

CORRELACIONES DE ESCANDIO, TIERRAS RARAS Y OTROS ELEMENTOS EN EL STOCK DE ARRUA-I

J. F. Facetti — Margarita Prats

Dpto. de Física — Instituto de Ciencias *

Summary: The Sc and Eu contents in selected rocks samples from the stock of Arrúa-i haven been determined and correlations established with other elements and with the relative amount of some rare earts.

These correlations suggest metasomatic phenomena for the formation of the rock samples.

INTRODUCCION

El escandio ocurre en la corteza terrestre a través de las rocas ígneas formadas en los primeros estadios de la diferenciación magmática (Rankama y Sahama 1950). Se ha demostrado que se concentra primariamente en minerales formadores de rocas magmáticas, ricos en iones ferrosos tales como piroxenos, anfíboles y biotita. De acuerdo con las reglas de Goldschmidt (1937) y modificaciones de Rindwood (1955), podría esperarse que el ión trivalente con número de coordinación igual a seis y radio $0,81 \text{ \AA}$ (Ahrens 1952), presente "diadochia" con otros iones de radio similar. Sin embargo, el Scandio no sigue al Mg^{+2} , Ca^{+2} ó Fe^{+3} (Borinsensko 1961) (Fryklund and Fleisher 1963).

Al parecer podría existir alguna correlación con el Mn^{+2} o mejor aún, con el tenor total de hierro (Fryklund y Fleisher 1963). Sin embargo un trabajo reciente de Haskin (1966) parece demostrar que los datos que apoyan la correlación o diadochia entre el escandio y el contenido de hierro son puramente casuales.

Parece ser, por otra parte, que existe migración de escandio durante los fenómenos de metasomatismo, pero sobre este tema prácticamente nada se conoce (Rankama y Sahama 1950).

* Universidad Nacional de Asunción, Paraguay.

Se supone que todos los lantánidos, debido a sus propiedades relativas al llenado de los orbitales 4f, actúan como una entidad desde el punto de vista geoquímico (Goldschmidt 1954), y que poseen una marcada característica litofílica y no son volátiles. Debe esperarse que las diferencias en su distribución geoquímica, están relacionadas con un fraccionamiento químico. Sin embargo si dicho fraccionamiento químico existiese, teniendo en cuenta la escasa diferencia de radios debería esperarse que la correlación en la distribución y en el contenido sean más o menos similares para todas las rocas.

Esto no rige para el Europio por su estado de oxidación + 2, único entre los lantánidos.

El objetivo del presente estudio, es determinar el contenido de Scandio y europio en rocas ígneas del stock de Arrua-í. Asimismo, determinar el contenido relativo de los elementos de Tierras raras (ETR) en las rocas, como medio de establecer provincias petrogenéticas o determinar correlaciones metasomáticas, especialmente en el caso de formación de diques en los diversos afloramientos.

ROCAS IGNEAS EN EL PARAGUAY ORIENTAL

Las rocas ígneas se hallan repartidas en el Paraguay Oriental en diversas regiones. Han sido descritas por Boettner (1945-1958), Harrington (1950-1956), Vera y Facetti (1959-1968), Eckel (1959), Putzer (1969). Pueden distinguirse dos formaciones correspondientes al precámbrico y al post-triásico. Las formaciones precambrianas aparecen en el Norte, Centro y Sur con granitos, pórfidos, preigmatitas, etc. Las formaciones post-triásicas, más dispersas se manifiestan por medio de "stocks" de rocas alcalinas y efusiones de lavas básicas.

Putzer (1961-1962) ha distinguido de esta manera una provincia alcalina, constituida por stocks de Exexitas, Shonquinitas, Sienitas alcalinas, Diabasas, Limburgitas, Fonolitas, etc.

Uno de estos stocks bien caracterizado, es el que aparece en Arrua-í, ubicado en 57° 21' Oeste, 25° 30' Sur, perteneciente al cretácico. Dicho stock está constituido por un afloramiento de shonquinita (Putzer 1966-1969), que atravieza las areniscas del triásico y a su vez es atravesado por una serie de diques de rocas más claras, y también por basalto.

PARTE EXPERIMENTAL

MATERIALES

Las muestras estudiadas fueron cinco especímenes de rocas ígneas obtenidas del stock de Arrua-í.

De acuerdo a Putzer (1962), se trata de un stock de rocas alcalinas, constituidas por shonquinitas como masa principal y además, diques de fonolitas con analcima y gauteitas.

Las muestras que acá se estudian son:

MUESTRA 1: shonquinita. Roca de granos gruesos, con un 65 % de elementos oscuros.

MUESTRA 2: Basalto fonolítico. Roca microcristalina, oscura (90%).

MUESTRA 3: Esta muestra, la más interesante para este estudio, está constituida por un conjunto de tres diques de aproximadamente 5 cm de espesor cada uno, de color: 3-a rojizo; 3-b gris; 3-c blanco. Las coloreadas rocas microgranudas, con cristales de hornblenda, la blanca con aspecto de segregación. Los análisis químicos establecen que las muestras son rocas medio saturadas. Las coloreadas corresponden a una traquiandesita (gauteita) y fonolita.

Algunos análisis de estas muestras se presentan en la Tabla 1. (Vallejos y Facetti, 1967).

TABLA 1
ANÁLISIS DE ROCAS

Stock de Arrua-í

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3		
			Roja A	Gris B	Blanca C
SiO ₂	46,75	52,40	55,93	57,47	61,12
Fe ₂ O ₃	8,60	4,51	1,97	4,83	1,42
K ₂ O	3,72	3,60	3,36	3,51	1,60
Na ₂ O	5,09	7,44	9,88	7,39	9,38

Resultados en % - Desviaciones menores o iguales al 0,1 %.

Los materiales fueron pulverizados para su irradiación. Se utilizó entre 250 y 500 mgr de material.

IRRADIACIONES

- a) Un conjunto de muestras se irradiaron en el Reactor del Instituto de Energía Atómica de Sao Paulo, con flujo de $10^{13}n/cm^2/seg$, durante dos horas.
- b) Otro conjunto se irradió en el Reactor Nuclear del Centro Nuclear de Puerto Rico, operado a la potencia de 2Mw. El flujo térmico es de $2.10^{12}n/cm^2. seg$. Como patrón de comparación se utilizó preparados de escandio y europio. Las irradiaciones fueron de 14 a 16 horas.

MEDICIONES

1. Las muestras A se midieron varias semanas después de la irradiación, para esperar el decaimiento del ^{24}Na y otros productos de vida media corta, que se formaron por irradiación con neutrones en las rocas.

Algunas de estas muestras se midieron sin separación química, en cristal de NaI (T1) de 2".2", conectado a un analizador monocanal de altura de impulsos.

La resolución para el ^{137}Cs en su rayo gamma de 0,66 Mev es del 8,2%.

Otras fueron sometidas a un somero tratamiento químico, consistente en fusión de la muestra, separación de sílice y precipitación con NH_4OH . Este precipitado, después de lavado, fue medido.

2. Las muestras B se midieron varias semanas después de la irradiación en cristal de Germanio, con Litio difundido de 30 cm^3 de volumen, cuya resolución es de 5,6 Kev para el rayo gamma de ^{60}Co de 1.333 Kev.

Pudieron así medirse, los radio isótopos con períodos de desintegración compatibles con el lapso transcurrido, quedando así excluidos aquellos de períodos del orden de las horas y de pocos días.

*RESULTADOS**Determinación de escandio y europio*

De los elementos detectados, solamente el escandio y el europio pudieron determinarse cuantitativamente, puesto que se disponía de los standards adecuados, que se irradiaron junto con las muestras.

Ellos fueron suministrados por el Grupo de Biología Marina del Centro Nuclear de Puerto Rico.

Los resultados aparecen en las Tablas 2 y 3.

TABLA 2

Elemento	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3		
			A	B	C
Sc (p.p.m.)	10,07±0.2	5,13±0,4	1,64±0.3	1,54±0.2	0,51±0.5
Fe ₂ O ₃ (%) [*]	8,60	4,5	1,97	4,83	1,42
Fe (%)	6,02	3,15	1,37	3,38	0,994

* Desviaciones menores o iguales al 0,1 %.

TABLA 3

CONTENIDO DE EUROPIO EN LAS ROCAS

Stock de Arrua-í

Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3		
		A	B	C
10,3 ± 0.3	6.57 ± 0.2	4,30 ± 0.3	4,10 ± 0.2	4,43 ± 0.3

NOTA: Los resultados están dados en partes por millón (P.P.M.)

Abundancias relativas de las Tierras Raras

En la tabla 4 se presentan los resultados obtenidos para algunos elementos de tierras raras. Como no se irradiaron patrones de las mismas, para establecer las variaciones de su contenido relativo en las rocas, fueron standarizadas a actividad por 100 mgr. de material.

TABLA 4

Elemento	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3		
			A	B	C
Ce ¹⁴¹	7,09	5,55	4,07	3,94	2,37
Tb ¹⁶⁰	4,49	2,80	2,44	1,94	1,64
Ho ¹⁶⁶	—	1,54	1,30	1,14	0,83
Yb ¹⁶⁹	18,9	12,60	8,12	7,28	1,40
Lu ¹⁷⁷	4,71	6,35	3,99	2,26	2,11

NOTA: Los resultados están dados en partes por 100 mgr de la muestra.

La zona rica en sílice disminuye en su contenido relativo de Tierras raras. No así el europio (Tabla 3), que aumenta ligeramente en sentido contrario a la variación de las demás tierras raras. En todo caso, el contenido de europio es bastante similar dentro del dique.

DISCUSION

El escandio es un elemento litofílico, cuyo comportamiento geológico en rocas magmáticas no está muy bien aclarado. Se ha creído observar diadochia con el hierro, y diversos autores han establecido aparentes correlaciones (Lienberg, 1960); Kuno (1957); Rader (1960); Fryklund y Fleischer (1962), aunque Haskin ha concluido, después de examinar un elevado número de muestras de rocas y sedimentos, que las relaciones por él observadas pueden ser sólo casuales.

También se ha mencionado una relación inversa con el contenido de sílice de la roca. Por otra parte, y teniendo en cuenta la similitud con las tierras raras, se estima que el comportamiento del escandio y las tierras raras deben guardar alguna correlación, espe-

cialmente con el Yb, elemento prominente en las thorveitas, que contienen además escandio.

En nuestros resultados, excepto en la muestra 3B, ha sido observada una cierta correlación con el contenido de hierro total (Tabla 6), así como con el contenido de sílice (Tabla 1). Esto último, en general también está en relación inversa al contenido de Fe: a mayor contenido de SiO₂, menor contenido de hierro, y por lo tanto no puede sacarse una conclusión.

Respecto de las tierras raras (ver Tabla 7) la variación de escandio sigue los mismos patrones que dichos elementos.

Los ETR en las rocas ígneas existen en concentraciones muy bajas, pero debido a su estructura electrónica y su radio, se comportan todos de una manera muy coherente en las rocas ígneas. Son elementos muy litofílicos y su concentración en las rocas alcalinas es en general muy baja (Rankama y Sahama, Goldschmidt 1937). En este trabajo, salvo para el europio, lamentablemente no se ha contado con standards como para hacer evaluación cuantitativa del tenor en tierras raras. Sin embargo, mediante la standarización de la actividad correspondiente a 100 mgr de roca, puede obtenerse una idea acerca de la variación relativa de estos elementos observados en las muestras estudiadas.

Se tratan pues, de materiales con asociación tipo Thorveítico. Además utilizando resultados experimentales obtenidos previamente por Randle y Goles (1964), puede estimarse la cantidad mínima que puede existir de Tierras raras. Así de los elementos acá detectados, midiendo los isótopos: Ce¹⁴¹, Eu¹⁵²⁻¹⁵⁴, Tb¹⁵⁰, Yb¹⁶⁹, Lu¹⁷⁷, debe existir como mínimo: 4; 0,3 a 0,7; 0,2; 2; 0,09 p.p.m. de Ce, Eu, Tb Yb y Lu respectivamente. Además de estos elementos, en este trabajo se pudo detectar Ho, cuyo umbral de sensibilidad de irradiaciones similares a las muestras no fue experimentado por los autores precedentes.

En las rocas no saturadas y con mayor cantidad de hierro como la shonquinita y el basalto, se observa una mayor cantidad de Tierra raras. En las muestras 3A, 3B, 3C, ocurre lo mismo que para el escandio, esto es, excepto en 3B, la correlación se mantiene.

Resulta así interesante analizar, frente a estas notables correlaciones, esa excepción respecto del contenido de hierro en la muestra 3B.

El stock de Arruaí es de shonquinitas, (M 1) como roca encajante. Existe algún derrame de lavas, como basaltos tipo fonolítico (M 2).

También se han observado fonolitas (analcima) y posiblemente gauteitas. La muestra 3A presenta una composición y hábito de gauteita. La 3B, de una fonolita.

La 3C es sorprendente por su alto contenido relativo de sílice, álcalis (especialmente sodio), y bajos valores relativos de Sc y tierras raras.

Puede pensarse en la misma, como una xenolita o una roca sedimentaria, invadida por el magma básico, dando así origen a las mineralizaciones encontradas en 3a y 3b.

El contenido de Sc en la 3c es el observado en magmas sienitonefelínicos, (Haskin). De esta forma, M 3c corresponde a la zona de fusión o próxima a ella del contacto del material pre-existente, con poca o ninguna mineralización. Por otra parte, M3 A y M3 B, difieren bastante en su contenido en Fe, aunque son muy parecidas en otros elementos. Esto de inmediato sugiere una cierta clase de metasomatismo posterior con inyección de hierro en 3B. El metasomatismo del hierro en rocas silicatadas y cuarcitas se menciona en un ejemplo clásico de Eskola (1914, 1950) en grano-dioritas de Orijarvi; en las que las transformaciones metasomáticas de hierro son acompañadas por remoción de sodio. La exacta naturaleza del agente del metasomatismo de hierro no se conoce: en algunos casos, se cita como neumatolítico, siendo el hierro introducido como fluoruro o cloruro, pero en la mayoría, las reacciones son hidrotermales, siguiendo innesedimentaria, invadida por el magma básico, dando así origen a la fase principal del metamorfismo térmico (Turner 1951).

Es tentador atribuir el mismo mecanismo al caso acá examinado, ya que la concordancia es excelente. La inyección del hierro, está acompañada por remoción del sodio (se enriquece así 3A y 3C), mientras que las tierras raras como era de esperar, poco varían respecto de la asimilación anterior de la roca pre-existente por la lava basáltica.

Este mecanismo es además muy coherente con ciertas correlaciones observadas en el par Sc-Fe y entre Sc y ciertos lantánidos.

Si se grafican contenidos de Sc vs Fe total, como en la Fig. 1, se observa una interesante correlación entre Sc(ppm) y Fe (%). Solamente el punto correspondiente a M3B cae fuera de la recta. Debería corresponder al proceso inicial, según la recta, aproximadamente un 1.25% en Fe total.

Coherencias igualmente interesantes se observan entre el Yb y el Ce (Fig. 2) con el Sc. Los puntos correspondientes a las muestras 1, 2, 3A y 3B caen sobre una recta; la 3C está fuera de ella.

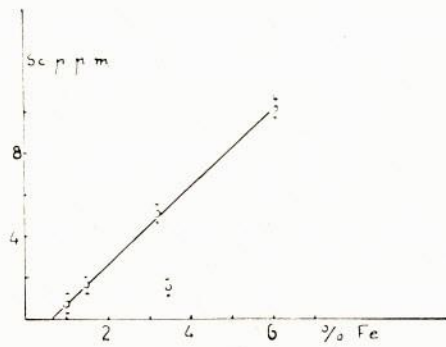


Fig. 1. Relación Sc vs Fe (%)

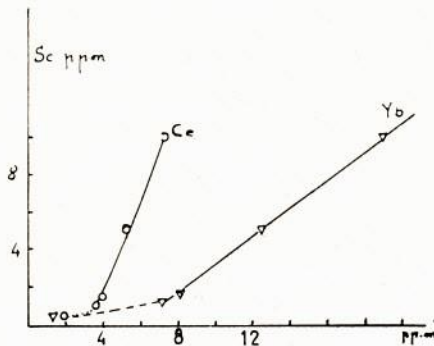


Fig. 2. Relación Sc vs Yb y Ce

Respecto del europio, su comportamiento es diferente de las otras tierras raras. Anomalías con el europio en rocas ígneas ya fueron observadas por Haskin. En las rocas acá analizadas, se observa que el contenido es aproximadamente el mismo en las M 3A, 3B y 3C. Al referirse al europio, en general se menciona su comportamiento como Eu^{+2} , el cual podría causar estas diferencias con las demás tierras raras. Una mayor abundancia de Eu en sedimentos, es un índice de la antigüedad relativa de los mismos. En rocas ígneas, su rol no está aún claro. Sin embargo, en este caso, su aparente mayor concentración en M 3C, también está de acuerdo al mecanismo de una asimilación y metamorfismo de rocas pre-existentes, y posterior inyección metasomática de ciertos elementos.

Agradecimiento:

Se agradece al Dr. F. Lowmann del Centro Nuclear de Puerto Rico (U.S.A.) el suministro de los standards así como el permiso correspondiente para utilizar sus equipos de medición, en ocasión de una breve visita al centro nuclear.

R E F E R E N C I A S

- AHRENS, L. H. (1962) — The use of ionization potentials. Part. I Geochim et Cosmochim Acta 2, 155.
- BOETTNER, R. (1945) — Estudio geológico desde P. Fonciere a Toldo-cué. Rev. Facultad Química 3, 8. Asunción.
- BORINSSENSKO, H., ZHRAVLEV, SONSNOKAYA, L. I. (1961) — Dok. Akad. Nauk. (URSS). 138, 203.
- ECKEL, E. (1959) — Geology and mineral resources of Paraguay, a reconnaissance. Geol. Surv. Profess Paper 327.
- ESKOLA P. (1914) — Geol. Finlande Bull 40, 225.
- ESKOLA P. (1950) — Soc. Geol. Finlande Compt. rend. 23, 93.
- FRYKUND, V., FLEISCHER, M. (1963) — The abundance of Sc in volcanic rocks, a preliminary estimate.
- GOLDSCHMIDT, V. (1937) — The principal of distribution of chemical elements in minerals and rocks. J. Chem. Soc. 655-673.
- GOLDSCHMIDT, V. (1954) — Geochemistry (Oxford).
- HASKIN, L. et al (1966) — Science 152, 299.
- HASKIN, L. et al (1966) — Phys. Chem Earth 7, 167.
- HASKIN, L. A., HASKIN, M. A., FREY, F. A., WILDEMAN, T. R. (1967) — Proc. Sympos. Int. Assoc. Geochem. Cosmochem. Paris.
- HARRINGTON, H. (1950) — Geología del Paraguay Oriental. Contribución científica. Serie E. Fac. Ciencias. Tomo I. Buenos Aires.
- HARRINGTON, H. (1956) — Paraguay, in Jenks, Handbook of South American Geology. U. S. Memoir 65.
- PUTZER, H. (1962) — Die Geologie von Paraguay, 36 40; 85-96 Gebruder Borntraeger. Berlin.
- PUTZER, H. (1961) — Auftreten von alkali gesteinen in Paraguay. Geol. Jahrb 79. Hannover.
- K. RANKAMA, T. SAHAMA (1950) — Geochemistry. The Univ. of Chicago. Press.
- RANDLE, K., GOLES K. (1969) — Ge (Li) Detectors in the activation Analysis of geological samples. In Modern Trends in Analysis Activation. Vol. 1, 347 — NBS 312.
- RINGWOOD, A. (1955) — The principles governing trace elements distribution during magmatic differentiation. Part. I. Geochim. Cosmochim. Acta 7, 189.
- SCHMIDT R. A. et al (1962) — Abundance of the fourteen rare-earths element, Sc. and Y. Geochim. Cosmochim Acta 27, 577.
- TURNER VERHOOGEN (1951) — Igneous and Metamorphic Petrology.

VALLEJOS, A., FACETTI, J. F. (1968) -- No publicado.

VERA MORINIGO G., FACETTI, J.F. (1959) — Arcaico en el Paraguay. Rev. Cent Est. de Química 1, 17.

VERA MORINIGO G., FACETTI, J. F. (1968) — El precámbrico en el Paraguay. Rev Soc. Científica, Vol. IX, 19.

