

APLICACION DE LA TÉCNICA DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON ACELERADORES EN EL ESTUDIO DE LA DINÁMICA DE SEDIMENTOS SUBMARINOS

APPLICATION OF THE ACCELERATOR MASS SPECTROMETRY TECHNIQUE TO THE STUDY OF THE MARINE SEDIMENTS DYNAMICS

D. Rodrigues^{ab*}, G. Korschinek^c, S. Merchel^d, G. Rugel^d, A. Arazi^{ab}, G. V. Martí^b

a Consejo Nacional de investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)
Av. Rivadavia 1917, C1033AAJ Buenos Aires, Argentina.

b Departamento de Física - TANDAR, Comisión Nacional de Energía Atómica.
Av. Gral. Paz 1499, BKNA1650 San Martín Argentina.

c Physik Department, Technische Universität München, D-85748 Garching, Alemania.
d Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, D-01314 Dresden, Alemania.

Recibido: 20/11/13; Aceptado: 02/06/2014

Utilizando la técnica de Espectrometría de Masas con Aceleradores se ha determinado la relación entre el radionucleido ^{10}Be ($T_{1/2} = 1,39$ Ma) y su isótopo estable ^9Be en siete muestras de sedimentos submarinos. Estas muestras, con relaciones isotópicas $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ del orden de 10^{-8} , constituyen un primer perfil de 275 m de profundidad cercano al punto de contacto entre las placas tectónicas de Nazca, Antártica y Sudamericana. Debido al decaimiento del ^{10}Be , su concentración disminuye con la edad del sedimento, la cual se espera que aumente linealmente con la profundidad. Sin embargo, en este trabajo se encontraron aumentos en la concentración de ^{10}Be entre los 100 y 150 metros y entre los 200 y 250 metros de profundidad. Este resultado es consistente con un proceso de plegamiento de los sedimentos provocado por la subducción de la placa tectónica de Nazca.

Palabras clave: AMS, ^{10}Be , sedimentos, geocronología, sitio 860 ODP, plegamiento.

Using the accelerator mass spectrometry technique, the ratio between the radionuclide ^{10}Be ($T_{1/2} = 1.39$ Ma) and its stable isotope ^9Be in seven submarine sediment samples has been determined. These samples, with $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ isotopic ratios of the order of 10^{-8} , constitute a first 275 m-deep profile near the point where Nazca, Antarctic and South American tectonic plates join each other. Due to the decay of ^{10}Be , its concentration decreases with the age of the sediment, which is expected to increase linearly with the depth. However, in this study we found increments in the ^{10}Be concentration between 100 and 150 meters and between 200 and 250 meters of depth. This result is consistent with a sediments plication process produced by subduction of the Nazca tectonic plate.

Keywords: AMS, ^{10}Be , sediments, geochronology, site 860 ODP, plication.

I. INTRODUCCIÓN

El radioisótopo ^{10}Be se forma principalmente por reacciones de fragmentación de O_2 y N_2 inducidas por neutrones secundarios producto de la interacción de rayos cósmicos con la atmósfera¹. Luego llega a la superficie de la Tierra por medio de precipitaciones húmedas y secas. El ^{10}Be en los continentes es arrastrado por los ríos hasta el mar donde se acumula en los sedimentos cerca del continente², en particular, esta acumulación tiene lugar también en las zonas de subducción de placas tectónicas.

Debido a su período de semidesintegración ($T_{1/2} = 1.39$ Ma³) el ^{10}Be resulta adecuado para el estudio de procesos con tiempos característicos del orden de los millones de años. Por ello ha sido utilizado en el estudio

del reciclado de sedimentos submarinos por efecto de la subducción de placas tectónicas^{4,5}.

En particular, la zona volcánica sur de la cordillera de los Andes constituye un escenario ideal para estudiar el proceso de subducción^{6,7}, ya que es allí donde las placas tectónicas de Nazca y Antártica subducen debajo de la sudamericana. Durante este proceso, una parte de los sedimentos acumulados sobre la corteza oceánica son subducidos, mientras que el resto resulta acretado sobre la placa sudamericana.

La cantidad de Be que el continente aporta a los sedimentos depende de la tasa de sedimentación, y esta a su vez depende del nivel medio de precipitaciones sobre la cuenca continental. Por su parte, la producción del ^{10}Be en la atmósfera terrestre (alrededor de 10^6 átomos $\text{a}^{-1}\text{cm}^{-2}$) se encuentra anticorrelacionada con la intensidad del viento solar⁸. Sin embargo las

* darodrig@tandar.cnea.gov.ar

fluctuaciones en la producción de ^{10}Be debido a los cambios en el viento solar son despreciables (y de período muy diferente) frente a los cambios en la tasa de sedimentación.

Si ningún proceso geológico alterara la disposición del sedimento acumulado sobre la corteza oceánica (que es depositado en esta zona con una relación isotópica $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ inicial del orden de 10^{-8}), se espera que la edad del sedimento aumente linealmente con la profundidad y que su relación isotópica $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ disminuya exponencialmente debido al decaimiento del ^{10}Be .

II. MÉTODOS

Muestras y procedimiento químico

Para este estudio fueron utilizadas siete muestras de sedimento submarino provistas por el *Ocean Drilling Program* (ODP)⁹. Las mismas corresponden al núcleo 141 extraído del sitio 860 situado a $45^\circ 52'$ latitud sur y $75^\circ 45'$ longitud oeste¹⁰. Este sitio resulta de particular interés geológico por encontrarse en la zona de la triple jurtera Chilena, donde confluyen las placas tectónicas de Nazca, Antártica y Sudamericana.

Las muestras fueron tratadas químicamente para la extracción del Be siguiendo el procedimiento utilizado por Broulès *et al.*¹¹ durante el lixiviado y una variación de la técnica propuesta por Merchel y Herpers¹² para la separación radioquímica. Resumiremos estos procedimientos a continuación.

En un primer paso se extrajo el Be de interés en 3 g de cada muestra por lixiviación utilizando una solución de ácido débil y agitándolo durante 8 hs a una temperatura de $90\text{-}95^\circ\text{C}$.

En este punto, se tomaron alícuotas correspondientes aproximadamente al 3.5 % de cada una de las soluciones lixiviadas para la determinación de Be total por la técnica de ICP-MS (*Inductively coupled plasma mass spectrometry*).

Posteriormente se agregaron aproximadamente 500 μg de material portador (Solución estándar de Berilio marca Scharlab en la forma BeCl_2 en HCl 2%, BE0345), esto es, material de Be con muy bajo contenido de ^{10}Be ($^{10}\text{Be}/^9\text{Be} = 3 \times 10^{-15}$). Este agregado es necesario ya que el contenido de Be preexistente en las muestras (alrededor de $1 \mu\text{g/g}$) es muy pequeño para poder obtener un haz de referencia de ^9Be .

Luego se precipitó el Be agregando $\text{NH}_{3\text{aq}}$ y se diluyó en una solución de HCl. Mediante el uso de una columna de intercambio aniónico se redujo drásticamente el Fe presente en la solución.

A continuación, se separó el Be del Al presente en la solución usando una columna de intercambio catiónico, paso en el que también se reduce drásticamente la concentración de B. Esta supresión química del B es de fundamental importancia para que la medición sea posible ya que el ^{10}B es la principal interferencia para poder identificar el ^{10}Be .

Finalmente, se precipitó el Be en forma de hidróxido $\text{Be}(\text{OH})_2$ con el agregado de $\text{NH}_{3\text{aq}}$ y se calcinaron las muestras a 900°C para pasar el material a la forma óxido BeO . La muestra en esta última forma se mezcla con Nb

para asegurar la conducción térmica y eléctrica y se introduce en los cátodos portamuestras de la fuente de iones del acelerador.

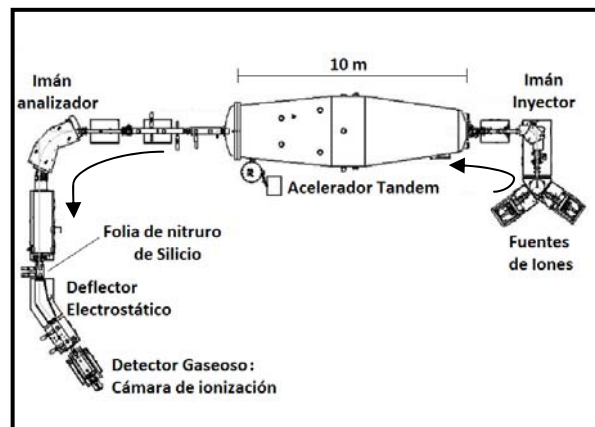
La muestra de control se preparó siguiendo todas las etapas mencionadas a partir de 500 μg de material portador sin muestra de sedimento. Esta muestra de control permitirá, como veremos más adelante, hacer las correcciones pertinentes para obtener la relación isotópica en el sedimento antes del agregado del material portador.

Espectrometría de Masas con Aceleradores

La técnica de Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS) ha alcanzado en la actualidad una sensibilidad y sistematización que hace posible la medición de decenas de muestras en pocos días y con relaciones isotópicas del orden de 10^{-15} o incluso menores.

Para ello se utilizan aceleradores de partículas provistos de dos imanes selectores, uno en la zona de baja energía denominado imán inyector, y otro en la zona de alta energía, denominado imán analizador, (ver fig. 1).

Figura 1. Esquema del acelerador DREAMS utilizado en las mediciones del presente trabajo. Las flechas



indican el sentido del haz. Adaptado de Akhmadaliev *et al.*¹³

Estos imanes permiten la selección de partículas según su rigidez magnética:

$$B\rho = \frac{\sqrt{2mE}}{q}, \quad (1)$$

donde B representa la intensidad del campo magnético generado por el imán, ρ el radio de giro de las partículas, m la masa, E su energía cinética y q su estado de carga.

El imán inyector se ajusta para sintonizar la molécula $^9\text{Be}^{16}\text{O}^-$ ($m = 25 \text{ uma}$), cuya producción en la fuente de iones del acelerador es alrededor de 50 veces más probable¹⁴ que el ion atómico $^9\text{Be}^-$. En estas condiciones se mide la corriente del haz (en una copa de Faraday fuera de la línea del haz) cercana al sistema de detección. La integral en el tiempo de esta corriente, dividida por el estado de carga del haz, corresponde a la

cantidad de partículas por unidad de tiempo de ${}^9\text{Be}$ llegando al final de la línea.

Para la sintonización del radionucleido de interés, ${}^{10}\text{Be}$ en este caso, mediante la aplicación de un potencial eléctrico al del imán inyector, se modifica la energía de las partículas en un factor 25/26. De este modo, de acuerdo con la ecuación 1, las partículas que son correctamente deflectadas por el imán inyector corresponden ahora a aquellas de masa 26 uma, sintonizándose ${}^{10}\text{Be}{}^{16}\text{O}^-$.

Para determinar la cantidad de estas partículas por unidad de tiempo ya no es posible usar una copa de Faraday ya que producen una corriente microscópica que no puede ser medida. En su lugar, se utiliza una cámara de ionización donde las partículas pueden ser detectadas y contadas individualmente.

El principal problema para medir ${}^{10}\text{Be}$ es la interferencia de su isóbaro estable ${}^{10}\text{B}$. Por ello es de fundamental importancia conseguir una buena supresión química del mismo durante la preparación de las muestras.

Una segunda supresión del ${}^{10}\text{B}$ se consigue interponiendo en el camino del haz¹⁵, justo antes del deflector electrostático, una folia de Nitruro de Silicio de 1 μm (ver figura 1) que degrada la energía de las partículas. El ${}^{10}\text{B}$ ($z=5$) tiene un protón más que el ${}^{10}\text{Be}$ ($z=4$), y por lo tanto pierde más energía que este último. A primer orden, la pérdida de energía es

$$\Delta E \propto \frac{mz^2}{E}, \quad (2)$$

donde z es el número atómico del ión en cuestión. Luego, se sintoniza el deflector electrostático para la energía del ${}^{10}\text{Be}$, siendo el ${}^{10}\text{B}$ en gran medida apartado del camino del haz.

Identificación de partículas

Para identificar unívocamente los iones de ${}^{10}\text{Be}$, discriminándolos de aquellos de ${}^{10}\text{B}$ que a pesar del deflector electrostático consiguieron llegar al final de la línea, se utilizó una cámara de ionización con un ánodo segmentado en cuatro regiones. Este detector permite obtener una señal proporcional a la pérdida parcial de energía en el gas ΔE , en cada una de las regiones de la cámara. De acuerdo a la ecuación 2, el ${}^{10}\text{B}$ perderá más energía que el ${}^{10}\text{Be}$, y por lo tanto su alcance dentro del gas será menor. Eligiendo adecuadamente la presión del gas en la cámara, pueden detenerse todos los ${}^{10}\text{B}$ antes de llegar al cuarto ánodo, teniendo en este último sólo señales del ${}^{10}\text{Be}^{15}$.

También pueden diferenciarse estas partículas en un espectro de energía total (suma de la que depositaron en cada uno de los cuatro ánodos) depositada en la cámara como muestra la figura 2.

Las mediciones que se presentan en este trabajo se llevaron a cabo en la instalación DREAMS¹³, del Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Alemania, utilizando un acelerador tipo tandem de 6 MV provisto

de dos fuentes de iones multicátodos y una cámara de ionización de ánodo segmentado como se describió en la figura 1. Las mediciones fueron realizadas a 4.5 MV de tensión de terminal lo que resultó en partículas de ${}^{10}\text{Be}$ en la zona de alta energía a 10.75 MeV.

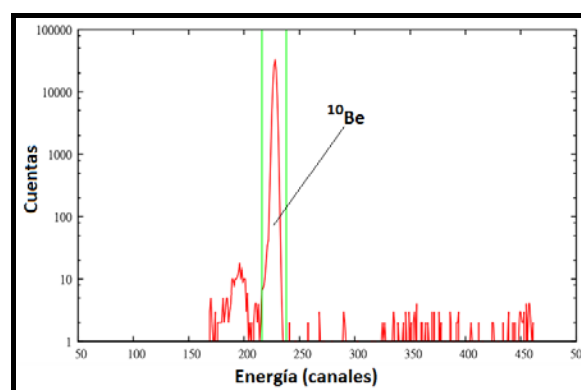


Figura 2. Espectro de la Energía total depositada por las partículas en la cámara de ionización en unidades arbitrarias donde se observan claramente las cuentas correspondientes a ${}^{10}\text{Be}$.

La relación isotópica esperada en las muestras es del orden de 10^{-8} , pero debido al agregado de los 500 μg de material portador (${}^{10}\text{Be}/{}^9\text{Be} < 3 \times 10^{-15}$), la relación isotópica esperada en los cátodos se reduce a valores del orden de 10^{-11} . Por esto último, la normalización de las mediciones fue realizada utilizando un estándar cuya relación isotópica ${}^{10}\text{Be}/{}^9\text{Be}$ es $(1.70 \pm 0.03) \times 10^{-12}$, SMD-Be-12¹³.

Cálculo de relaciones isotópicas

Una vez medidas las relaciones isotópicas en los cátodos, es necesario calcular la relación isotópica original del sedimento. Considerando que tanto el ${}^{10}\text{Be}$ como el ${}^9\text{Be}$ presente en el cátodo son la suma de los átomos aportados por el sedimento y por el portador, tenemos:

$$\frac{{}^{10}\text{Be}}{{}^9\text{Be}} \Big|_{\text{Cátodo}} = \frac{{}^{10}\text{Be} \Big|_{\text{Sedimento}} + {}^{10}\text{Be} \Big|_{\text{Portador}}}{{}^9\text{Be} \Big|_{\text{Sedimento}} + {}^9\text{Be} \Big|_{\text{Portador}}} \quad (3)$$

Mediante el procedimiento experimental descrito anteriormente se determina la relación isotópica ${}^{10}\text{Be}/{}^9\text{Be}$ en cada cátodo, y la relación en el material portador se mide en la muestra de control. La concentración de Be en la muestra se determinó por espectrometría de masas convencional (ICP-MS) y la masa de portador agregado en una balanza micro. De la ecuación 3 se deduce:

$$\frac{{}^{10}\text{Be}}{{}^9\text{Be}} \Big|_{\text{Sedimento}} = \frac{{}^{10}\text{Be}}{{}^9\text{Be}} \Big|_{\text{Cátodo}} \left(1 + \frac{{}^9\text{Be} \Big|_{\text{Portador}}}{{}^9\text{Be} \Big|_{\text{Sedimento}}} \right) - \frac{{}^{10}\text{Be} \Big|_{\text{Portador}}}{{}^9\text{Be} \Big|_{\text{Sedimento}}} \quad (4)$$

Usualmente, y en particular con estas muestras, el ${}^{10}\text{Be}$ agregado por el portador es despreciable frente al del sedimento y el ${}^9\text{Be}$ en este último es despreciable

frente al agregado por el portador, lo que permite simplificar la ecuación (4) de la siguiente manera:

$$\frac{{}^{10}\text{Be}}{{}^9\text{Be}}\Big|_{\text{Sedimento}} \cong \frac{{}^{10}\text{Be}}{{}^9\text{Be}}\Big|_{\text{Cátodo}} \frac{{}^9\text{Be}}{\text{Portador}}\Big|_{\text{Sedimento}} \quad (5)$$

III. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Hemos dividido el perfil en profundidad estudiado en 6 intervalos como muestra la figura 3. El primero con un espesor de 25 metros, y los 5 restantes con un espesor de 50 metros.

A partir de las relaciones isotópicas ${}^{10}\text{Be}/{}^9\text{Be}$ determinadas en las siete muestras medidas y luego de calcular las relaciones isotópicas en las muestras propiamente dichas mediante la ecuación 5, hemos asignado una relación isotópica indicativa a cada intervalo. La posición de las muestras corresponde aproximadamente al centro de cada intervalo, salvo en el intervalo I donde se han medido 2 muestras a 1 y 11 metros de profundidad.

La relación isotópica más alta, en el rango de $30\text{-}50 \times 10^{-9}$, corresponde al intervalo I. Esto está dentro de lo esperado por tratarse del intervalo más joven.

En los intervalos II y III, la relación isotópica disminuye, $8\text{-}10 \times 10^{-9}$ y 5×10^{-9} respectivamente (en todos los casos con incertidumbres relativas porcentuales menores al 2 %). Esto es consistente con el hecho de que cuando más profundas son las muestras, mayor es su edad y por lo tanto menos ${}^{10}\text{Be}$ queda en ellas.

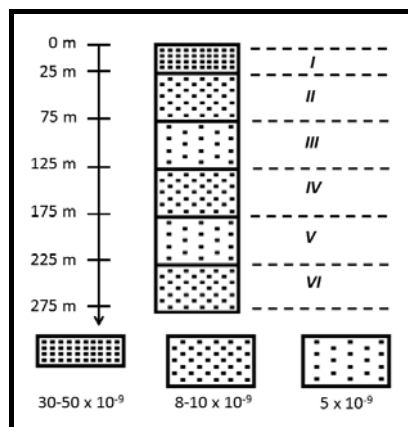


Figura 3. Concentración isotópica ${}^{10}\text{Be}/{}^9\text{Be}$ medida en los seis intervalos definidos para el perfil de sedimentos estudiado.

Sin embargo este comportamiento no es el que se observa en los últimos tres intervalos. En el intervalo IV encontramos que la relación isotópica es mayor que en el III, vuelve a disminuir en el V y una vez más aumenta en el intervalo VI.

Intentando hallar una explicación a este comportamiento recurriremos a un modelo de plegamiento de sedimentos.

Consideremos que los sedimentos constituyentes de los intervalos II, IV y VI se depositaron inicialmente

durante un mismo período de tiempo a la misma profundidad y sobre la capa previamente formada por los sedimentos que hoy forman parte de los intervalos III y V como indica la figura 4.

Esto explicaría porque en los intervalos II y IV la relación isotópica medida corresponde a $8\text{-}10 \times 10^{-9}$ mientras que en los intervalos III y V es significativamente menor: 5×10^{-9} , considerando además que como hemos mencionado anteriormente, las incertezas de las mediciones en todos los casos fueron menores al 2%.

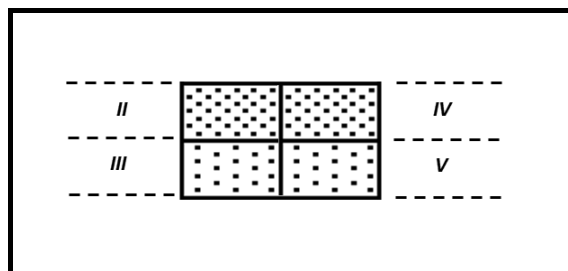


Figura 4. Ubicación de los intervalos definidos en la figura 3 antes de que ocurra el proceso de plegamiento.

El mismo proceso puede explicar que la relación isotópica medida en la muestra correspondiente al intervalo VI presente una relación isotópica mayor que la del intervalo V.

Este efecto de plegamiento ya fue utilizado con anterioridad para explicar la edad de estos sedimentos¹⁰, sin embargo, la técnica de AMS constituye una herramienta capaz de datar con mucha más precisión en que momento han ocurrido y a que profundidad.

IV. CONCLUSIONES

Hemos determinado la relación isotópica ${}^{10}\text{Be}/{}^9\text{Be}$ en siete muestras de sedimentos submarinos y a partir de ellas hemos asignado una relación isotópica indicativa a 6 intervalos definidos en los primeros 275 metros de profundidad de sedimentos.

Los valores encontrados son consistentes con un perfil de sedimentos estratificados en capas de edades que no necesariamente decrecen con la profundidad. Esto es consistente con la ocurrencia de un proceso de plegamientos en los sedimentos.

La técnica de AMS ha demostrado ser una herramienta útil para estudiar la dinámica de los sedimentos submarinos, ya que permitió identificar intervalos de profundidad en los que tuvieron lugar los plegamientos.

Están previstas nuevas mediciones en muestras de profundidades intermedias e incluso más profundas extraídas del mismo lugar. Las primeras para poder precisar los espesores de las capas plegadas y las otras para extender el perfil estudiado hasta los 620 metros de profundidad.

V. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia Tecnología e Innovación Productiva (MinCyT) y a el Deutscher Akademischer Austausch Dienst (DAAD) que hizo posible el intercambio del personal involucrado en las medidas y preparación química de las muestras y al Ocean Drilling Program por proveer las tan valiosas muestras que hicieron posible este trabajo. También queremos agradecer a los operadores y colegas de DREAMS, especialmente a S. Akhmadaliev, S. Pavetich and R. Ziegenrucker del centro de haces iónicos por la ayuda brindada durante las mediciones de AMS y a Aline Ritter (HZRD) por las mediciones de ICP-MS.

VI. REFERENCIAS

- 1- McHargue et al. *Reviews of Geophysics*, 29, 141-158 (1991).
- 2- Nishiizumi et al. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 70, 157-163, (1984).
- 3- Korschinek et al. *Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research B*, 268, 187-191 (2010).
- 4- Tera et al. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 535-550 (1986).
- 5- Morris et al. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 3197-3206 (1989).
- 6- Kilian et al. *Journal of the Geological Society*, London, 160, 57-70 (2003).
- 7- López-Escobar et al. *Revista Geológica de Chile*, 20, N° 1, 33-55 (1993).
- 8- Nagai et al. *Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research B*, 172, 796-801 (2000).
- 9- Mix et al. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*, 202, (2003).
- 10- Behrmann et al. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*, 141, (1992).
- 11- Bourlès et al. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 443-452 (1989).
- 12- Merchel and Herpers. *Radiochim. Acta*, 84, 215-219 (1999).
- 13- Akhmadaliev et al. *Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research B*, 294, 5-10 (2013).
- 14- Middleton. *A Negative-Ion Cookbook Philadelphia, PA 19104* (1989).
- 15- Raisbeck et al. *Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research B* 29 22-26 (1987).
- 16- Müller et al., *Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research B*, 266, 2207-2212 (2008).