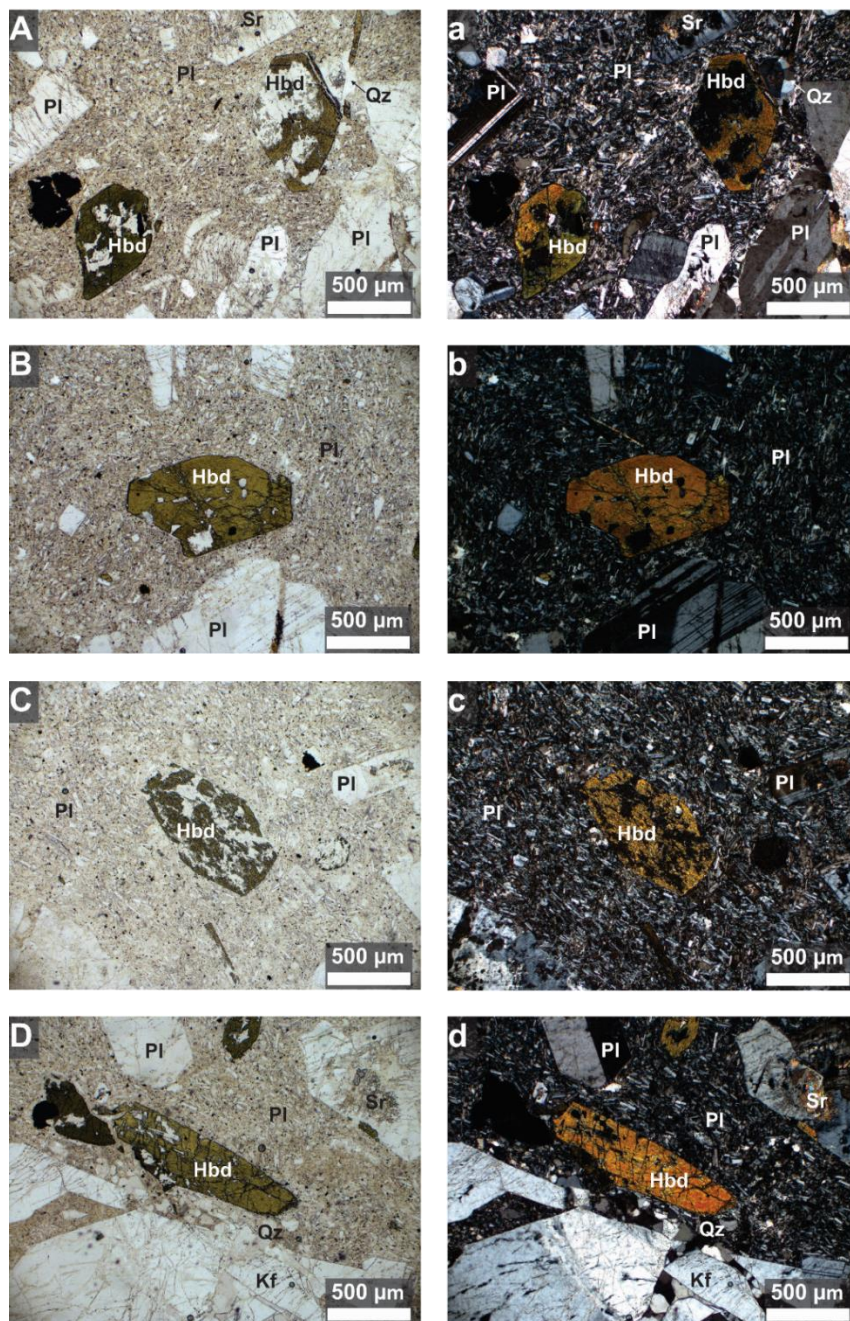


Figura 40. Microfotografías que ilustran particularidades y singularidades de la muestra BLC 12. A, a) En la parte superior derecha se observa un cristal con corrosión de hornblenda con hábito pseudohehexagonal y en la parte inferior un cristal de hornblenda que denota deformación en su extremo inferior. B, b) Al centro un cristal de hábito pseudohehexagonal con textura esqueletal y en la parte inferior un fenocristal de plagioclasa. C, c) Al centro un cristal aislado de hornblenda con textura esqueletal englobado en la mesostasis de plagioclasa. D, d) Al centro un cristal elongado de hornblenda con textura esqueletal, en los extremos se parecían los fenocristales de feldespato y plagioclasa con sericita. La letra mayúscula indica luz paralela y minúscula nicoles cruzados (NX); abreviaturas: Cl—clorita, Hbd—hornblenda, Kf—feldespato potásico, Pl—plagioclasa, Qz—cuarzo, Sr—sericita.

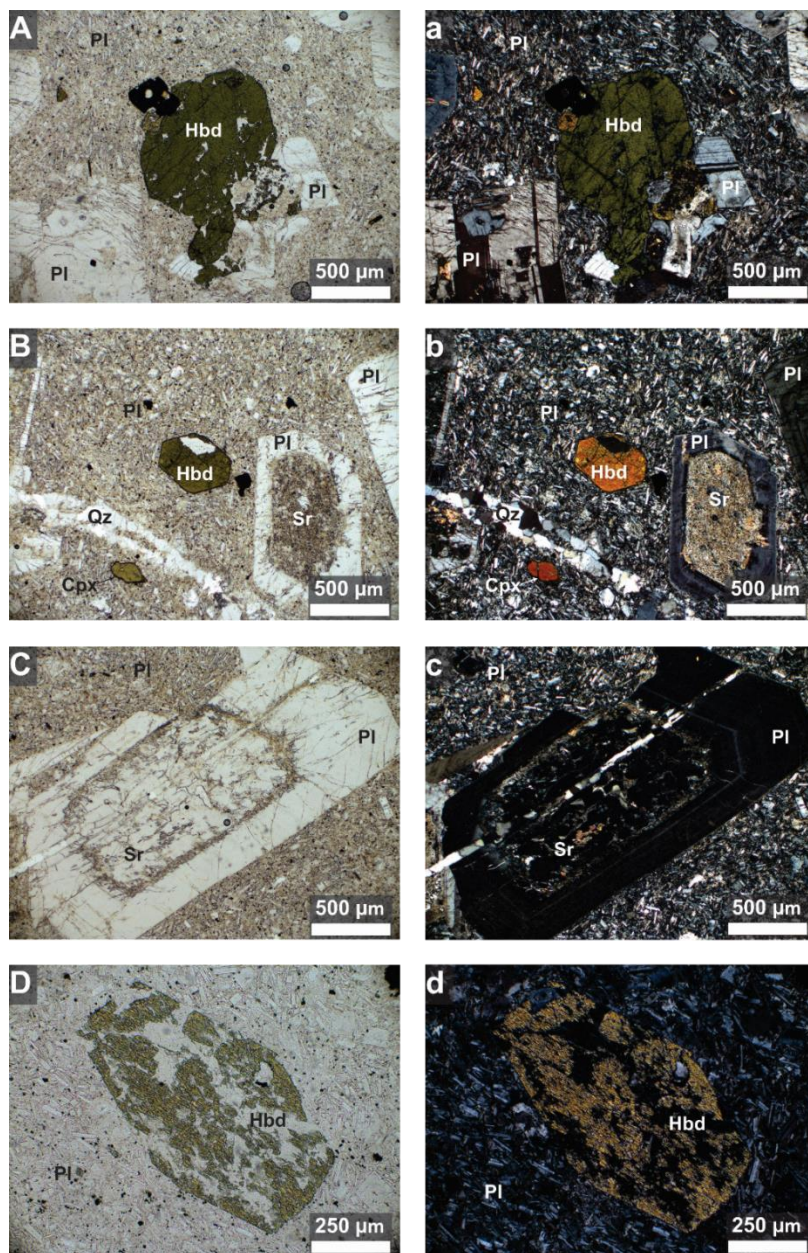


Figura 41. Microfotografías que ilustran particularidades y singularidades de los minerales de la muestra BLC 12. A, a) Fenocristal alotriomorfo de hornblenda con corrosión en el extremo inferior en contacto con un cristal de plagioclasa. B, b) Al centro un cristal de hornblenda con hábito pseudo hexagonal y clivaje marcado con textura esquelética, y en la parte derecha un fenocristal de plagioclasa con zonado oscilatorio alterado en su núcleo por sericita y a la izquierda una veta de cuarzo. C, c) Fenocristal de plagioclasa de hábito prismático tabular alterado en su núcleo por sericita y cortado por una vetilla de cuarzo en su eje longitudinal. D, d) Fenocristal de hornblenda con rasgos de un hábito pseudo hexagonal donde se asimila por el intercambio con la mesostasis. La letra mayúscula indica luz paralela y minúscula nicols cruzados (NX); abreviaturas: Cl—clorita, Hbd—hornblenda, Kf—feldespato potásico, Pl—plagioclasa, Qz—cuarzo, Sr—sericita.

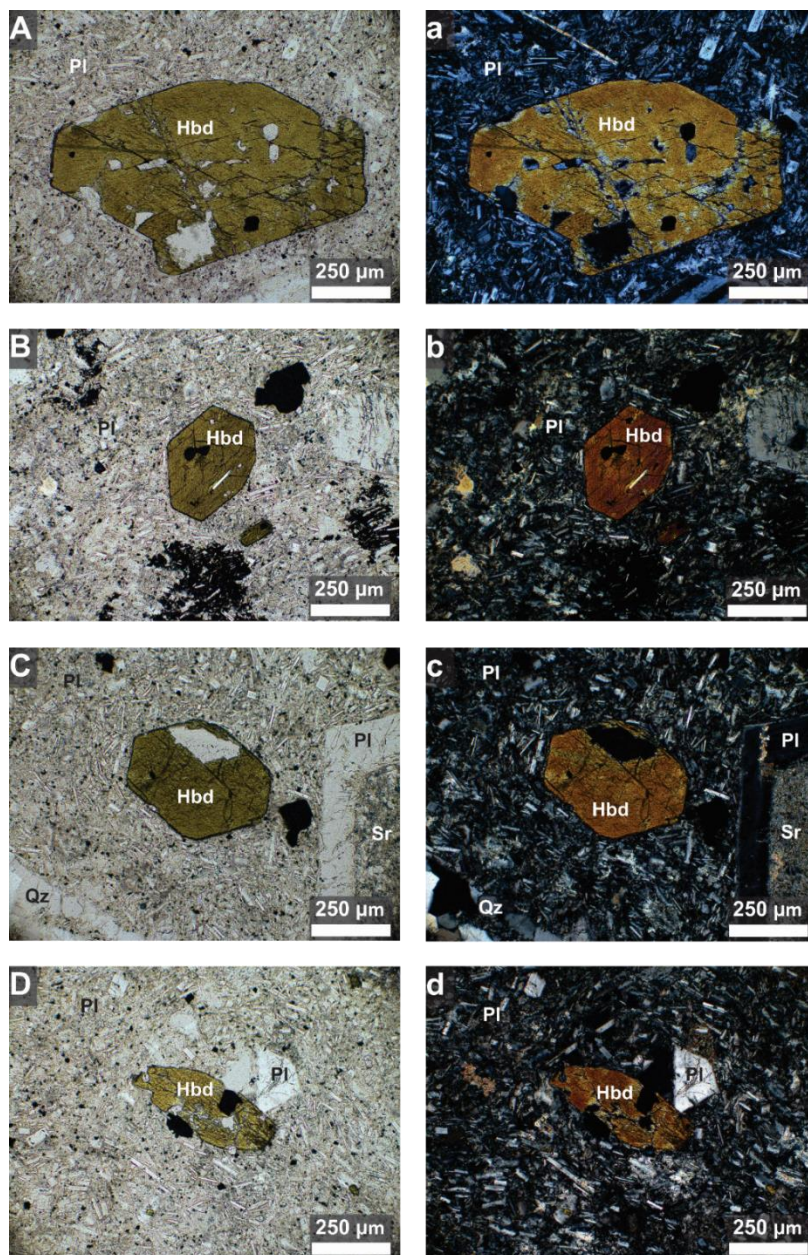


Figura 42. Microfotografías que ilustran particularidades y singularidades de los minerales de la muestra BLC 12. A, a) Fenocristal con hábito pseudohehexagonal d ehornblenda con textura esqueletal y deformación en su eje c. B, b) Cristal de hornblenda idiomorfo prismático hexagonal con contenido de minerales aciculares de plagioclasa y textura esqueletal. C, c) Fenocristal de hábito prismático hexagonal y clivaje marcado con crecimiento esqueletal en su parte superior y englobado en la mesostasis de plagioclasa. D, d) Cristal subidiomorfo de hornblenda elongado que muestra asimilación con la mesostasis y en contacto con un cristal de plagioclasa. La letra mayúscula indica luz paralela y minúscula nicoles cruzados (NX); abreviaturas: Cl—clorita, Hbd—hornblenda, Kf—feldespato potásico, Pl—plagioclasa, Qz—cuarzo, Sr—sericita.

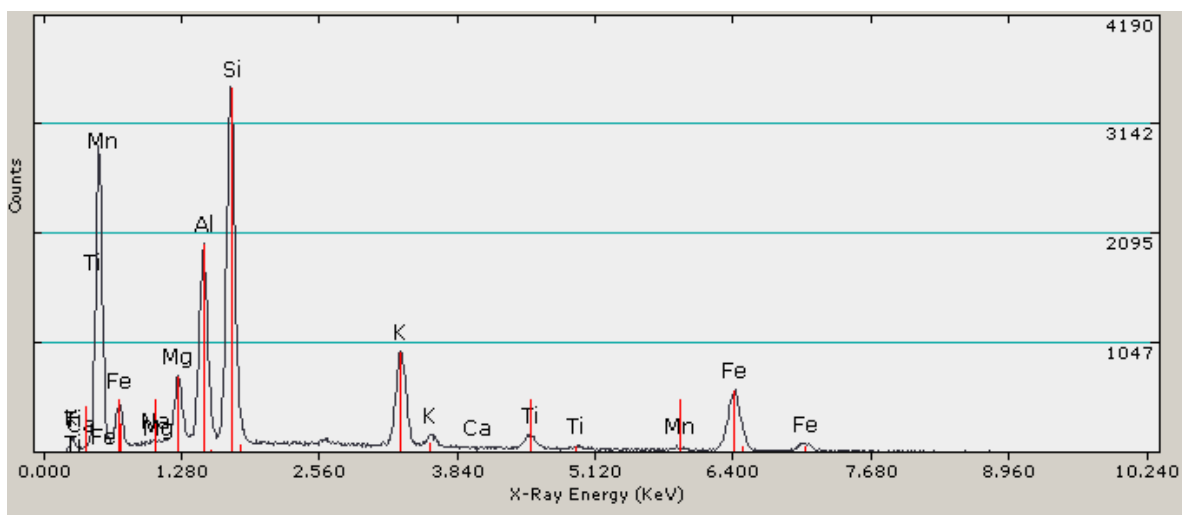
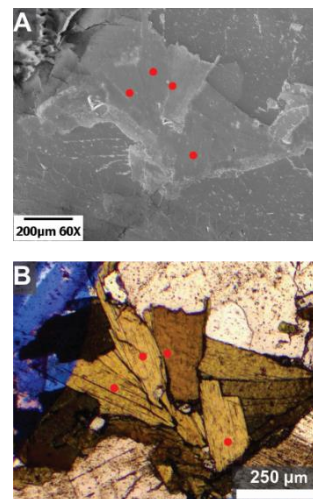
A.4 Análisis EDS y espectros de rayos-X

Resultados cuantitativos de la composición elemental estimada por análisis EDS:

Biotita SAYU 01

Tabla 19. Composición elemental promedio de las concentraciones en % en peso que componen a los minerales de biotita de la muestra Sayu 01. Nótese en “**negritas**” los elementos de Mg, Al y Fe.

Biotita Sayu 01	
Elemento	Peso %
Na	0
Mg	6.29
Al	18.01
Si	31.55
K	12.11
Ca	0.01
Ti	3.07
Mn	0.84
Fe	28.13
Total	100

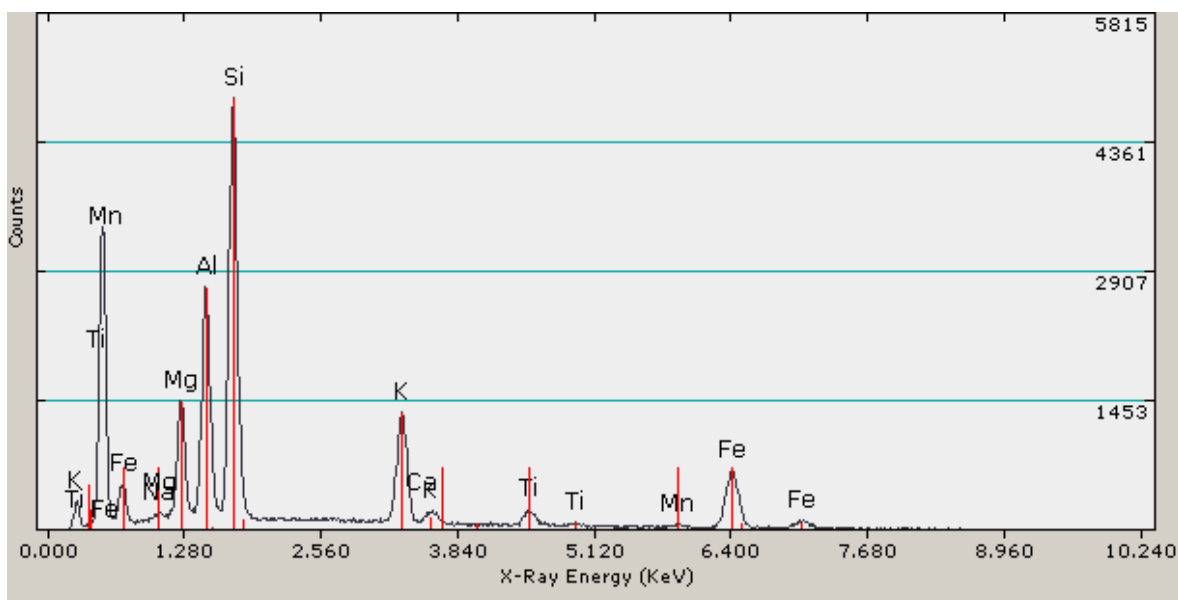
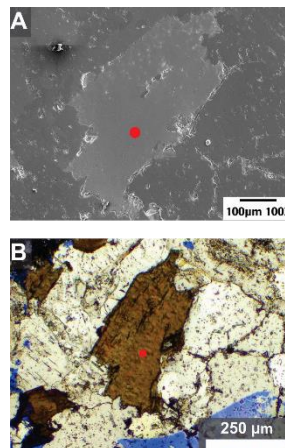


A la izquierda se observan los valores promedio de los resultados obtenidos por EDS (espectroscopia de energía dispersiva de rayos X) para la muestra Sayu 01. A la derecha, imagen representativa de las mediciones por EDS. En color rojo se indican los puntos donde se midió la composición de los cristales de biotita; A) Imagen obtenida con el microscopio electrónico de barrido (SEM); B) Microfotografía en luz paralela de los cristales medidos. Nótese que las mediciones se realizaron en cristales individuales de biotita con diferentes orientaciones.

Biotita SAYU 02

Tabla 20. Composición elemental promedio de las concentraciones en % en peso que componen a los minerales de biotita de la muestra Sayu 02. Nótese en “**negritas**” los elementos de Mg, Al y Fe.

Biotita Sayu 02	
Elemento	Peso%
Na	0.33
Mg	9.08
Al	18.45
Si	32.42
K	12.28
Ti	2.93
Mn	0.76
Fe	23.75
Total	100

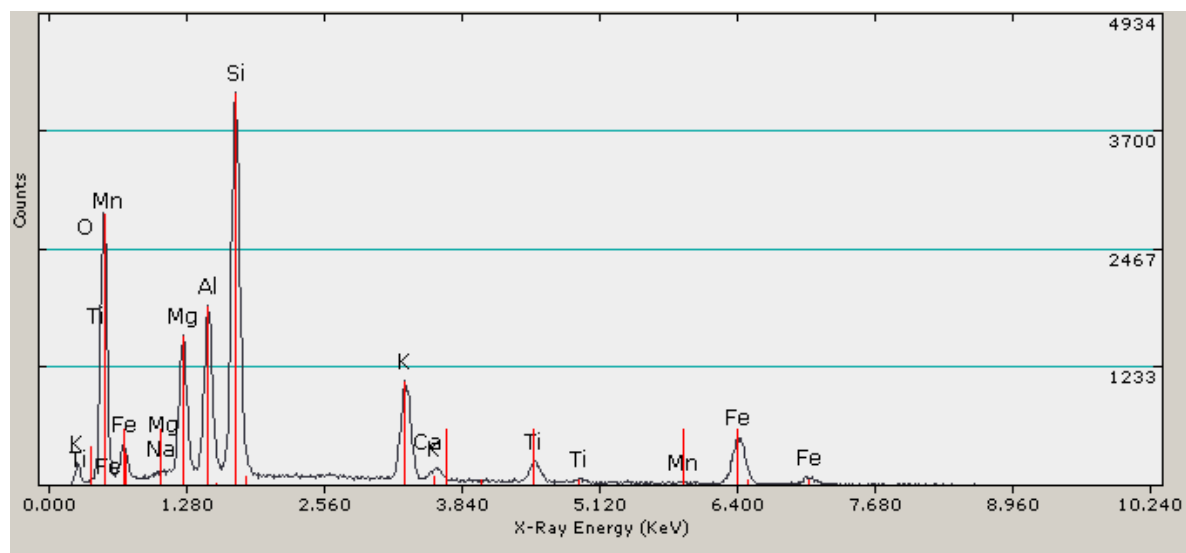
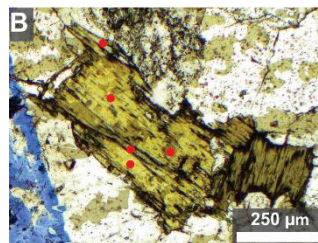
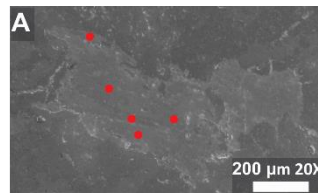


A la izquierda se observan los valores promedio de los resultados obtenidos por EDS (espectroscopia de energía dispersiva de rayos X) para la muestra Sayu 02. A la derecha, imagen representativa de las mediciones por EDS. En color rojo se indica el punto donde se midió la composición de los cristales de biotita; A) Imagen obtenida con el microscopio electrónico de barrido (SEM); B) Microfotografía en luz paralela de los cristales medidos.

Biotita CONC 01

Tabla 21. Composición elemental promedio de las concentraciones en % en peso que componen a los minerales de biotita de la muestra Conc 01. Nótese en “**negritas**” los elementos de Mg, Al y Fe.

Biotita Conc 01	
Elemento	Peso %
Na	0.27
Mg	12.2
Al	15.75
Si	33.61
K	11.99
Ti	4.15
Mn	0.76
Fe	21.27
Total	100

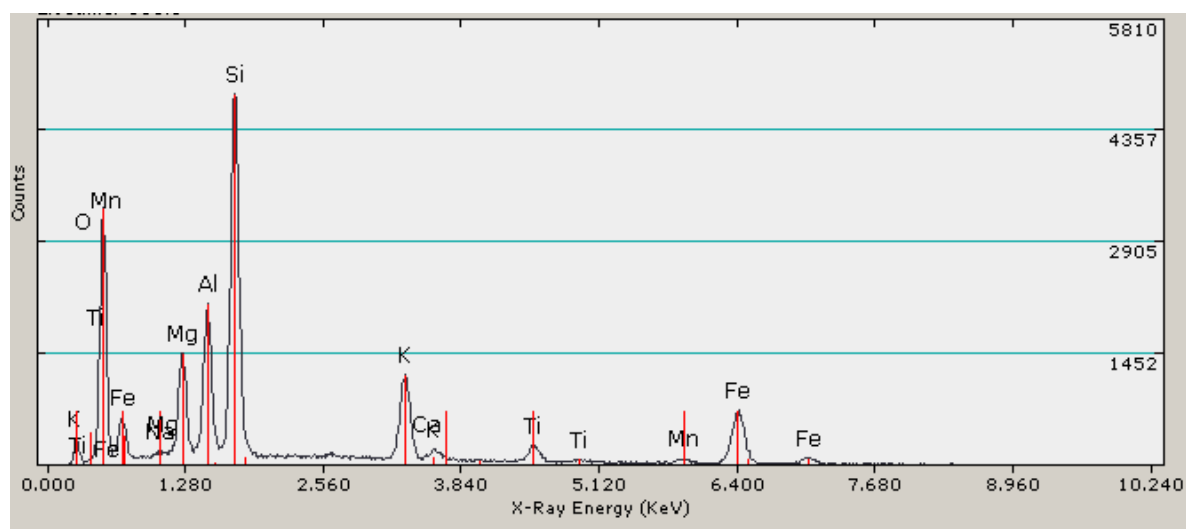
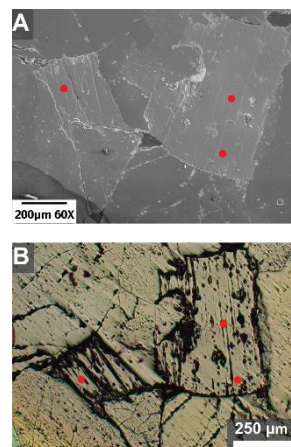


A la izquierda se observan los valores promedio de los resultados obtenidos por EDS (espectroscopia de energía dispersiva de rayos X), nótese el valor de Ti que es relativamente alto y es una particularidad de la biotita Conc 01. A la derecha, imagen representativa de las mediciones por EDS. En color rojo se indican los puntos donde se midió la composición de los cristales de biotita; se observa que en la parte superior izquierda y en una cuña de la parte central las zonas alteradas por clorita. A) Imagen del SEM; B) Microfotografía en luz paralela.

Biotita ORO 01

Tabla 22. Composición elemental promedio de las concentraciones en % en peso que componen a los minerales de biotita de la muestra Oro 01. Nótese en “*negritas*” los elementos de Mg, Al y Fe.

Biotita Oro 01	
Elemento	Peso %
Na	0.19
Mg	10.14
Al	14.26
Si	33.49
K	11.2
Ti	3.67
Mn	1.62
Fe	25.44
Total	100

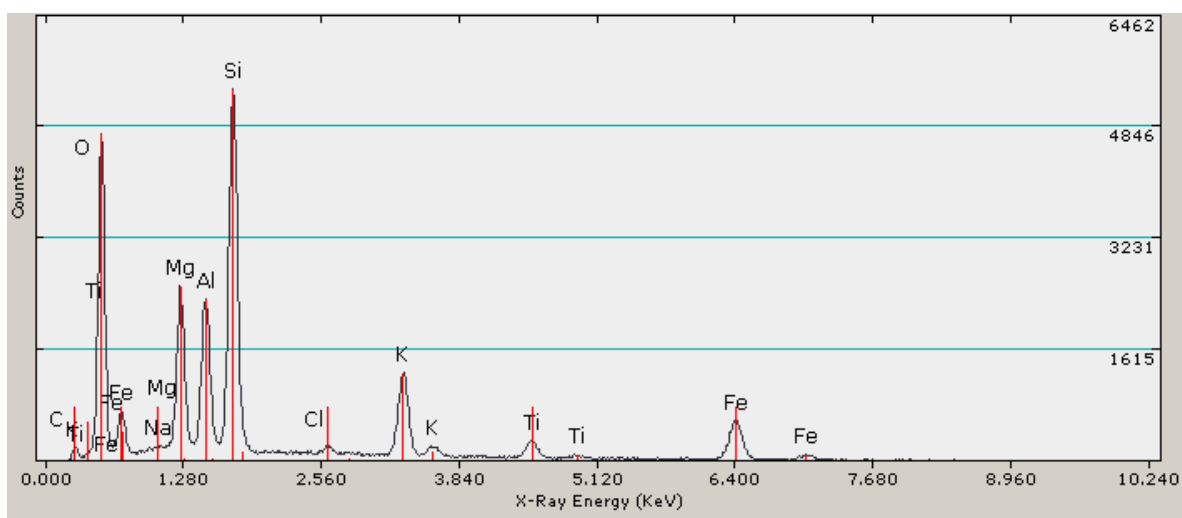
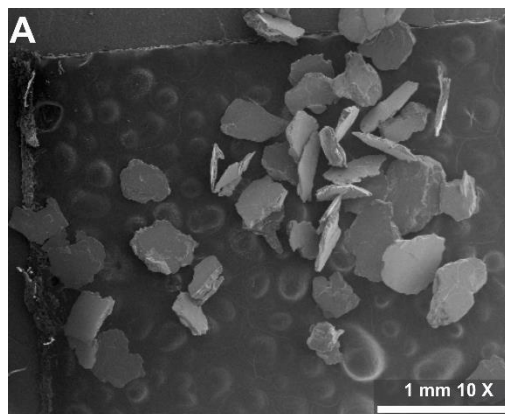


A la izquierda se observan los valores promedio de los resultados obtenidos por EDS (espectroscopia de energía dispersiva de rayos X) para la muestra Oro 01. A la derecha, imagen representativa de las mediciones por EDS. En color rojo se indican los puntos donde se midió la composición de los cristales de biotita; A) Imagen del SEM, los tonos claros corresponden a cristales de apatito; B) Microfotografía en luz reflejada que resalta el clivaje y el contorno de cristal de biotita.

Biotita Roca 22J 1

Tabla 23. Composición elemental promedio de las concentraciones en % en peso que componen a los minerales de biotita de la muestra Roca 22J 1. Nótese en “**negritas**” los elementos de Mg, Al y Fe.

Biotita Roca 22J1	
Elemento	Peso %
Na	0.06
Mg	15.02
Al	15.23
Si	34.64
K	11.41
Ti	4
Fe	19.63
Total	100

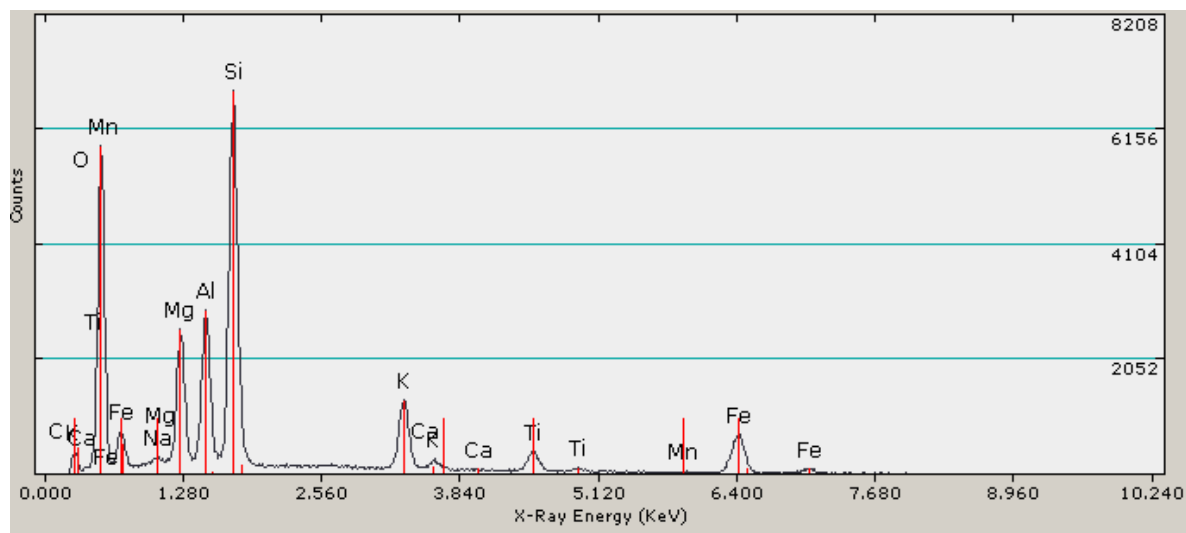
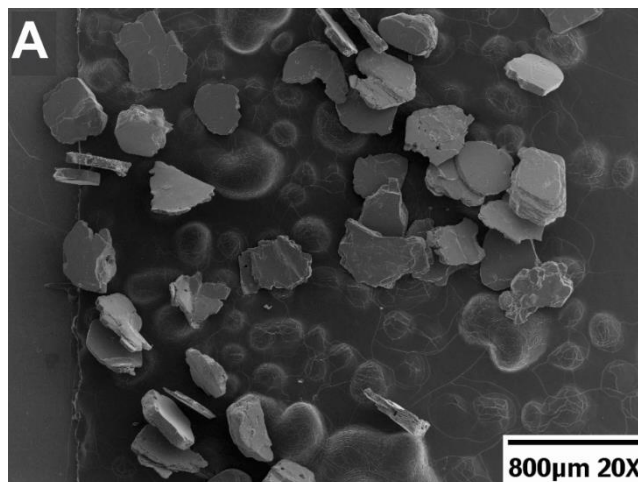


A la izquierda se observan los valores promedio de los resultados obtenidos por EDS (espectroscopia de energía dispersiva de rayos X) para la muestra Roca 22J 1. A la derecha, imagen representativa de las mediciones por EDS; A) Imagen del SEM de los cristales individuales de biotita analizados.

Biotita LF 1

Tabla 24. Composición elemental promedio de las concentraciones en % en peso que componen a los minerales de biotita de la muestra LF 1. Nótese en “*negritas*” los elementos de Mg, Al y Fe.

Biotita LF 1	
Elemento	Peso %
Na	0.69
Mg	12.66
Al	15.55
Si	36.27
K	9.54
Ca	0.21
<i>Ti</i>	4.77
Mn	0.48
Fe	19.83
Total	100

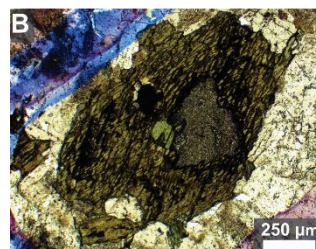
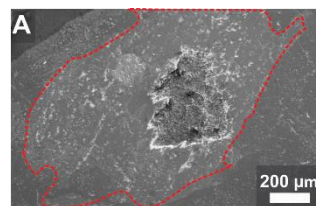


Nótese el alto valor de Ti en cursivas; a la izquierda se observan los valores promedio de los resultados obtenidos por EDS (espectroscopia de energía dispersiva de rayos X) para los minerales de biotita de la muestra LF 1. A la derecha, imagen representativa de las mediciones por EDS; A) Imagen del SEM de los cristales individuales analizados para la muestra LF 1.

Hornblenda CONC 01

Tabla 25. Composición elemental promedio de las concentraciones en % en peso que componen a los minerales de hornblenda de la muestra Conc 01. Nótese en “**negritas**” los elementos de Mg y Fe.

Hornblenda Conc 01	
Elemento	Peso %
Na	2.3
Mg	9.55
Al	11.34
Si	41.59
K	0.88
Ca	12.97
Ti	1.15
Mn	0.67
Fe	19.55
Total	100

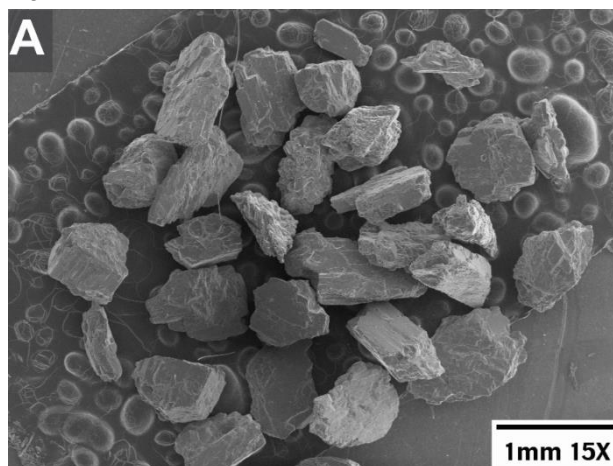


A la izquierda se observan los valores promedio de los resultados obtenidos por EDS (espectroscopia de energía dispersiva de rayos X) para la hornblenda Conc 01. A la derecha, imagen representativa de las mediciones por EDS. En color rojo se indican el contorno del cristal de hornblenda analizado; A) Imagen del SEM; B) Microfotografía en luz paralela.

Hornblenda BLC 12

Tabla 26. Composición elemental promedio de las concentraciones en % en peso que componen a los minerales de hornblenda de la muestra BLC 12. Nótese en “**negritas**” los elementos de Mg, Al y Fe

Hornblenda BLC 12	
Elemento	Peso%
Na	1.5
Mg	18.79
Al	10.47
Si	42.27
K	0.73
Ca	12.02
Ti	0.22
Mn	0.76
Fe	13.24
Total	100



A la izquierda se observan los valores promedio de los resultados obtenidos por EDS (espectroscopia de energía dispersiva de rayos X) para los minerales de hornblenda de la muestra BLC 12. A la derecha, imagen representativa de las mediciones por EDS; A) Imagen del SEM de los cristales individuales de hornblenda analizados.

A.5 Resultados de experimentos de difusión y diagramas de Arrhenius

Biotita SAYU 01

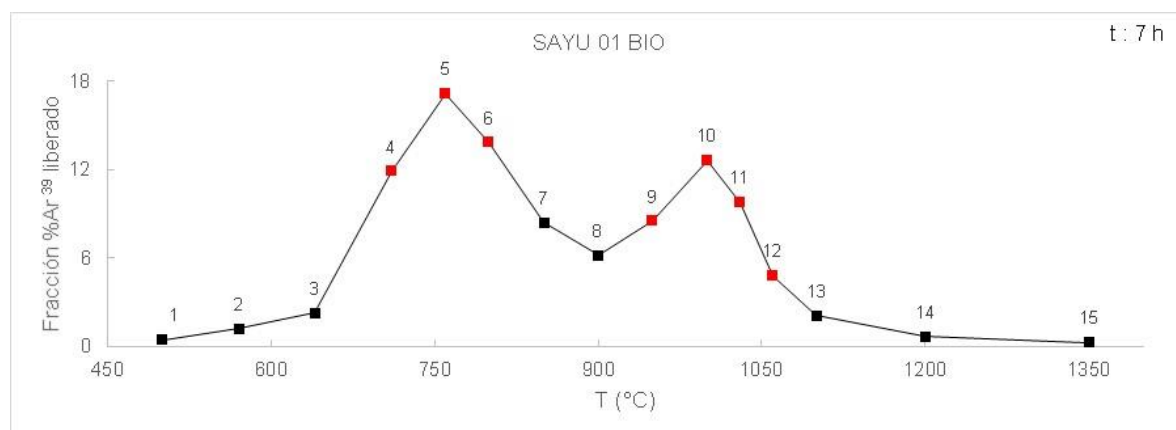


Figura 43. Gráfica que muestra la fracción liberada de ^{39}Ar en porcentaje a las diferentes temperaturas del experimento de difusión para la muestra de biotita Sayu 01.

Tabla 27. Resultados de los coeficientes de difusión para la muestra de biotita Sayu 01.

T	±	t	±	F_L ^{39}Ar	±	$\text{LOG}_{10}(D/a^2)$	±	$1000/T$	±
°C		s		%		s^{-1}		K	
500	5	1680	37	0.002	1.47E-04	-9.16	0.58	1.29	0.65
570	5	1680	37	0.012	2.23E-04	-7.80	0.25	1.19	0.59
640	5	1680	37	0.034	3.52E-04	-6.91	0.20	1.10	0.55
710	5	1680	37	0.154	1.14E-03	-5.55	0.21	1.02	0.51
760	5	1680	37	0.328	2.38E-03	-4.94	0.26	0.97	0.48
800	5	1680	37	0.466	3.36E-03	-4.77	0.34	0.93	0.47
850	5	1680	37	0.547	3.95E-03	-4.85	0.52	0.89	0.45
900	5	1680	37	0.610	4.39E-03	-4.82	0.20	0.85	0.43
950	3	1680	80	0.694	5.00E-03	-4.60	0.45	0.82	0.25
1000	3	1680	80	0.822	5.92E-03	-4.25	0.53	0.79	0.24
1030	3	1680	80	0.922	6.63E-03	-4.07	0.95	0.77	0.23
1060	3	1680	80	0.971	6.99E-03	-3.98	2.90	0.75	0.23
1100	5	1680	120	0.991	7.13E-03	-3.91	11.44	0.73	0.36
1200	5	1680	120	0.998	7.18E-03	-3.87	47.65	0.68	0.34
1350	5	1680	120	1.000	7.20E-03	0.00	0.00	0.62	0.31

Nótese en negritas los dos episodios de liberación de argón. Abreviaturas: T—temperatura; °C—grados centígrados; t—tiempo; s—segundo; F_L —fracción acumulativa de ^{39}Ar liberado; $\text{LOG}_{10}(D/a^2)$ —factor de frecuencia pre-exponencial; s^{-1} —segundo elevado a la -1; $1000/T$ —factor de temperatura; K—grados Kelvin.

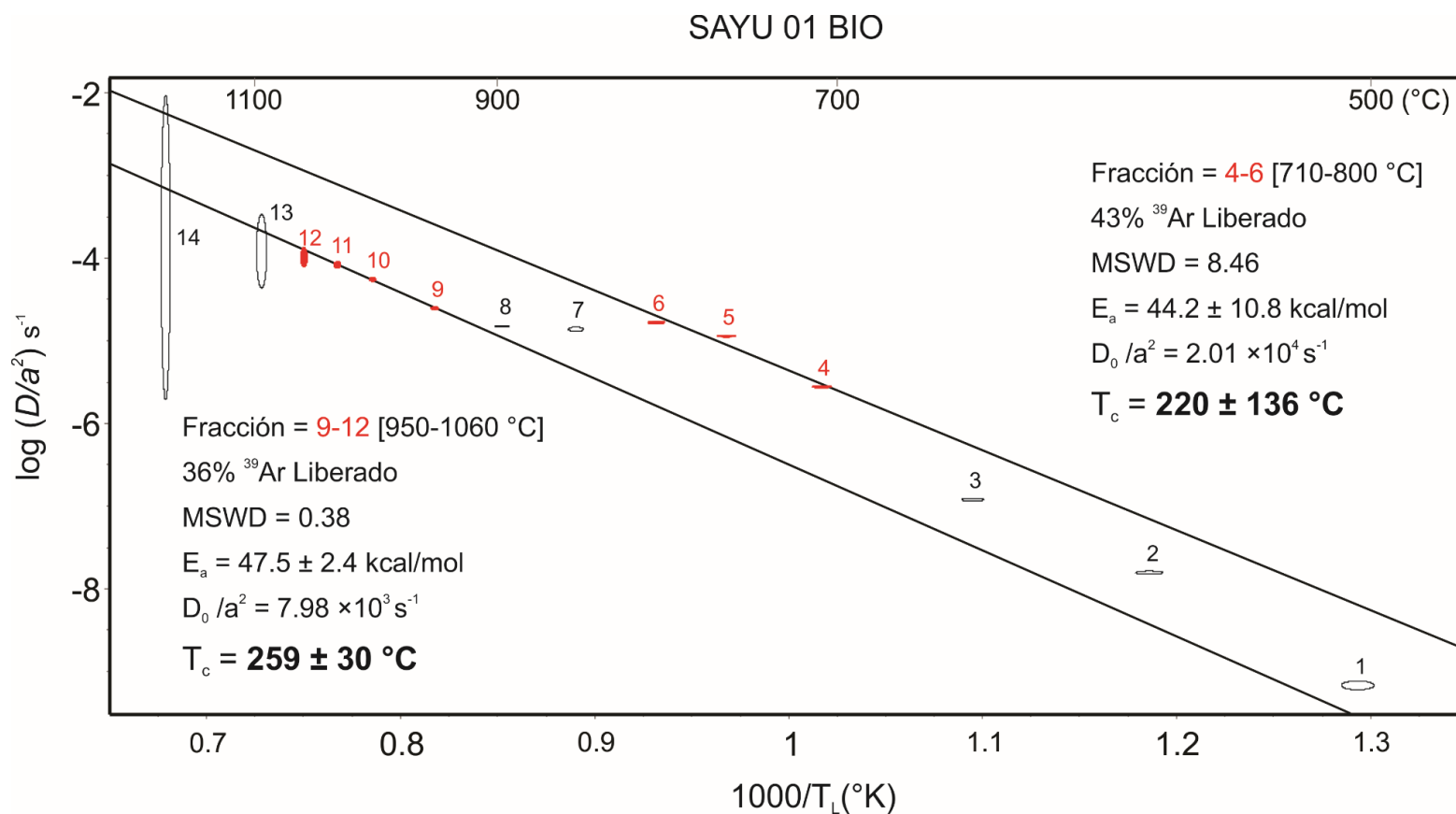


Figura 44. Diagrama de Arrhenius de la muestra de biotita Sayu 01. Nótese en negritas el valor de la temperatura de cierre. El diagrama muestra en el eje inferior de las abscisas el factor de temperatura en grados Kelvin, en el eje superior de las ordenadas una escala en grados centígrados y en el eje de las ordenadas el logaritmo del factor de frecuencia pre-exponencial. Las etapas de calentamiento están representadas con su número correspondiente y su elipse de error en 1σ , las fracciones usadas para el ajuste de la recta están en color rojo y las descartadas en color negro. Cada recta ajusta a las etapas que corresponden a su respectivo episodio de liberación. Abreviaturas: MSWD— medida de la bondad del ajuste de la recta; E_a —energía de activación; D_0/a^2 — factor de frecuencia pre-exponencial; T_c —temperatura de cierre.

Tabla 28. Resultados de los parámetros de difusión para la muestra de biotita Sayu 01.

No. Frac	Y	±	P	±	SUMS	E_a (Kcal/mol)	±	T_c (°C)	±	F (s ⁻¹)	+	-
4-6	4.30	7.88E-01	-9.66	8.13E-01	8.44	44.17	10.8	220	136	2.01E+04	3.89E+06	2.00E+04
9-12	3.90	6.90E-01	-10.39	8.69E-01	0.74	47.54	2.42	259	30	7.98E+03	1.30E+04	4.95E+03

Nótese en negritas los valores para las T_c . Abreviaturas: No. Frac—fracción del experimento; Y— intersección de la recta con el eje de las ordenadas; P—pendiente; SUMS— suma de la dispersión de los coeficientes de difusión; E_a —Energía de activación; kcal/mol —kilocaloría sobre mol; T_c —temperatura de cierre; F— factor de frecuencia pre-exponencial; s⁻¹—segundo elevado a la -1.

Biotita SAYU 02

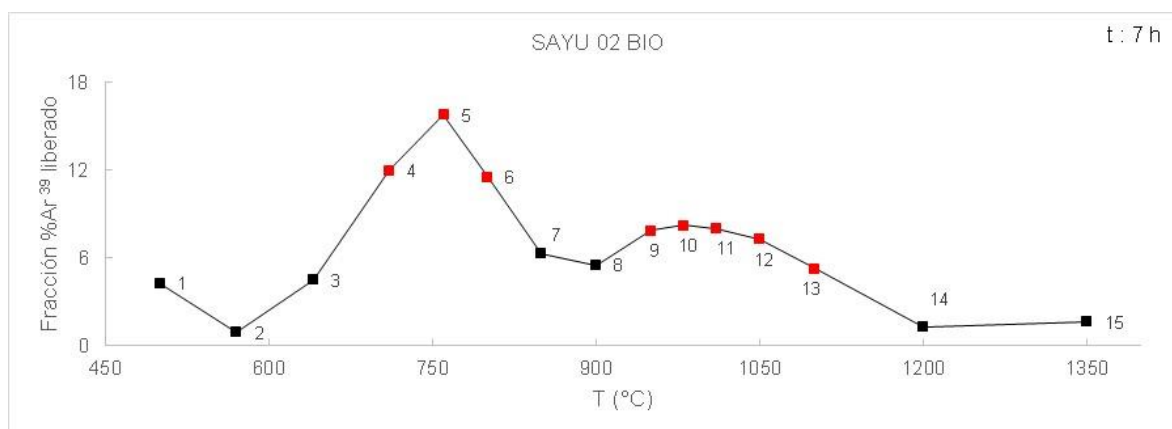


Figura 45. Gráfica que muestra la fracción liberada de ^{39}Ar en porcentaje a las diferentes temperaturas del experimento de difusión para la muestra de biotita Sayu 02.

Tabla 29. Resultados de los coeficientes de difusión para la muestra de biotita Sayu 02.

T	±	t	±	F_L ^{39}Ar	±	$\text{LOG}_{10}(\text{D/a}^2)$	±	$1000/\text{T}$	±
°C		s		%		s^{-1}		K	
500	5	1680	37	0.042	$5.10\text{E-}04$	-6.67	0.21	1.29	0.65
570	5	1680	37	0.049	$6.87\text{E-}04$	-7.12	0.67	1.19	0.59
640	5	1680	37	0.096	$9.72\text{E-}04$	-6.08	0.25	1.10	0.55
710	5	1680	37	0.217	$1.65\text{E-}03$	-5.31	0.24	1.02	0.51
760	5	1680	37	0.376	$2.62\text{E-}03$	-4.87	0.28	0.97	0.48
800	5	1680	37	0.490	$3.35\text{E-}03$	-4.80	0.37	0.93	0.47
850	5	1680	37	0.553	$3.76\text{E-}03$	-4.95	0.61	0.89	0.45
900	5	1680	37	0.609	$4.12\text{E-}03$	-4.86	0.20	0.85	0.43
950	3	1680	80	0.687	$4.63\text{E-}03$	-4.64	0.45	0.82	0.25
980	3	1680	80	0.768	$5.16\text{E-}03$	-4.51	0.47	0.80	0.24
1010	3	1680	80	0.848	$5.67\text{E-}03$	-4.36	0.51	0.78	0.23
1050	3	1680	80	0.920	$6.14\text{E-}03$	-4.18	0.76	0.76	0.23
1100	5	1680	120	0.972	$6.48\text{E-}03$	-3.97	2.88	0.73	0.36
1200	5	1680	120	0.984	$6.57\text{E-}03$	-4.23	2.87	0.68	0.34
1350	5	1680	120	1.000	$6.68\text{E-}03$	0.00	0.00	0.62	0.31

Nótese en negritas los dos episodios de liberación de argón. Abreviaturas: T—temperatura; °C—grados centígrados; t—tiempo; s—segundo; F_L —fracción liberada de ^{39}Ar ; $\text{LOG}_{10}(\text{D/a}^2)$ —factor de frecuencia pre-exponencial; s^{-1} —segundo elevado a la -1; $1000/\text{T}$ —factor de temperatura; K—grados Kelvin.

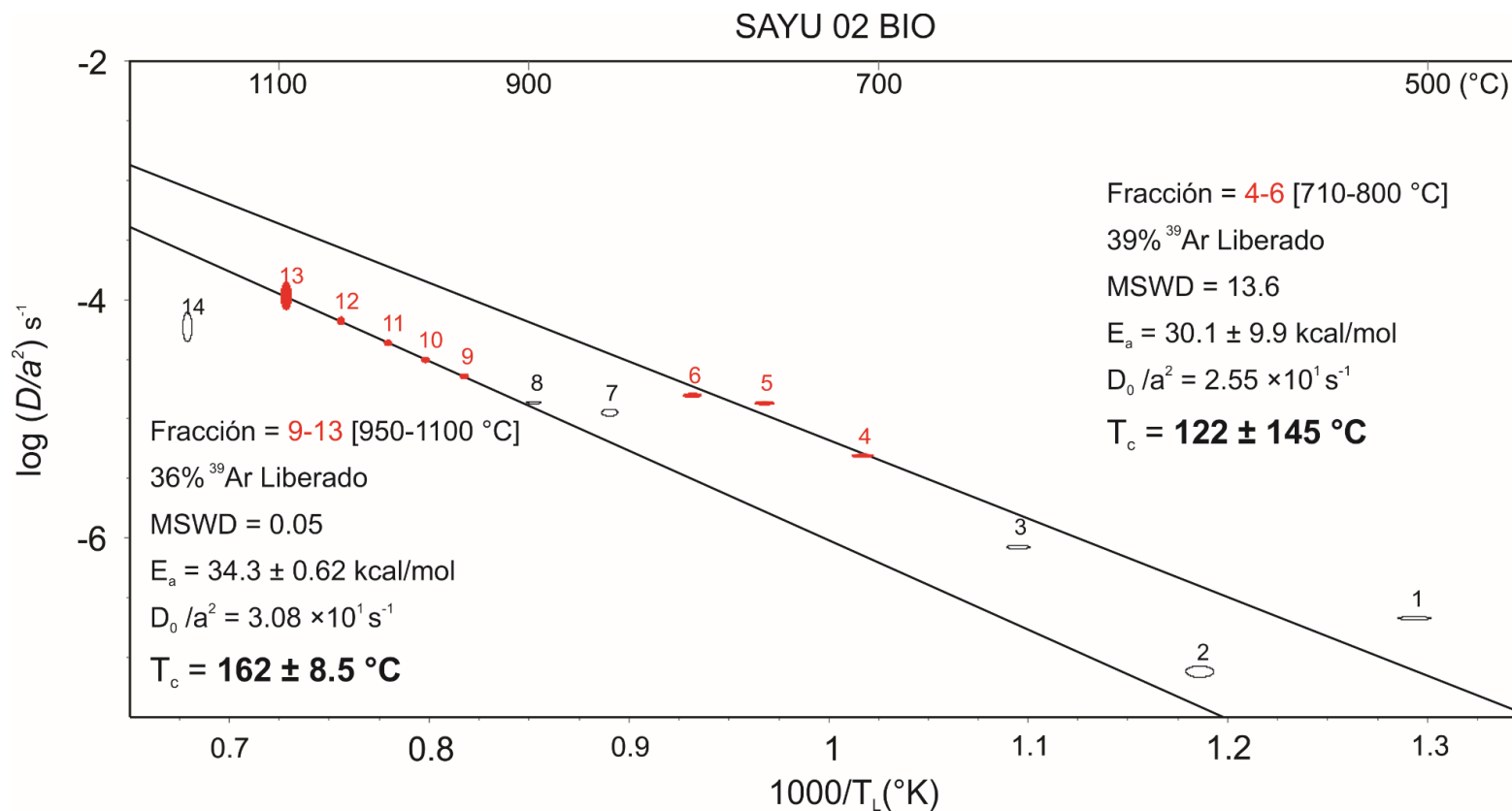


Figura 46. Diagrama de Arrhenius de la muestra de biotita Sayu 02. Nótese en negritas el valor de la temperatura de cierre. El diagrama muestra en el eje inferior de las abscisas el factor de temperatura en grados Kelvin, en el eje superior de las ordenadas una escala en grados centígrados y en el eje de las ordenadas el logaritmo del factor de frecuencia pre-exponencial. Las etapas de calentamiento están representadas con su número correspondiente y su elipse de error en 1σ , las fracciones usadas para el ajuste de la recta están en color rojo y las descartadas en color negro. Cada recta ajusta a las etapas que corresponden a su respectivo episodio de liberación Abreviaturas: MSWD— medida de la bondad del ajuste de la recta; E_a —energía de activación; D_0/a^2 — factor de frecuencia pre-exponencial; T_c —temperatura de cierre.

Tabla 30. Resultados de los parámetros de difusión para la muestra de biotita Sayu 02.

No. Frac	Y	±	P	±	SUMS	E _a (Kcal/mol)	±	T _c (°C)	±	F (s ⁻¹)	+	-
4-6	1.41	0.57	-6.58	0.59	13.60	30.10	9.97	122	145	25.48	3.3E+03	2.5E+01
9-13	1.49	0.48	-7.51	0.61	0.15	34.33	0.62	162	8.5	30.82	8.62	6.74

Nótese en negritas los valores para las T_c. Abreviaturas: No. Frac—fracción del experimento; Y— intersección de la recta con el eje de las ordenadas; P—pendiente; SUMS— suma de la dispersión de los coeficientes de difusión; E_a—Energía de activación; kcal/mol —kilocaloría sobre mol; T_c—temperatura de cierre; F— factor de frecuencia pre-exponencial; s⁻¹—segundo elevado a la -1.

Nota: La T_c para el segundo dominio tiene mayor certidumbre dado el pequeño valor en su MSWD y la homogeneidad en la liberación del argón.

Biotita CONC 01

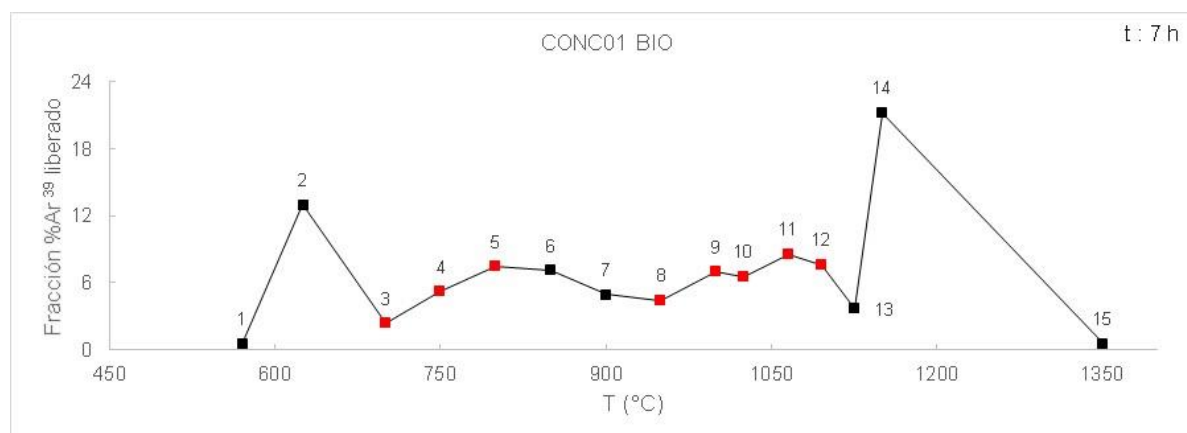


Figura 47. Gráfica que muestra la fracción liberada de ³⁹Ar en porcentaje a las diferentes temperaturas del experimento de difusión para la muestra de biotita Conc 01.

Tabla 31. Resultados de los coeficientes de difusión para la muestra de biotita Conc 01.

T	±	t	±	F _L ³⁹ Ar	±	LOG10(D/a ²)	±	1000/T	±
°C		s		%		s ⁻¹		K	
570	5	1680	37	0.003	2.15E-04	-8.86	0.63	1.19	0.59
625	5	1680	37	0.134	9.54E-04	-5.65	0.20	1.11	0.56
700	5	1680	37	0.157	1.12E-03	-6.06	0.41	1.03	0.51
750	5	1680	37	0.209	1.48E-03	-5.60	0.31	0.98	0.49
800	5	1680	37	0.282	1.96E-03	-5.31	0.32	0.93	0.47
850	5	1680	37	0.353	2.43E-03	-5.19	0.38	0.89	0.45
900	5	1680	37	0.402	2.77E-03	-5.25	0.54	0.85	0.43
950	3	1680	80	0.445	3.06E-03	-5.23	0.74	0.82	0.25
1000	3	1680	80	0.515	3.53E-03	-4.96	0.65	0.79	0.24
1025	3	1680	80	0.579	3.96E-03	-4.91	0.73	0.77	0.23
1065	3	1680	80	0.665	4.54E-03	-4.63	0.45	0.75	0.22
1095	3	1680	80	0.741	5.05E-03	-4.58	0.46	0.73	0.22
1125	5	1680	120	0.778	5.30E-03	-4.80	0.65	0.72	0.36
1150	5	1680	120	0.995	6.75E-03	-3.41	62.62	0.70	0.35
1350	5	1680	120	1.000	6.79E-03	0.00	0.00	0.62	0.31

Nótese en negritas los dos episodios de liberación de argón. Abreviaturas: T—temperatura; °C—grados centígrados; t—tiempo; s—segundo; F_L—fracción liberada de ³⁹Ar; LOG 10 (D/a²)—factor de frecuencia pre-exponencial; s⁻¹—segundo elevado a la -1; 1000/T—factor de temperatura; K—grados Kelvin.

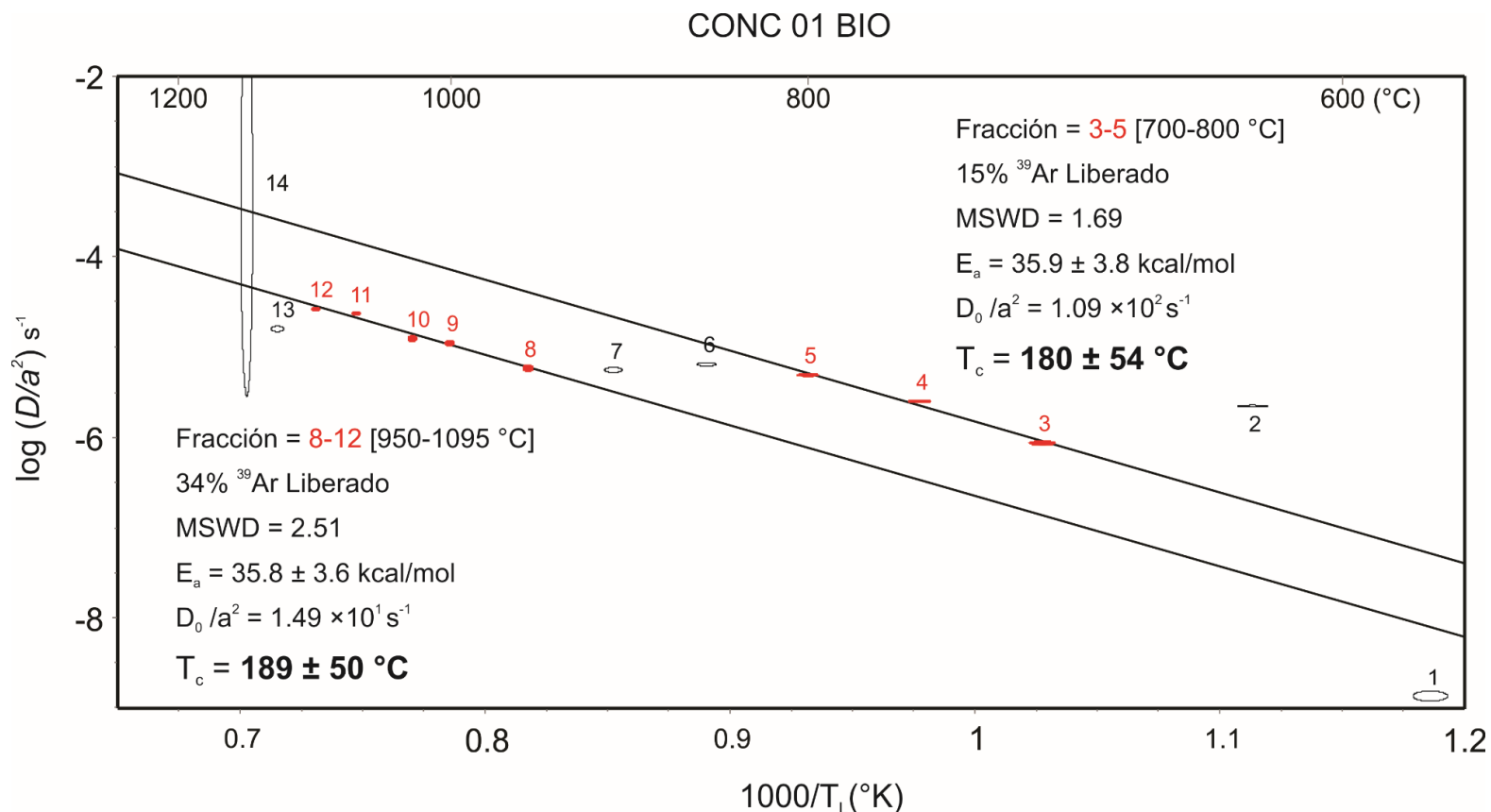


Figura 48. Diagrama de Arrhenius de la muestra de biotita Conc 01. Nótese en negritas el valor de la temperatura de cierre. El diagrama muestra en el eje inferior de las abscisas el factor de temperatura en grados Kelvin, en el eje superior de las ordenadas una escala en grados centígrados y en el eje de las ordenadas el logaritmo del factor de frecuencia pre-exponencial. Las etapas de calentamiento están representadas con su número correspondiente y su elipse de error en 1σ , las fracciones usadas para el ajuste de la recta están en color rojo y las descartadas en color negro. Cada recta ajusta a las etapas que corresponden a su respectivo episodio de liberación. Abreviaturas: MSWD— medida de la bondad del ajuste de la recta; E_a —energía de activación; D_0/a^2 — factor de frecuencia pre-exponencial; T_c —temperatura de cierre.

Tabla 32. Resultados de los parámetros de difusión para la muestra de biotita Conc 01.

No. Frac	Y	±	P	±	SUMS	E _a (Kcal/mol)	±	T _c (°C)	±	F (s ⁻¹)	+	-
3-5	2.04	0.63	-7.86	0.65	1.68	35.94	3.83	180	54	1.1E+02	6.0E+02	9.2E+01
8-12	1.17	0.38	-7.82	0.49	7.48	35.78	3.58	189	50	1.5E+01	4.3E+01	1.1E+01

Nótese en negritas los valores para las T_c. Abreviaturas: No. Frac—fracción del experimento; Y— intersección de la recta con el eje de las ordenadas; P—pendiente; SUMS— suma de la dispersión de los coeficientes de difusión; E_a—Energía de activación; kcal/mol —kilocaloría sobre mol; T_c —temperatura de cierre; F— factor de frecuencia pre-exponencial; s⁻¹—segundo elevado a la -1.

Biotita ORO 01

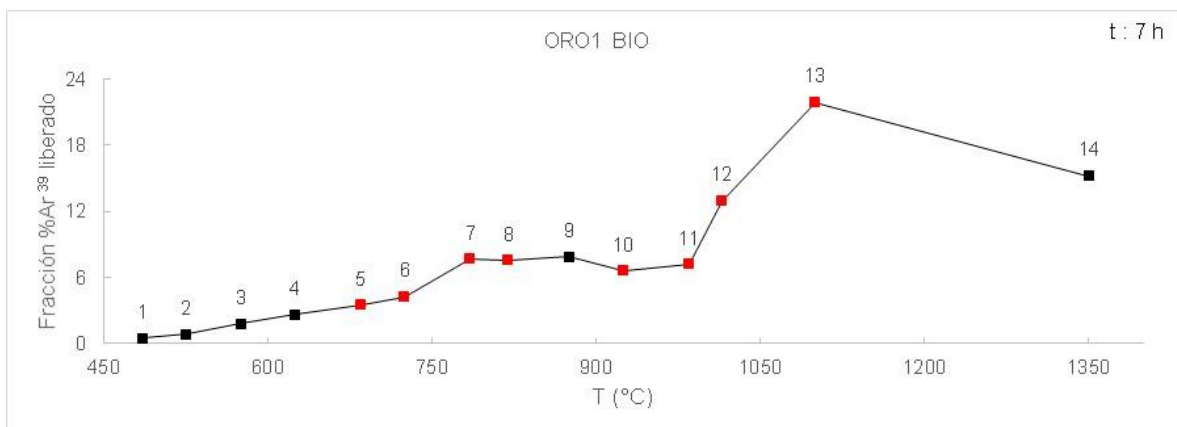


Figura 49. Gráfica que muestra la fracción liberada de ^{39}Ar en porcentaje a las diferentes temperaturas del experimento de difusión para la muestra de biotita Oro 01.

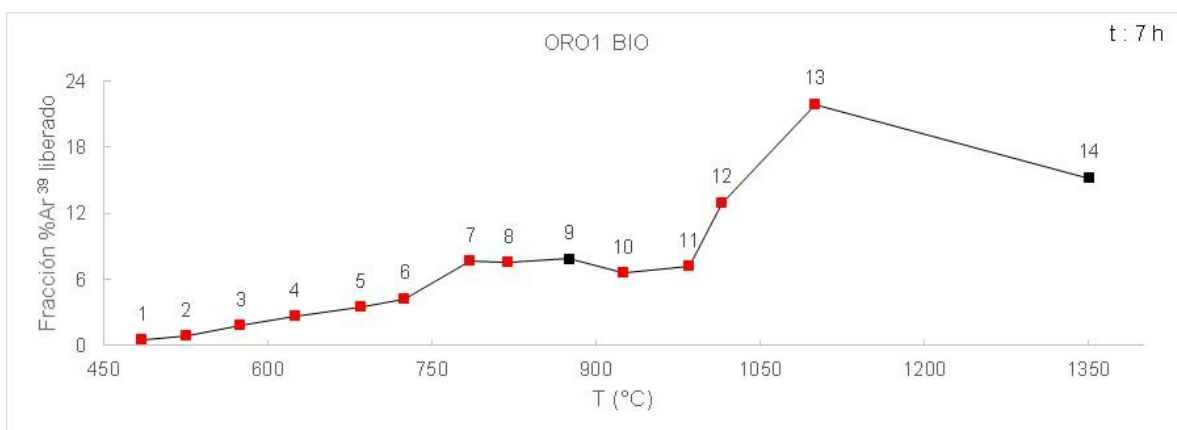


Figura 50. Gráfica que muestra la fracción liberada de ^{39}Ar en porcentaje a las diferentes temperaturas del experimento de difusión para la muestra de biotita Oro 01.

Tabla 33. Resultados de los coeficientes de difusión para la muestra de biotita Oro 01.

T	±	t	±	F _L ³⁹ Ar	±	LOG10(D/a ²)	±	1000/T	±
°C		s		%		s ⁻¹		K	
485	5	1680	37	0.004	3.07E-03	-8.67	7.19	1.32	0.66
525	5	1680	37	0.012	4.35E-03	-7.83	4.62	1.25	0.63
575	5	1680	37	0.030	5.33E-03	-7.06	2.65	1.18	0.59
625	5	1680	37	0.055	6.16E-03	-6.58	2.08	1.11	0.56
685	5	1680	37	0.090	6.90E-03	-6.22	1.76	1.04	0.52
725	5	1680	37	0.133	7.58E-03	-5.92	1.58	1.00	0.50
785	5	1680	37	0.208	8.26E-03	-5.47	1.10	0.95	0.47
820	5	1680	37	0.283	8.91E-03	-5.30	1.18	0.91	0.46
875	5	1680	37	0.362	9.55E-03	-5.13	1.20	0.87	0.44
925	3	1680	80	0.427	1.02E-02	-5.10	1.52	0.83	0.25
985	3	1680	80	0.498	1.08E-02	-4.97	1.53	0.79	0.24
1015	3	1680	80	0.628	1.15E-02	-4.51	0.47	0.78	0.23
1100	5	1680	120	0.847	1.26E-02	-4.04	1.14	0.73	0.36
1350	5	1680	120	1.000	1.34E-02	0.00	0.00	0.62	0.31

Nótese en negritas los dos episodios de liberación de argón. Abreviaturas: T—temperatura; °C—grados centígrados; t—tiempo; s—segundo; F_L—fracción liberada de ³⁹Ar; LOG 10 (D/a²)—factor de frecuencia pre-exponencial; s⁻¹—segundo elevado a la -1; 1000/T—factor de temperatura; K—grados Kelvin.

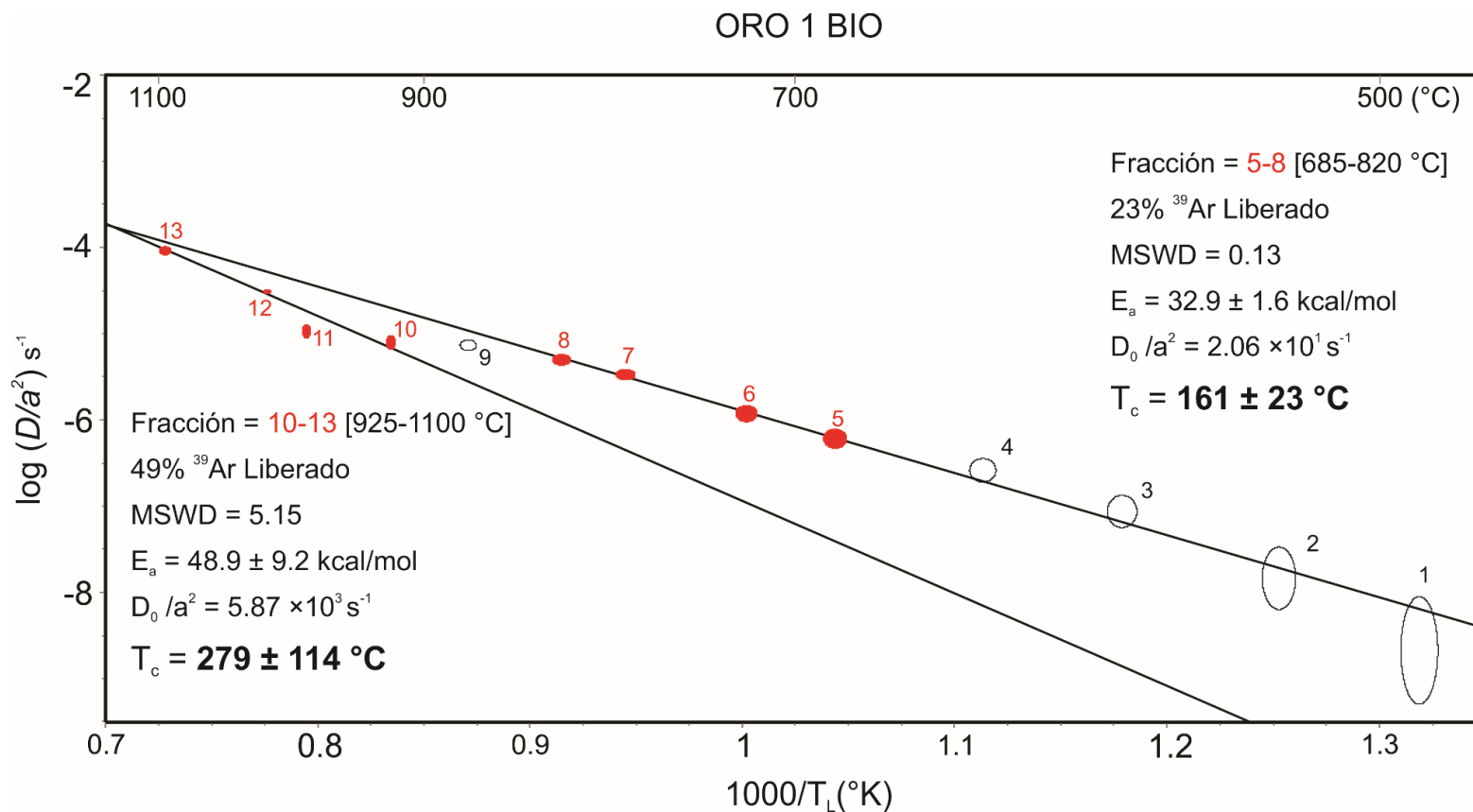


Figura 51. Diagrama de Arrhenius de la muestra de biotita Oro 01. Nótese en negritas el valor de la temperatura de cierre. El diagrama muestra en el eje inferior de las abscisas el factor de temperatura en grados Kelvin, en el eje superior de las ordenadas una escala en grados centígrados y en el eje de las ordenadas el logaritmo del factor de frecuencia pre-exponencial. Las etapas de calentamiento están representadas con su número correspondiente y su elipse de error en 1σ , las fracciones usadas para el ajuste de la recta están en color rojo y las descartadas en color negro. Cada recta ajusta a las etapas que corresponden a su respectivo episodio de liberación. Abreviaturas: MSWD— medida de la bondad del ajuste de la recta; E_a —energía de activación; D_0/a^2 — factor de frecuencia pre-exponencial; T_c —temperatura de cierre.

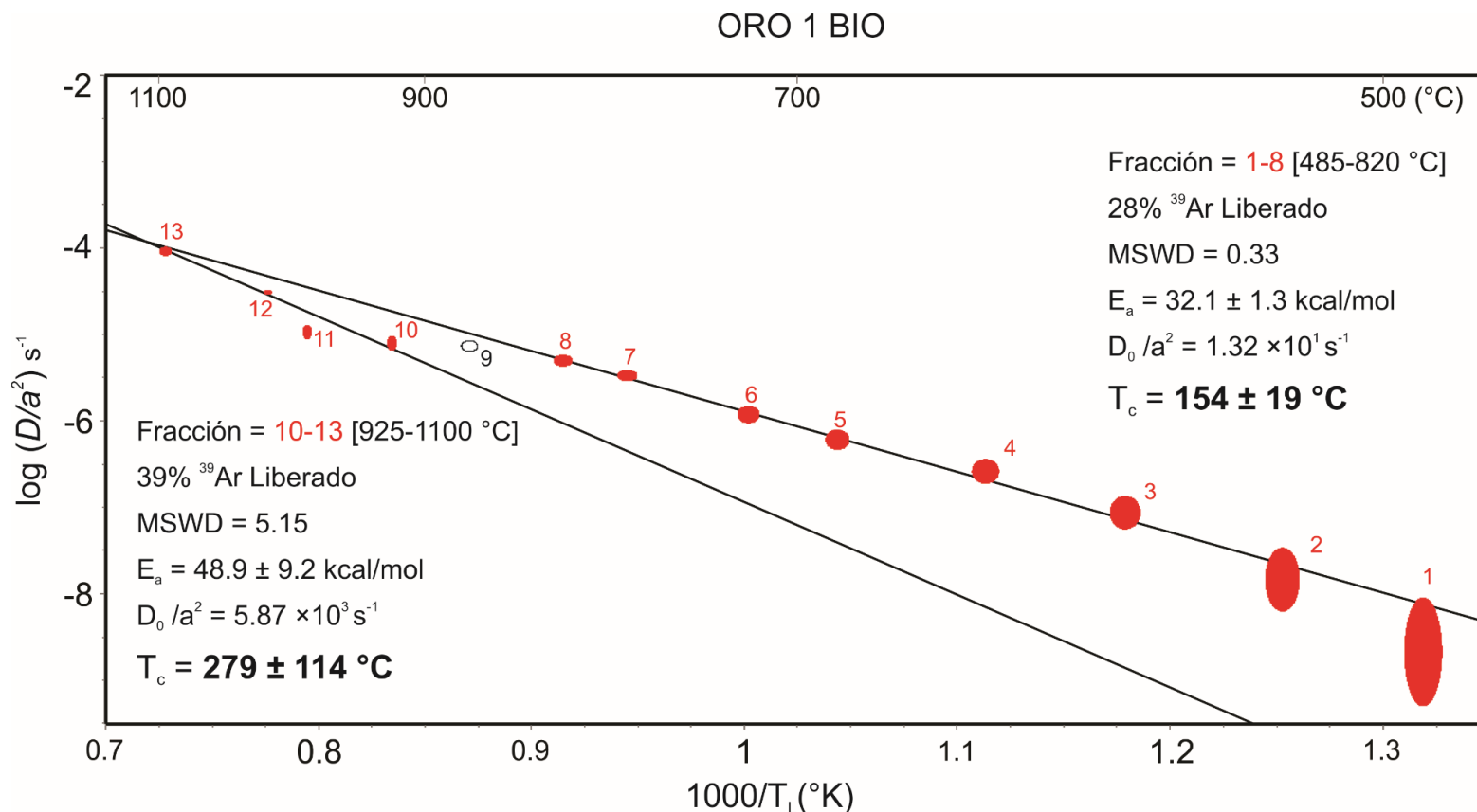


Figura 52. Diagrama de Arrhenius de la muestra de biotita Oro 01. Nótese en negritas el valor de la temperatura de cierre. El diagrama muestra en el eje inferior de las abscisas el factor de temperatura en grados Kelvin, en el eje superior de las ordenadas una escala en grados centígrados y en el eje de las ordenadas el logaritmo del factor de frecuencia pre-exponencial. Las etapas de calentamiento están representadas con su número correspondiente y su elipse de error en 1σ , las fracciones usadas para el ajuste de la recta están en color rojo y las descartadas en color negro. Cada recta ajusta a las etapas que corresponden a su respectivo episodio de liberación. Abreviaturas: MSWD— medida de la bondad del ajuste de la recta; E_a —energía de activación; D_0/a^2 — factor de frecuencia pre-exponencial; T_c —temperatura de cierre.

Tabla 34. Resultados de los parámetros de difusión para la muestra de biotita Oro 01.

No. Frac	Y	±	P	±	SUMS	E _a (Kcal/mol)	±	T _c (°C)	±	F (s ⁻¹)	+	-
1-8	1.12	0.48	-7.00	0.49	1.95	32.02	1.27	154	19	1.32E+01	1.15E+01	6.14E+00
5-8	1.31	0.89	-7.21	0.93	0.27	32.97	1.56	161	23	2.06E+01	2.32E+01	1.09E+01
10-13	3.77	0.68	-10.70	0.88	10.30	48.94	9.13	279	114	5.87E+03	1.98E+05	5.70E+03

Nótese en negritas los valores para las T_c. Abreviaturas: No. Frac—fracción del experimento; Y— intersección de la recta con el eje de las ordenadas; P—pendiente; SUMS— suma de la dispersión de los coeficientes de difusión; E_a—Energía de activación; kcal/mol —kilocaloría sobre mol; T_c —temperatura de cierre; F— factor de frecuencia pre-exponencial; s⁻¹—segundo elevado a la -1.

Biotita Roca 22J 1

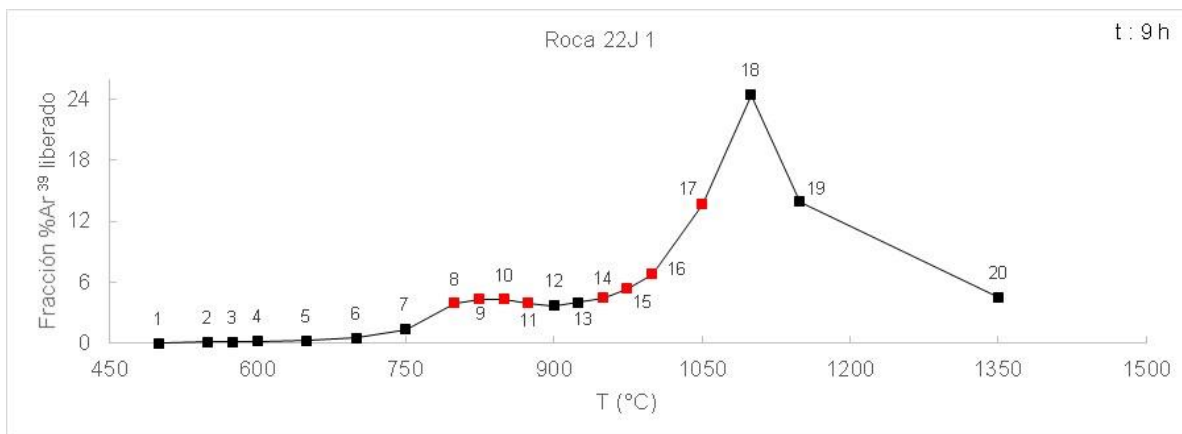


Figura 53. Gráficas que muestra la fracción liberada de ^{39}Ar en porcentaje a las diferentes temperaturas de los experimentos de difusión para la muestra de biotita Roca 22J 1. A) Resultados del primer experimento; B) Resultados del segundo experimento.

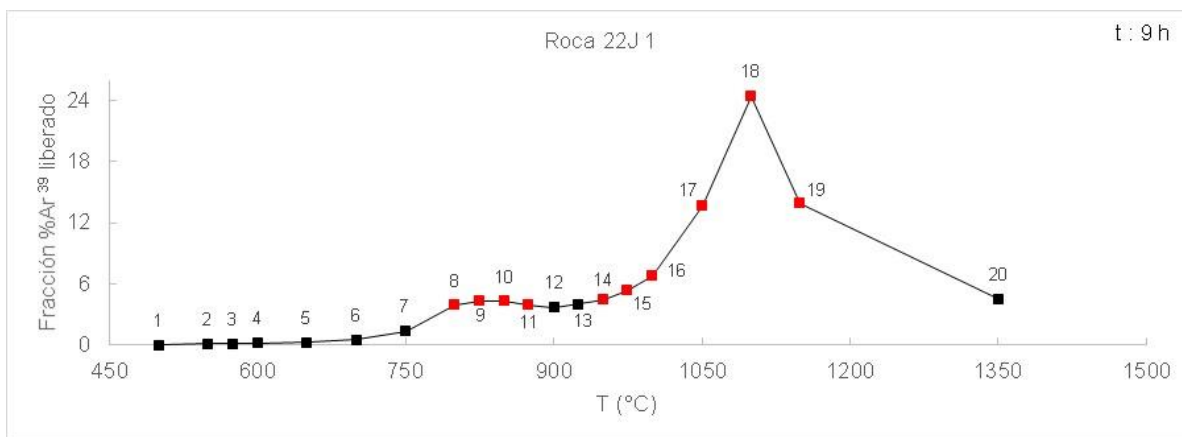


Figura 54. Gráficas que muestra la fracción liberada de ^{39}Ar en porcentaje a las diferentes temperaturas de los experimentos de difusión para la muestra de biotita Roca 22J 1. A) Resultados del primer experimento; B) Resultados del segundo experimento.

Tabla 35. Resultados de los coeficientes de difusión para la muestra de biotita Roca 22J 1.

T	±	t	±	F _L ³⁹ Ar	±	LOG10(D/a ²)	±	1000/T	±
°C		s		%		s ⁻¹		K	
500	5	1680	37	0.0002	9.19E-04	-11.49	41.61	1.29	0.65
550	5	1680	37	0.0014	1.30E-03	-9.62	8.23	1.21	0.61
575	5	1680	37	0.0030	1.59E-03	-9.08	6.52	1.18	0.59
600	5	1680	37	0.0050	1.84E-03	-8.72	5.69	1.15	0.57
650	5	1680	37	0.0076	2.06E-03	-8.43	5.02	1.08	0.54
700	5	1680	37	0.0125	2.25E-03	-7.94	3.15	1.03	0.51
750	5	1680	37	0.0263	2.44E-03	-7.20	1.46	0.98	0.49
800	5	1680	37	0.0654	2.64E-03	-6.36	0.68	0.93	0.47
825	5	1680	37	0.1094	2.86E-03	-6.02	0.62	0.91	0.46
850	5	1680	37	0.1522	3.09E-03	-5.85	0.65	0.89	0.45
875	5	1680	37	0.1919	3.33E-03	-5.75	0.73	0.87	0.44
900	5	1680	37	0.2290	3.56E-03	-5.68	0.82	0.85	0.43
925	3	1680	80	0.2695	3.80E-03	-5.56	0.89	0.83	0.25
950	3	1680	80	0.3133	4.07E-03	-5.44	0.89	0.82	0.25
975	3	1680	80	0.3665	4.37E-03	-5.27	0.84	0.80	0.24
1000	3	1680	80	0.4348	4.76E-03	-5.07	0.78	0.79	0.24
1050	3	1680	80	0.5715	5.48E-03	-4.63	0.64	0.76	0.23
1100	5	1680	120	0.8154	6.87E-03	-4.06	0.84	0.73	0.36
1150	5	1680	120	0.9546	7.74E-03	-3.84	2.88	0.70	0.35
1350	5	1680	120	1.0000	8.06E-03	0.00	0.00	0.62	0.31

Nótese en negritas los dos episodios de liberación de argón. Abreviaturas: T—temperatura; °C—grados centígrados; t—tiempo; s—segundo; F_L—fracción liberada de ³⁹Ar; LOG 10 (D/a²)—factor de frecuencia pre-exponencial; s⁻¹—segundo elevado a la -1; 1000/T—factor de temperatura; K—grados Kelvin.

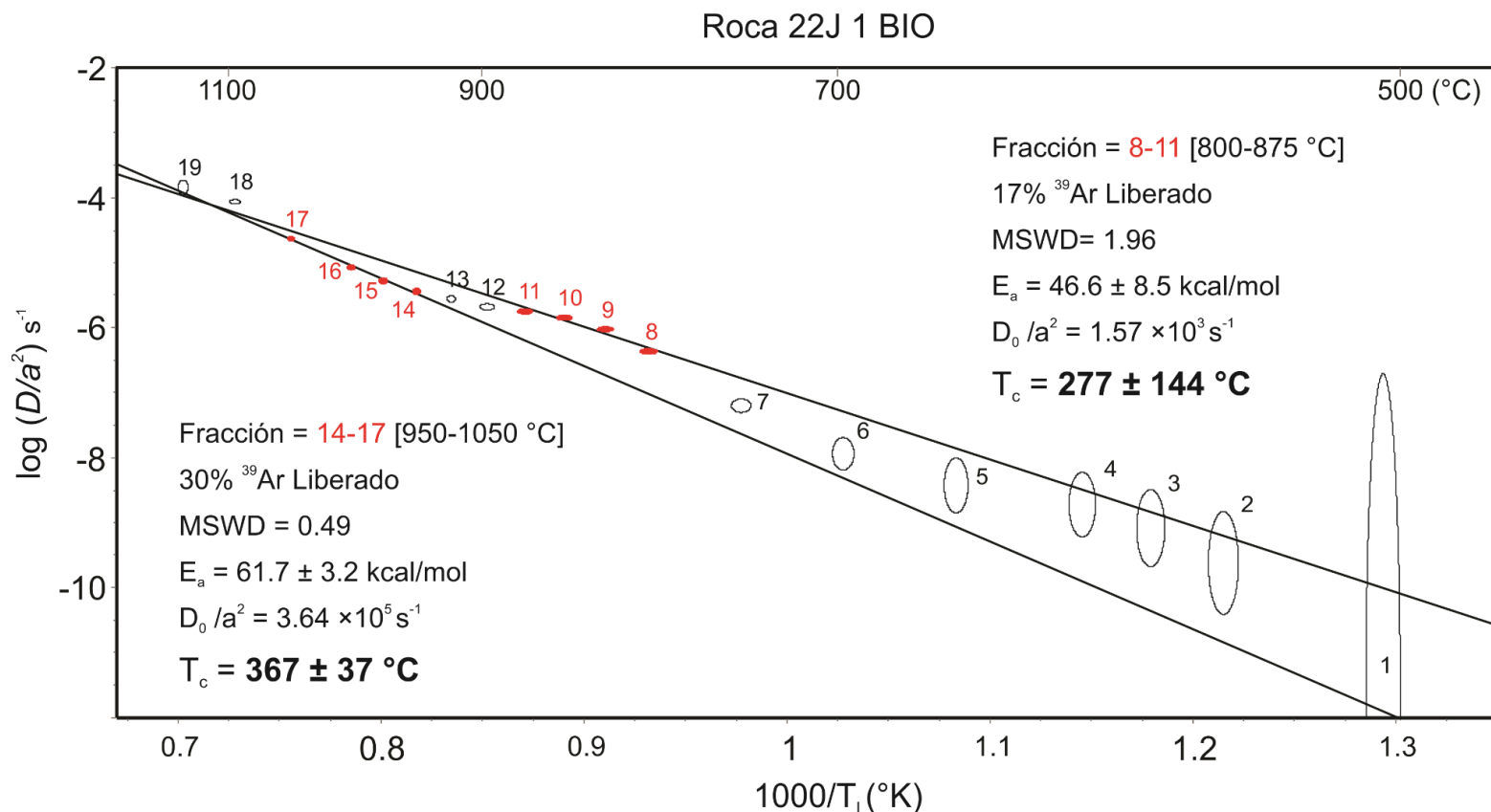


Figura 55. Diagrama de Arrhenius de la muestra de biotita Roca 22J 1. Nótese en negritas el valor de la temperatura de cierre. El diagrama muestra en el eje inferior de las abscisas el factor de temperatura en grados Kelvin, en el eje superior de las ordenadas una escala en grados centígrados y en el eje de las ordenadas el logaritmo del factor de frecuencia pre-exponencial. Las etapas de calentamiento están representadas con su número correspondiente y su elipse de error en 1σ , las fracciones usadas para el ajuste de la recta están en color rojo y las descartadas en color negro. Cada recta ajusta a las etapas que corresponden a su respectivo episodio de liberación. Abreviaturas: MSWD—medida de la bondad del ajuste de la recta; E_a —energía de activación; D_0/a^2 —factor de frecuencia pre-exponencial; T_c —temperatura de cierre.

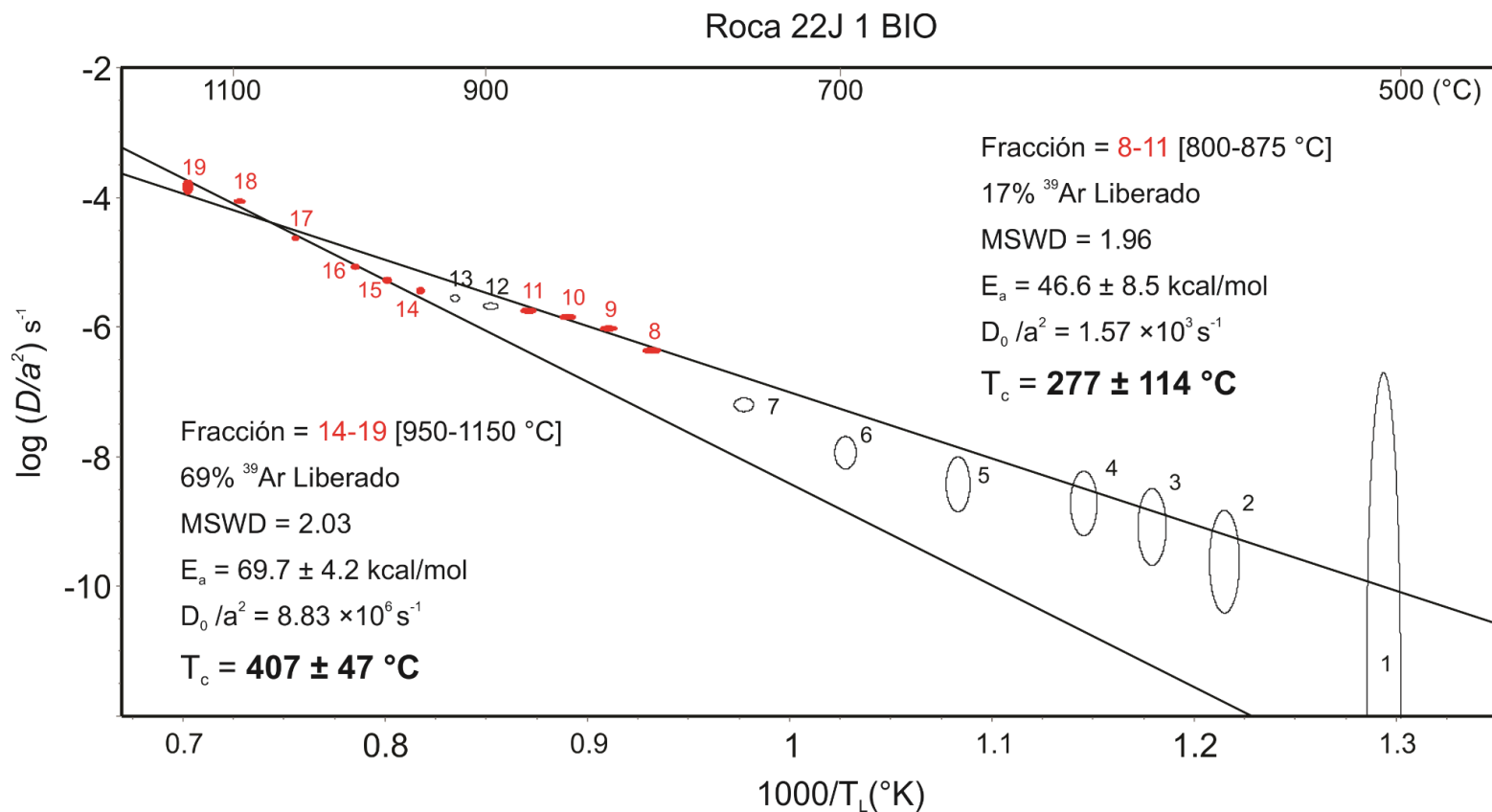


Figura 56. Diagrama de Arrhenius de la muestra de biotita Roca 22J 1. Nótese en negritas el valor de la temperatura de cierre. El diagrama muestra en el eje inferior de las abscisas el factor de temperatura en grados Kelvin, en el eje superior de las ordenadas una escala en grados centígrados y en el eje de las ordenadas el logaritmo del factor de frecuencia pre-exponencial. Las etapas de calentamiento están representadas con su número correspondiente y su elipse de error en 1σ , las fracciones usadas para el ajuste de la recta están en color rojo y las descartadas en color negro. Cada recta ajusta a las etapas que corresponden a su respectivo episodio de liberación. Abreviaturas: MSWD—medida de la bondad del ajuste de la recta; E_a —energía de activación; D_0/a^2 —factor de frecuencia pre-exponencial; T_c —temperatura de cierre.

Tabla 36. Resultados de los parámetros de difusión para la muestra de biotita Roca 22J 1.

No. Frac	Y	±	P	±	SUMS	E _a (Kcal/mol)	±	T _c (°C)	±	F (s ⁻¹)	+	-
8-11	3.20	1.20	-10.20	1.33	3.92	46.65	8.54	277	114	1.57E+03	7.35E+04	1.54E+03
14-17	5.56	0.76	-13.50	0.97	1.00	61.75	3.15	367	37	3.64E+05	8.96E+05	2.59E+05
14-19	6.95	0.50	-15.25	0.65	8.13	69.74	4.24	407	47	8.83E+06	3.70E+07	7.13E+06

Nótese en negritas los valores para las T_c. Abreviaturas: No. Frac—fracción del experimento; Y— intersección de la recta con el eje de las ordenadas; P—pendiente; SUMS— suma de la dispersión de los coeficientes de difusión; E_a—Energía de activación; kcal/mol —kilocaloría sobre mol; T_c —temperatura de cierre; F— factor de frecuencia pre-exponencial; s⁻¹—segundo elevado a la -1.

Hornblenda CONC 01

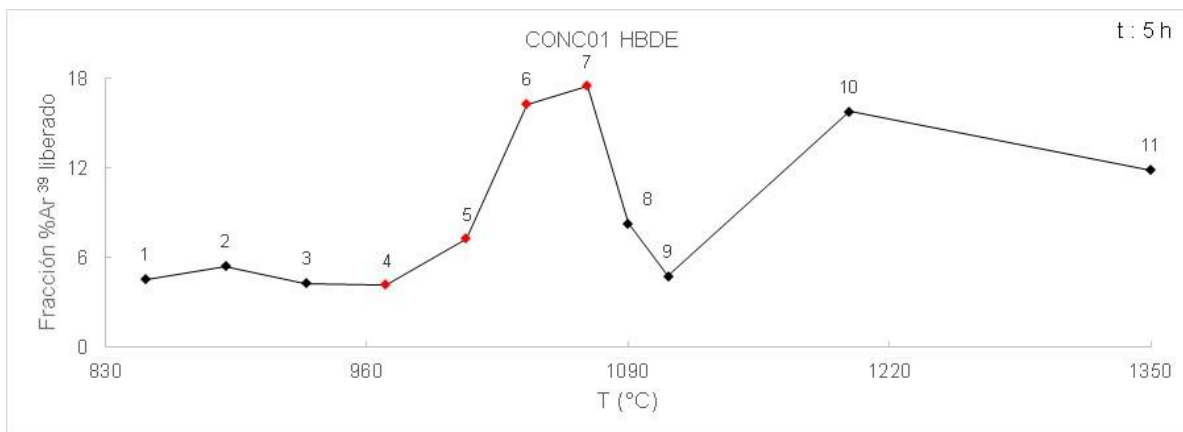


Figura 57. Gráfica que muestra la fracción liberada de ^{39}Ar en porcentaje a las diferentes temperaturas del experimento de difusión para la muestra de hornblenda Conc 01. A) Resultados del primer experimento; B) Resultados del segundo experimento.

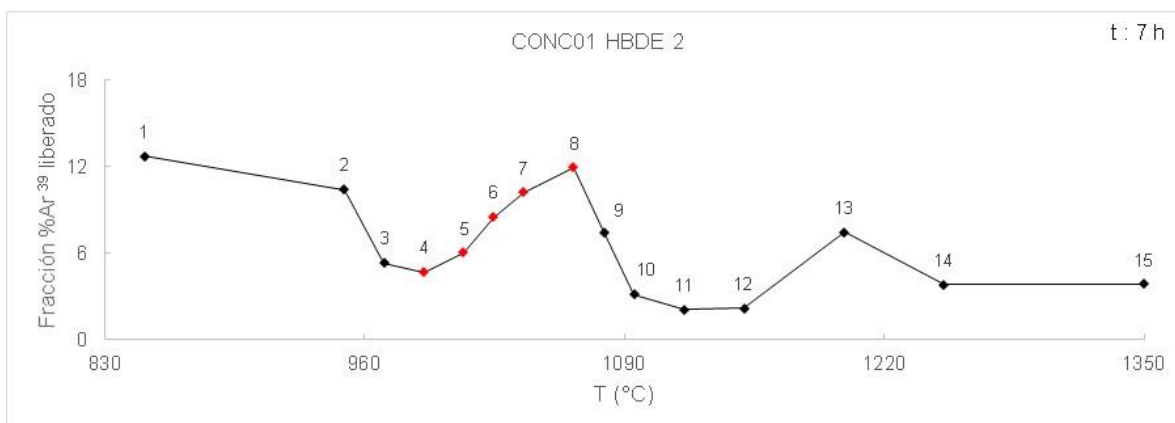


Figura 58. Gráfica que muestra la fracción liberada de ^{39}Ar en porcentaje a las diferentes temperaturas del experimento de difusión para la muestra de hornblenda Conc 01. A) Resultados del primer experimento; B) Resultados del segundo experimento.

Tabla 37. Resultados de los coeficientes de difusión para la muestra de hornblenda Conc 01.

T	±	t	±	F _L ³⁹ Ar	±	LOG10(D/a ²)	±	1000/T	±
°C		s		%		s ⁻¹		K	
850	5	1680	37	0.046	2.40E-03	-6.60	0.71	0.89	0.45
890	5	1680	37	0.100	3.44E-03	-6.02	0.66	0.86	0.43
930	3	1680	80	0.142	4.24E-03	-5.89	0.95	0.83	0.25
970	3	1680	80	0.183	4.93E-03	-5.76	1.09	0.80	0.24
1010	3	1680	80	0.253	5.62E-03	-5.38	0.86	0.78	0.23
1040	3	1680	80	0.417	6.53E-03	-4.79	0.64	0.76	0.23
1070	3	1680	80	0.594	7.56E-03	-4.52	0.70	0.74	0.22
1090	3	1680	80	0.677	8.25E-03	-4.63	0.45	0.73	0.22
1110	5	1680	120	0.723	8.77E-03	-4.80	0.65	0.72	0.36
1200	5	1680	120	0.883	9.76E-03	-4.05	1.12	0.68	0.34
1350	5	1680	120	1.000	1.06E-02	0.00	0.00	0.62	0.31

Tabla 38. Resultados de los coeficientes de difusión para la muestra de hornblenda Conc 01.

T	±	t	±	F _L ³⁹ Ar	±	LOG10(D/a ²)	±	1000/T	±
°C		s		%		s ⁻¹		K	
850	5	1680	37	0.134	1.22E-03	-5.66	0.22	0.89	0.45
950	3	1680	80	0.236	1.98E-03	-5.30	0.44	0.82	0.25
970	3	1680	80	0.290	2.44E-03	-5.40	0.56	0.80	0.24
990	3	1680	80	0.338	2.83E-03	-5.36	0.65	0.79	0.24
1010	3	1680	80	0.399	3.29E-03	-5.17	0.64	0.78	0.23
1025	3	1680	80	0.483	3.87E-03	-4.92	0.62	0.77	0.23
1040	3	1680	80	0.584	4.56E-03	-4.73	0.65	0.76	0.23
1065	3	1680	80	0.703	5.37E-03	-4.46	0.47	0.75	0.22
1080	3	1680	80	0.778	5.90E-03	-4.53	0.47	0.74	0.22
1095	3	1680	80	0.810	6.16E-03	-4.80	0.44	0.73	0.22
1120	5	1680	120	0.831	6.34E-03	-4.91	0.63	0.72	0.36
1150	5	1680	120	0.853	6.53E-03	-4.84	0.64	0.70	0.35
1200	5	1680	120	0.927	7.04E-03	-4.14	1.08	0.68	0.34
1250	5	1680	120	0.965	7.33E-03	-4.11	1.98	0.66	0.33
1350	5	1680	120	1.000	7.59E-03	0.00	0.00	0.62	0.31

Nótese en negritas los dos episodios de liberación de argón. Abreviaturas: T—temperatura; °C—grados centígrados; t—tiempo; s—segundo; F_L—fracción liberada de ³⁹Ar; LOG 10 (D/a²)—factor de frecuencia pre-exponencial; s⁻¹—segundo elevado a la -1; 1000/T—factor de temperatura; K—grados Kelvin.

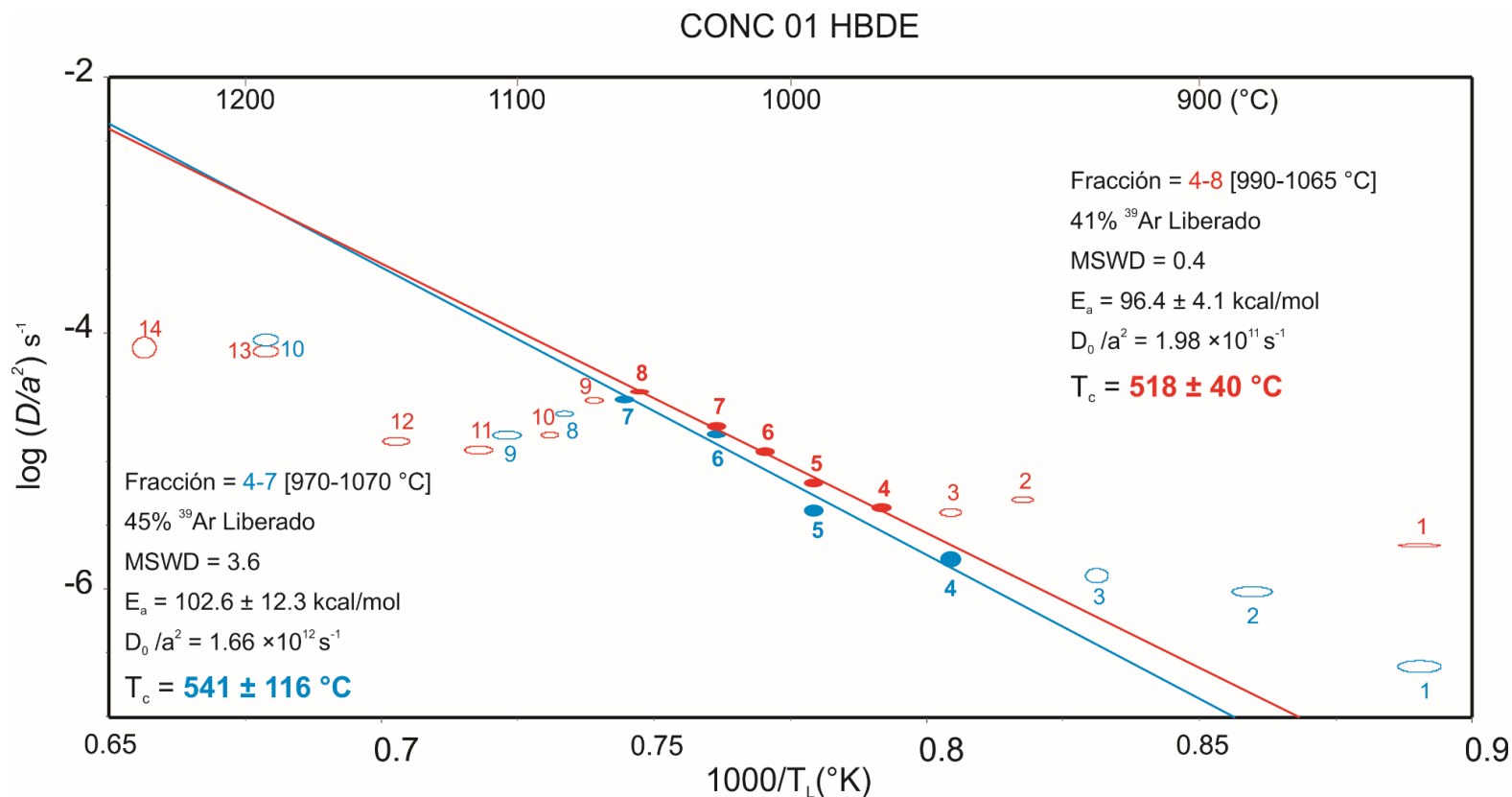


Figura 59. Diagrama de Arrhenius de la muestra de hornblenda Conc 01. Nótese en negritas el valor de la temperatura de cierre. El diagrama muestra en el eje inferior de las abscisas el factor de temperatura en grados Kelvin, en el eje superior de las ordenadas una escala en grados centígrados y en el eje de las ordenadas el logaritmo del factor de frecuencia pre-exponencial. Las etapas de calentamiento están representadas con su número correspondiente y su elipse de error en 1σ , las fracciones usadas para el ajuste de la recta están en color rojo y las descartadas en color negro. Cada recta ajusta a las etapas que corresponden a su respectivo episodio de liberación. Abreviaturas: MSWD—medida de la bondad del ajuste de la recta; E_a —energía de activación; D_0/a^2 —factor de frecuencia pre-exponencial; T_c —temperatura de cierre.

Tabla 39. Resultados de los parámetros de difusión para la muestra de hornblenda Conc 01.

No. Frac	Y	±	P	±	SUMS	E _a (Kcal/mol)	±	T _c (°C)	±	F (s ⁻¹)	+	-
4-7	12.22	1.08	-22.44	1.42	7.19	102.63	12.28	541	116	1.66E+12	1.87E+14	1.65E+12
4-8	11.30	1.07	-21.07	1.39	1.27	96.37	4.13	518	40	1.98E+11	7.77E+11	1.57E+11

Nótese en negritas los valores para las T_c. Abreviaturas: No. Frac—fracción del experimento; Y— intersección de la recta con el eje de las ordenadas; P—pendiente; SUMS— suma de la dispersión de los coeficientes de difusión; E_a—Energía de activación; kcal/mol —kilocaloría sobre mol; T_c —temperatura de cierre; F— factor de frecuencia pre-exponencial; s⁻¹—segundo elevado a la -1.

Biotita LF 1

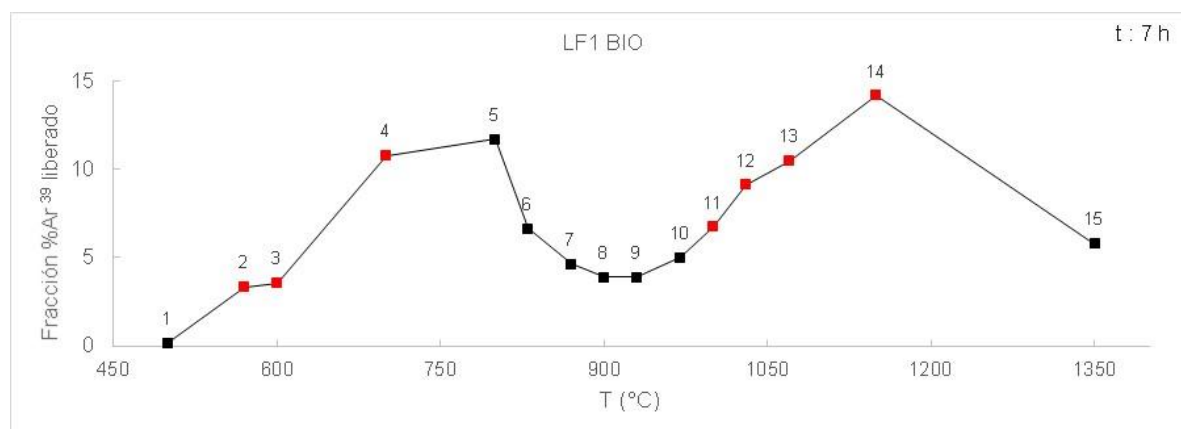


Figura 60. Gráfica que muestra la fracción liberada de ³⁹Ar en porcentaje a las diferentes temperaturas del experimento de difusión para la muestra de biotita LF 1.

Tabla 40. Resultados de los coeficientes de difusión para la muestra de biotita LF 1.

T	±	t	±	F _L ³⁹ Ar	±	LOG10(D/a ²)	±	1000/T	±
°C		s		%		s ⁻¹		K	
500	5	1680	37	0.002	1.16E-03	-9.50	6.41	1.29	0.65
570	5	1680	37	0.035	1.65E-03	-6.83	0.61	1.19	0.59
600	5	1680	37	0.071	2.05E-03	-6.33	0.55	1.15	0.57
700	5	1680	37	0.179	2.55E-03	-5.46	0.33	1.03	0.51
800	5	1680	37	0.297	3.13E-03	-5.12	0.35	0.93	0.47
830	5	1680	37	0.363	3.56E-03	-5.19	0.54	0.91	0.45
870	5	1680	37	0.410	3.91E-03	-5.26	0.77	0.87	0.44
900	5	1680	37	0.449	4.22E-03	-5.28	0.97	0.85	0.43
930	3	1680	80	0.488	4.52E-03	-5.22	1.10	0.83	0.25
970	3	1680	80	0.537	4.85E-03	-5.06	0.99	0.80	0.24
1000	3	1680	80	0.605	5.25E-03	-4.79	0.43	0.79	0.24
1030	3	1680	80	0.695	5.75E-03	-4.57	0.46	0.77	0.23
1070	3	1680	80	0.800	6.32E-03	-4.36	0.50	0.74	0.22
1150	5	1680	120	0.942	7.07E-03	-3.89	1.93	0.70	0.35
1350	5	1680	120	1.000	7.43E-03	0.00	0.00	0.62	0.31

Nótese en negritas los dos episodios de liberación de argón. Abreviaturas: T—temperatura; °C—grados centígrados; t—tiempo; s—segundo; F_L—fracción liberada de ³⁹Ar; LOG 10 (D/a²)—factor de frecuencia pre-exponencial; s⁻¹—segundo elevado a la -1; 1000/T—factor de temperatura; K—grados Kelvin.

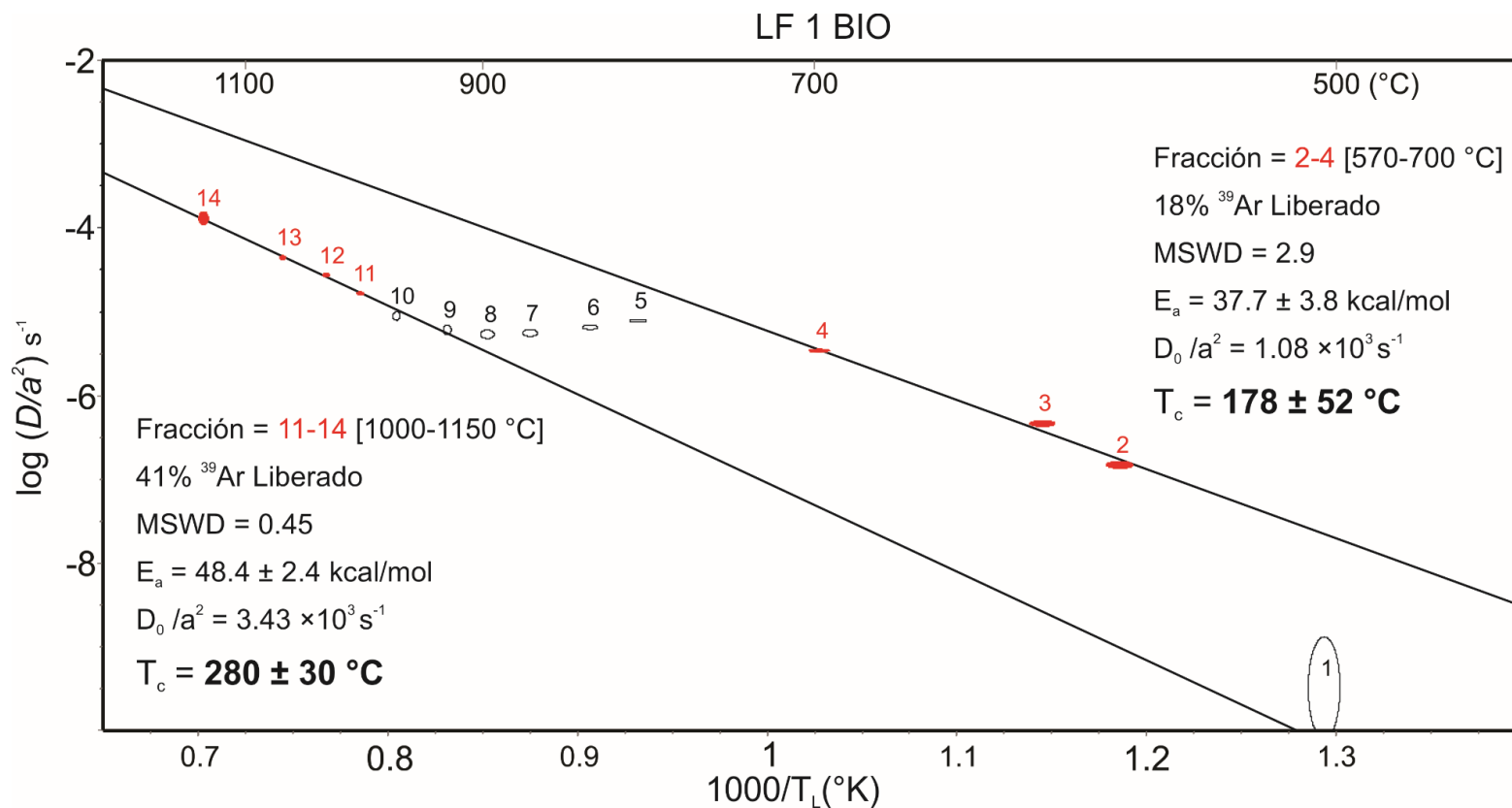


Figura 61. Diagrama de Arrhenius de la muestra de biotita LF 1. Nótese en negritas el valor de la temperatura de cierre. El diagrama muestra en el eje inferior de las abscisas el factor de temperatura en grados Kelvin, en el eje superior de las ordenadas una escala en grados centígrados y en el eje de las ordenadas el logaritmo del factor de frecuencia pre-exponencial. Las etapas de calentamiento están representadas con su número correspondiente y su elipse de error en 1σ , las fracciones usadas para el ajuste de la recta están en color rojo y las descartadas en color negro. Cada recta ajusta a las etapas que corresponden a su respectivo episodio de liberación. Abreviaturas: MSWD—medida de la bondad del ajuste de la recta; E_a —energía de activación; D_0/a^2 —factor de frecuencia pre-exponencial; T_c —temperatura de cierre.

Tabla 41. Resultados de los parámetros de difusión para la muestra de biotita LF 1.

No. Frac	Y	±	P	±	SUMS	E _a (Kcal/mol)	±	T _c (°C)	±	F (s ⁻¹)	+	-
2-4	3.03	0.54	-8.25	0.49	2.85	37.75	3.80	178	52	1.08E+03	7.70E+03	9.43E+02
11-14	3.53	0.60	-10.59	0.78	0.89	48.43	2.39	280	30	3.43E+03	5.14E+03	2.06E+03

Nótese en negritas los valores para las T_c. Abreviaturas: No. Frac—fracción del experimento; Y— intersección de la recta con el eje de las ordenadas; P—pendiente; SUMS— suma de la dispersión de los coeficientes de difusión; E_a—Energía de activación; kcal/mol —kilocaloría sobre mol; T_c —temperatura de cierre; F— factor de frecuencia pre-exponencial; s⁻¹—segundo elevado a la -1.

Hornblenda BLC 12

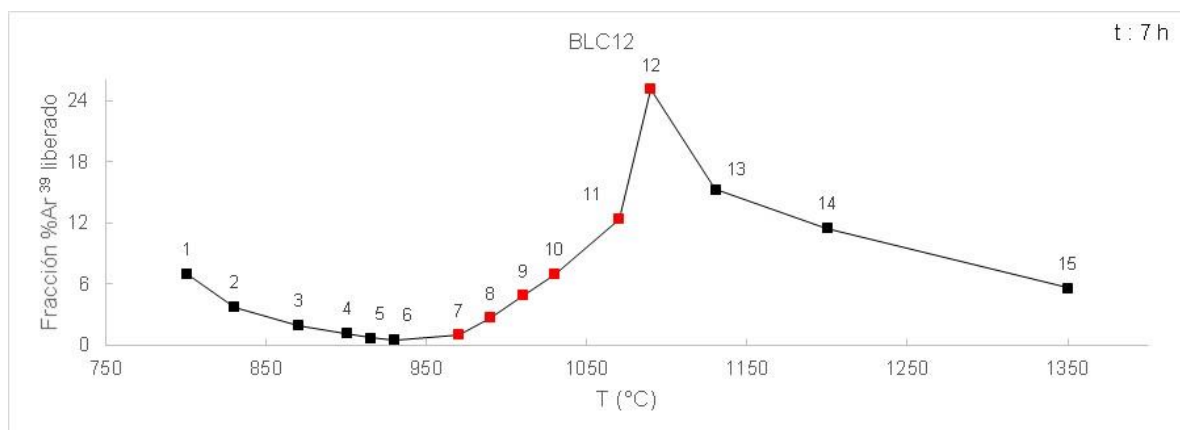


Figura 62. Gráfica que muestra la fracción liberada de ^{39}Ar en porcentaje a las diferentes temperaturas del experimento de difusión para la muestra de hornblenda BLC 12.

Tabla 42. Resultados de los coeficientes de difusión para la muestra de hornblenda BLC 12.

T	±	t	±	F _L ^{39}Ar	±	LOG10(D/a ²)	±	1000/T	±
°C		s		%		s ⁻¹		K	
800	5	1680	37	0.072	1.26E-03	-6.21	0.29	0.93	0.47
830	5	1680	37	0.109	1.80E-03	-6.09	0.45	0.91	0.45
870	5	1680	37	0.128	2.19E-03	-6.25	0.88	0.87	0.44
900	5	1680	37	0.139	2.50E-03	-6.42	1.59	0.85	0.43
915	3	1680	80	0.146	2.76E-03	-6.61	2.78	0.84	0.25
930	3	1680	80	0.150	3.00E-03	-6.73	4.03	0.83	0.25
970	3	1680	80	0.160	3.24E-03	-6.42	2.41	0.80	0.24
990	3	1680	80	0.185	3.50E-03	-5.94	1.14	0.79	0.24
1010	3	1680	80	0.233	3.83E-03	-5.58	0.80	0.78	0.23
1030	3	1680	80	0.302	4.24E-03	-5.29	0.70	0.77	0.23
1070	3	1680	80	0.426	4.92E-03	-4.87	0.61	0.74	0.22
1090	3	1680	80	0.678	6.40E-03	-4.23	0.51	0.73	0.22
1130	5	1680	120	0.831	7.41E-03	-4.18	0.81	0.71	0.36
1200	5	1680	120	0.945	8.21E-03	-3.93	2.10	0.68	0.34
1350	5	1680	120	1.000	8.64E-03	0.00	0.00	0.62	0.31

Nótese en negritas los dos episodios de liberación de argón. Abreviaturas: T—temperatura; °C—grados centígrados; t—tiempo; s—segundo; F_L—fracción liberada de ^{39}Ar ; LOG 10 (D/a²)—factor de frecuencia pre-exponencial; s⁻¹—segundo elevado a la -1; 1000/T—factor de temperatura; K—grados Kelvin.

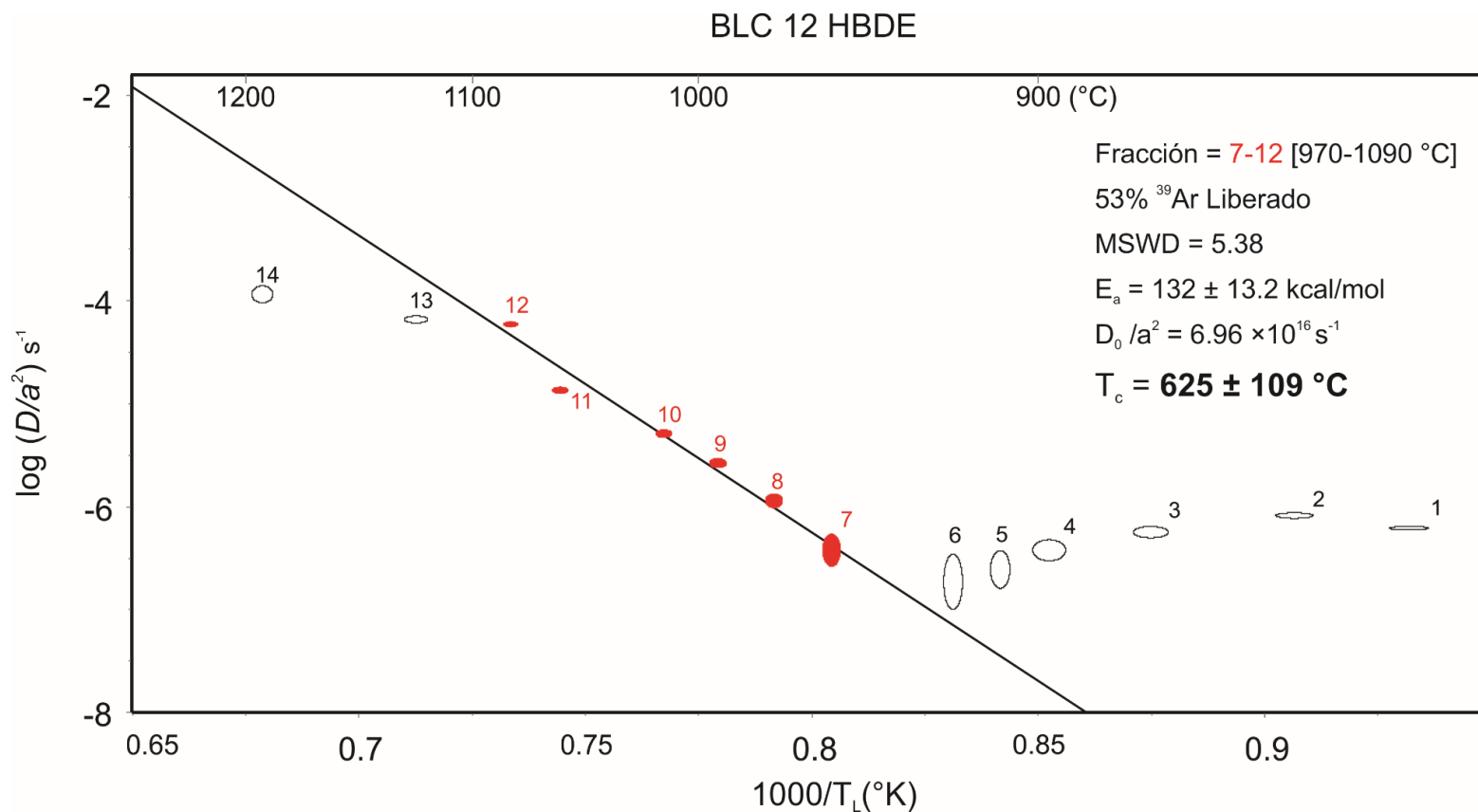


Figura 63. Diagrama de Arrhenius de la muestra de hornblenda BLC 12. Nótese en negritas el valor de la temperatura de cierre. El diagrama muestra en el eje inferior de las abscisas el factor de temperatura en grados Kelvin, en el eje superior de las ordenadas una escala en grados centígrados y en el eje de las ordenadas el logaritmo del factor de frecuencia pre-exponencial. Las etapas de calentamiento están representadas con su número correspondiente y su elipse de error en 1σ , las fracciones usadas para el ajuste de la recta están en color rojo y las descartadas en color negro. Cada recta ajusta a las etapas que corresponden a su respectivo episodio de liberación. Abreviaturas: MSWD—medida de la bondad del ajuste de la recta; E_a —energía de activación; D_0/a^2 —factor de frecuencia pre-exponencial; T_c —temperatura de cierre.

Tabla 43. Resultados de los parámetros de difusión para la muestra de hornblenda BLC 12.

No. Frac	Y	±	P	±	SUMS	E _a (Kcal/mol)	±	T _c (°C)	±	F (s ⁻¹)	+	-
7.12	16.84	0.94	-28.87	1.24	21.43	132.02	13.17	625	109	6.96E+16	1.05E+19	6.92E+16

Nótese en negritas los valores para las T_c. Abreviaturas: No. Frac—fracción del experimento; Y— intersección de la recta con el eje de las ordenadas; P—pendiente; SUMS— suma de la dispersión de los coeficientes de difusión; E_a—Energía de activación; kcal/mol —kilocaloría sobre mol; T_c —temperatura de cierre; F— factor de frecuencia pre-exponencial; s⁻¹—segundo elevado a la -1.

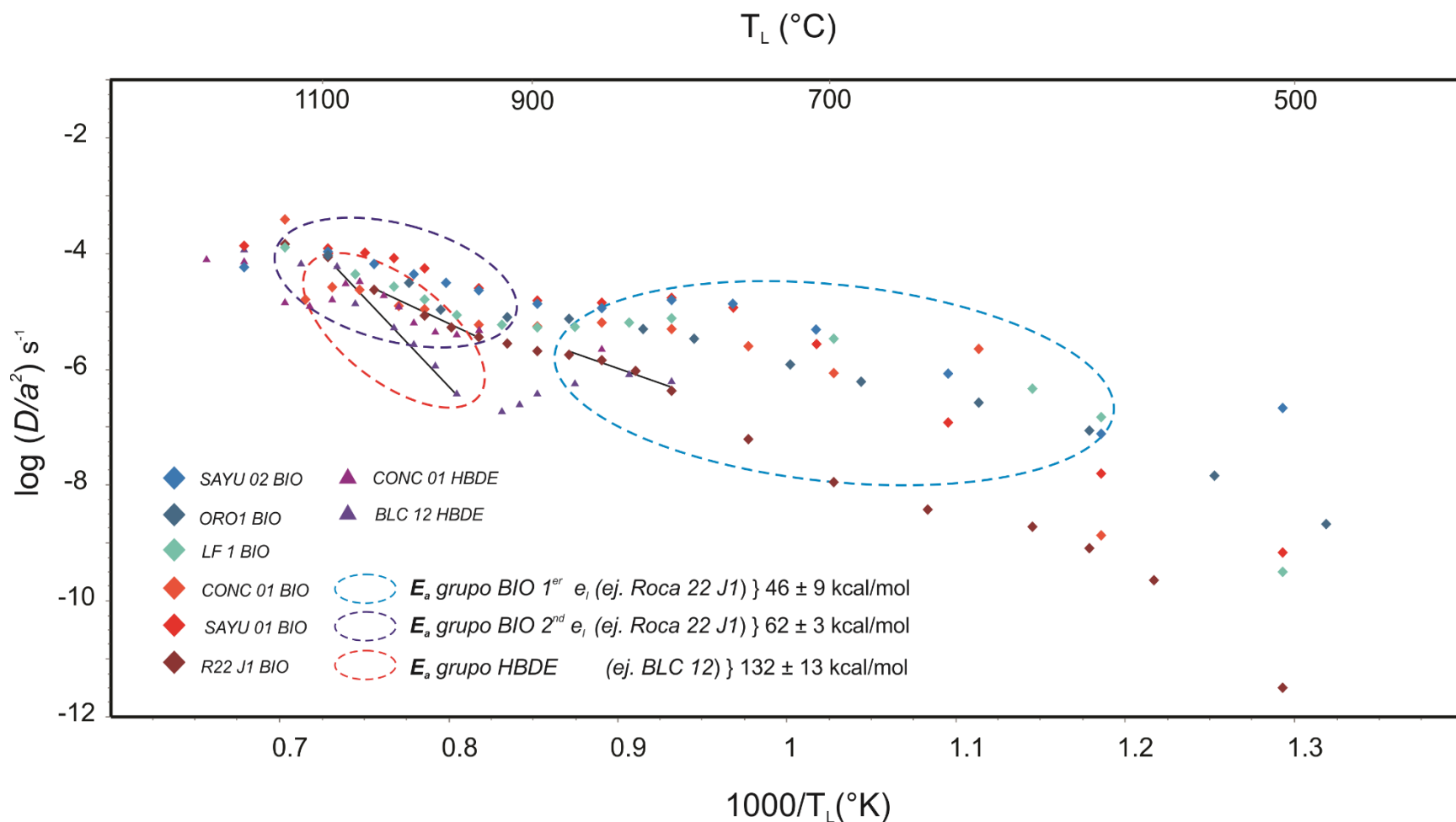


Figura 64. Diagrama de Arrhenius con las seis muestras de biotita y dos de hornblenda analizadas en el presente estudio. La elipse roja envuelve al dominio de las hornblendas, con una pendiente más pronunciada de la recta que da como resultado una E_a mayor a la del grupo de la biotita. Para la biotita se observan dos dominios, la elipse de color azul oscuro a una temperatura de ~950°C, y la elipse de color azul claro a una temperatura menor que oscila los ~700°C. El diagrama muestra claramente la diferencia en la pendiente de las rectas para la biotita y hornblenda, así como la temperatura a la que se libera el argón.

Tabla 44. Temperaturas de cierre calculadas a una tasa de enfriamiento °C/Ma de 5°, 10° y 20° C, con la constante de tiempo de enfriamiento.

Muestra	No. Frac	T (°C)	5 (°C/Ma)	C _T	10 (°C/Ma)	C _T	20 (°C/Ma)	C _T
Sayu 01	4-6	710-800	220 ± 136	2.19	228 ± 139	1.13	236 ± 141	0.58
	9-12	950-1060	259 ± 30	2.37	267 ± 31	1.22	276 ± 31	0.63
Sayu 02	4-6	710-800	122 ± 144	2.06	129 ± 146	1.07	136 ± 149	0.55
	9-13	950-1100	162 ± 8.5	2.19	170 ± 8.7	1.13	178 ± 8.8	0.59
Conc 01	3-5	700-800	181 ± 54	2.27	188 ± 55	1.18	196 ± 56	0.61
	8-12	950-1095	189 ± 50	2.37	198 ± 52	1.23	206 ± 52	0.64
Oro 01	1-8	485-820	154 ± 19	2.26	161 ± 19	1.17	169 ± 20	0.61
	5-8	685-820	161 ± 23	2.27	169 ± 23	1.18	177 ± 24	0.61
	10-13	925-1100	279 ± 114	2.47	288 ± 116	1.28	297 ± 118	0.66
Roca 22J 1	8-11	800-875	277 ± 115	2.58	286 ± 117	1.33	295 ± 119	0.69
	14-17	950-1050	368 ± 37	2.64	377 ± 38	1.36	386 ± 38	0.70
	14-19	950-1150	407 ± 47	2.64	417 ± 48	1.36	426 ± 49	0.70
Conc 01	4-7	970-1070	541 ± 116	2.57	550 ± 117	1.31	559 ± 119	0.67
	4-7	990-1065	518 ± 40	2.58	527 ± 41	1.32	536 ± 41	0.67
LF 1	2-4	570-700	178 ± 52	2.14	185 ± 53	1.11	193 ± 54	0.57
	11-14	1000-1150	280 ± 30	2.51	289 ± 31	1.29	298 ± 31	0.67
BLC 12	7-12	970-1090	625 ± 109	2.42	633 ± 111	1.23	641 ± 112	0.63

Abreviaturas: No. Fracción—Fracción liberada de ³⁹Ar; T— temperatura; C_T— Constante de tiempo de enfriamiento.