

## GEOTERMOMETRIA DE ROCAS IGNEAS. SU APLICACION A LOS BASALTOS ALCALINOS DE LA REGION VOLCANICA DEL NE DE ESPAÑA

J. López Ruiz y J.M. Cebriá Gómez (\*)

### RESUMEN

En la primera parte de este trabajo se revisan los geotermómetros más usuales utilizados en rocas igneas básicas. En la segunda parte se aplican estos geotermómetros a las rocas basálticas de la región volcánica del NE de España.

Las temperaturas calculadas en los tipos petrológicos mayoritarios de los tres sectores de dicha región, sugieren que la aparición de olivino se produjo en torno a los 1240° C en las basanitas leucíticas; a unos 1230° C en las basanitas nefelínicas; y alrededor de los 1190° C en los basaltos olivínicos. El clinopiroxeno cristalizó alrededor de los 1020° C en los tres tipos petrológicos. Finalmente, la plagioclasa debió cristalizar por debajo de los 1000° C, aunque esta temperatura no puede fijarse adecuadamente, con los geotermómetros utilizados.

En lo que concierne a la  $fO_2$ , las estimaciones realizadas indican que el valor de la misma ha oscilado entre  $10^{-7.54}$  y  $10^{-8.87}$  atmósferas, en el inicio de la cristalización.

**Palabras claves:** *Geotermometría, temperaturas de cristalización, olivino, clinopiroxeno, plagioclasa, basaltos alcalinos, región volcánica del NE de España.*

### ABSTRACT

The most common geothermometers for igneous basic rocks are reviewed in the first part of the present work. In the second part, several of these geothermometers are applied to the basaltic rocks from the NE Spain region.

The temperatures calculated in the principal petrologic types of this region, suggest that the olivine appears at 1240° C in the leucite-basanites; at 1230° C in the nepheline-basanites; and at 1190° C in the olivine basalts. Clinopyroxene temperatures are around 1020° C in the three petrologic types. Finally, plagioclase crystallized at lower temperatures than 1000° C, although this estimation could not be confirmed by the geothermometers used.

Concerning the oxygen fugacity, this parameter oscillated between  $10^{-7.54}$  and  $10^{-8.87}$  atmospheres, when the olivine crystallized.

**Key words:** *Geothermometry, crystallization temperatures, olivine, clinopyroxene, plagioclase, alkaline basalts, volcanic region from NE of Spain.*

### Introducción

La cristalización de las fases minerales a partir de un fundido tiene lugar bajo unas determinadas condiciones de presión, temperatura, composición, actividad de los componentes y de otras fases, fugacidad de las fases gaseosas, etc..., por lo que desde un punto de vista termodinámico, cada paragénesis define una configuración del sistema

(roca), como respuesta a valores concretos de las variables de estado. De entre dichas variables, la presión y la temperatura han sido extensamente estudiadas desde los inicios de la Petrología, ya que los principios que sirven de base para la determinación de ambas fueron establecidos en el siglo XIX, en los primeros trabajos de Gibbs sobre Termodinámica de procesos reversibles, y actualmente puede afirmarse que la geotermome-

(\*) Departamento de Geología, Museo Nacional de Ciencias Naturales, CSIC. 28006 Madrid.

tría/geobarometría constituye una importante y bien desarrollada rama de la Petrología, aunque no por ello exenta de limitaciones.

En la primera parte de este trabajo se revisan los conceptos fundamentales de la geotermometría y se describen los geotermómetros más usuales utilizados en rocas ígneas. En la segunda parte se aplican algunos de estos geotermómetros a las rocas basálticas de la región volcánica del NE de España y se discuten los resultados obtenidos.

### Conceptos fundamentales

La presión y temperatura a las que se origina una roca ígnea, quedan reflejadas en la composición de las fases que la integran. A partir de esta premisa, el objetivo a alcanzar se centra en el tratamiento cuantitativo de dicha relación, para lo cual la Termodinámica de procesos reversibles aporta los conceptos básicos. De acuerdo con la definición de paragénesis, toda asociación de fases estables puede ser representada mediante el equilibrio de una reacción establecida entre dichas fases, o más específicamente entre sus términos finales. Una vez establecidas estas reacciones, pueden relacionarse con la presión y la temperatura mediante la ecuación  $\Delta G_R^0 = -RT \ln K$ , que usada de diferentes modos, es la base de la mayor parte de los geotermómetros y geobarómetros.

En la práctica, el primer paso para fijar las condiciones de presión y temperatura de una roca, es conocer las paragénesis estables de la misma. Puesto que los magmas pueden considerarse disoluciones homogéneas de todos los componentes que se hallan en la roca, puede asumirse, si no hay evidencias en contra, que todos los minerales coexistentes se encuentran en equilibrio.

Una vez determinadas las asociaciones de fases estables, es necesario establecer los equilibrios que las representen. En principio, cualquier reacción establecida a partir de balances de masa entre las fases pertenecientes a una misma paragénesis, puede ser utilizada como geotermómetro o geobarómetro. Sin embargo en la práctica esto no es siempre posible, y las reacciones que se calibran utilizan un número limitado de fases pertenecientes a la asociación.

### Condiciones de calibrado

Como se mencionó anteriormente, las reacciones se relacionan con la presión y la temperatura

mediante la ecuación de Gibbs que, en el equilibrio, y si se utiliza la expresión ampliada de  $\Delta G_R^0$ , adopta la forma:

$$\Delta H_{\text{Ibar} \cdot T} - T \Delta S_T^0 + (P-1) \Delta V^0 = -RT \ln K \quad (1)$$

Tomadas  $\Delta H_{\text{Ibar} \cdot T}$ ,  $\Delta S_T^0$ , y  $\Delta V^0$  como constantes, cada equilibrio, representado por su constante  $K$ , define una línea univariante en el espacio  $P-T$ . Este tipo de curvas definen por tanto el cambio de una variable con respecto a la otra, lo que implica que la determinación de una de ellas, necesita del conocimiento previo de la otra.

Las reacciones que dependen sólo de la temperatura o sólo de la presión son escasas, ya que en casi todos los casos ambas variables influyen en mayor o menor medida en el equilibrio. Por consiguiente, la condición de geotermómetro y geobarómetro se aplica en general a aquellas reacciones cuya dependencia de la presión y la temperatura, respectivamente, es mínima. Ambos tipos de reacciones quedan claramente reflejadas en los diagramas  $P-T$ , donde las curvas adoptan posiciones con tendencia a la perpendicularidad, respecto al eje que representa la variable cuyo cambio tiene mayor influencia en el equilibrio.

La dependencia de una reacción dada respecto de la presión y la temperatura, puede determinarse cuantitativamente a partir de las correspondientes derivadas parciales de la ecuación (1):

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_{\text{Ibar}} + (P-1) \Delta V^0}{RT^2} \quad (2)$$

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T = \frac{-\Delta V^0}{RT} \quad (3)$$

La ecuación (2) muestra la derivada parcial respecto a la temperatura, considerada la presión como constante; es decir, es el término que indica la variación debida a la temperatura. A su vez, la ecuación (3) muestra la variación debida exclusivamente a la presión, fijada la temperatura. Ambos términos aportan una idea clara de la pendiente que adoptará la curva para cada  $K$  en el espacio  $P-T$ . Así pues, los posibles geotermómetros, cuya constante de equilibrio está condicionada en mayor medida por la temperatura, serán aquellas reacciones cuyo término dependiente de esta variable (ecuación 2) sea mayor con respecto al término que depende de la presión (ecuación 3). Como es lógico, los potenciales geobarómetros cumplirán la condición contraria.

Es de destacar que en la mayoría de los equilibrios en reacciones de intercambio catiónico, las variaciones de volumen son mínimas ( $\Delta V^0=0$ ). Esto implica la eliminación del factor correspondiente a la presión en el primer término de la ecuación (1), por lo que el equilibrio dependerá sólo de la temperatura; es decir, será un potencial geotermómetro.

*Limitaciones*

Las principales limitaciones en el calibrado de equilibrios como geotermómetros o geobarómetros tal como se ha descrito, derivan de la determinación de las constantes que forman parte de la ecuación (1). El primer problema se plantea en el cálculo correcto de la constante de equilibrio (K). Como se sabe, para una reacción del tipo:  $aA + bB = cC + dD$ , dicha constante adopta la forma  $K = (aC)^c (aD)^d / (aA)^a (aB)^b$ , donde "a" representa la actividad de cada fase (A, B, C y D). Generalmente la estimación de los coeficientes de actividad resulta complicada debido a su dependencia de la presión, temperatura y composición. Para paliar este efecto se recurre a utilizar aquellas reacciones en las que puedan asumirse comportamientos ideales de las soluciones, ya que en ese caso las actividades de los componen-

tes que participan en la reacción son calculables con relativa facilidad. Esta es la razón por la que los equilibrios escogidos corresponden frecuentemente a reacciones elaboradas a partir de componentes presentes en alta proporción y/o minoritarios, ya que esto permite establecer relaciones actividad-composición sencillas (leyes de Raoult y de Henry, respectivamente).

El comportamiento ideal de las soluciones ha sido asumido en muchas ocasiones a partir de estudios experimentales en sistemas relativamente simples y en rangos de presión-temperatura estrechos. Sin embargo, es difícil determinar hasta qué punto un sistema complejo multicomponente, como es un magma, se aproxima al comportamiento ideal, y en qué medida se están introduciendo errores al aplicar tal consideración. La magnitud de estos errores depende además del tipo de equilibrio que se considere. Por ejemplo, cuanto mayor es el valor de  $\Delta H_{1\text{bar} \cdot T}$ , más rápidamente cambia K con la temperatura. Esto significa que un error en  $\Delta H_{1\text{bar} \cdot T}$  o en las relaciones actividad-composición producirá un error relativamente pequeño en la estimación de T si el valor de  $\Delta H_{1\text{bar} \cdot T}$  es grande, y un gran error si  $\Delta H_{1\text{bar} \cdot T}$  es pequeña (fig. 1).

Otra de las limitaciones se refiere a la disponibilidad de las constantes termodinámicas de la ecuación (1). Esto implica que sólo podrán ser

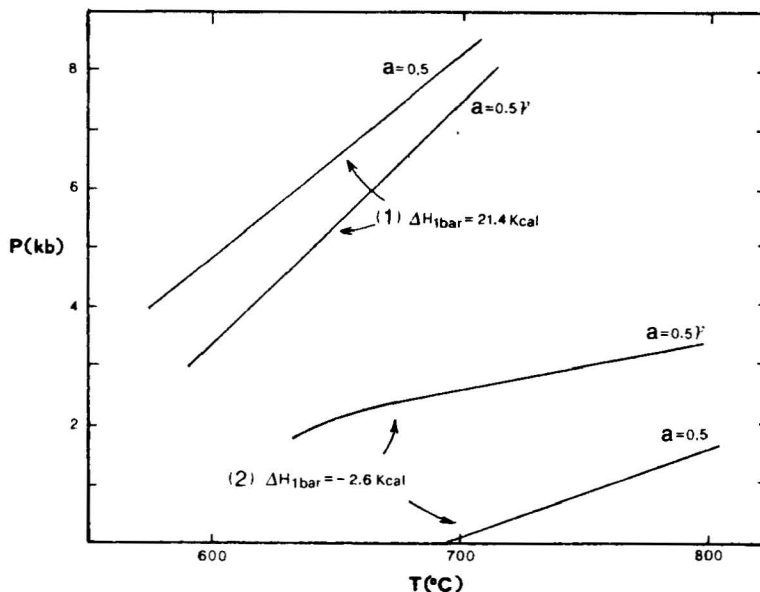


Fig. 1.—Efecto del valor de  $\Delta H_{1\text{bar}}$  en el error cometido al calcular temperaturas si se suponen comportamientos ideales. El ejemplo corresponde al equilibrio del feldespato en dos reacciones (1 y 2), según Wood y Fraser (1978). 'a' se refiere a la actividad de dicha fase, asumido un comportamiento ideal ( $a=0.5$ ), o no ideal ( $a=0.5\gamma$ ).

calibradas aquellas reacciones para las que dichos datos se encuentren tabulados o puedan ser estimados experimentalmente.

Las dos limitaciones anteriores suelen ser obviadas mediante datos experimentales. El método más utilizado es obtener una regresión lineal de la constante de equilibrio (calculada a partir de las concentraciones) respecto a la temperatura, para una serie de datos experimentales. Puesto que tanto la energía libre de la ecuación ( $\Delta G_R^\circ$ ), como los coeficientes de actividad, son función de la temperatura, es posible agrupar dichas incógnitas en un único término, cuya relación con la constante de equilibrio se expresa mediante la recta calculada. Si bien esta aproximación puede ser válida, en la práctica suele ser el motivo de la mayor parte de los errores observados en los geotermómetros, por la errónea elección de los datos experimentales, la no linealidad de la relación, etc...

A las limitaciones ya expuestas hay que añadir la inherente a la sensibilidad de la reacción, tanto en lo que concierne a los cambios químicos, como a las variaciones de presión y temperatura. A este respecto serán preferibles aquellos equilibrios cuya sensibilidad sea máxima en el rango de presión y temperatura que se intenta medir. Toda utilización de un geotermómetro fuera del rango P-T para el que ha sido calibrado, implicará lógicamente errores que variarán dependiendo de la sensibilidad del equilibrio a tales cambios. Así mismo, es necesario controlar el efecto que producen las variaciones composicionales del sistema, lo cual tiene especial importancia en el caso de rocas metamórficas, donde dichas variaciones tienen lugar frecuentemente en pequeñas distancias. Será por tanto necesario especificar en cada caso el rango de presión, temperatura y composición en los que el uso del equilibrio proporciona datos fiables.

El error que se obtiene al utilizar un determinado geotermómetro o geobarómetro es consecuencia tanto de los errores introducidos durante su calibración, como de los que se cometen en su utilización posterior. Dentro de este último grupo de errores pueden incluirse los de tipo analítico; los debidos a las técnicas utilizadas; los cometidos en el cálculo de distribución de iones en posiciones estructurales; etc... Estos errores son difícilmente evitables pero, en cierto modo, de fácil control.

Dentro de los errores que se cometen durante la utilización de los geotermómetros, puede incluirse la inadecuada elección de las paragénesis a utilizar. Siempre es necesario confirmar que las fases escogidas representan realmente equilibrio,

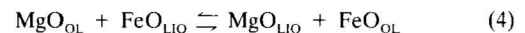
para lo que es preciso realizar un detallado estudio textural. Un caso particular de este problema, es la presencia de minerales zonados, hecho muy generalizado en buen número de rocas ígneas. Generalmente se considera que la composición del líquido inicial es equivalente a la de la roca total, y se utiliza esta para geotermómetros basados en una reacción del tipo fase mineral-líquido. Sin embargo, el equilibrio sólo existe con el centro del cristal, si este ha cristalizado en primer lugar. En este caso la temperatura obtenida corresponde a la del comienzo de la cristalización (líquidos). Si se utiliza el borde del cristal, la composición del líquido coexistente estará representada por la matriz que rodea al mismo, y la temperatura calculada corresponderá entonces a la de solidificación.

Aunque en muchos casos los errores individuales cometidos durante la calibración, son considerados como despreciables, éstos se acumulan en los cálculos posteriores durante su utilización, obteniéndose por consiguiente resultados cuyo error real es difícilmente determinable. Se hace por tanto necesario establecer modelos de propagación de errores (ver Powell, 1985), si se quiere conocer la magnitud del error cometido.

### Geotermómetros más usuales en rocas ígneas básicas

#### *Olivino-Líquido*

La composición del olivino y del fundido basáltico coexistente, pueden relacionarse mediante la ecuación:



en la que se indica la distribución del hierro ferroso y magnesio entre las dos fases.

Puesto que la solución sólida de olivino puede considerarse ideal a altas temperaturas (Bradley 1962), la constante de equilibrio de esta reacción se calcula a partir de las fracciones molares de las especies en solución, siendo los coeficientes de actividad cercanos a la unidad.

Bowen y Schairer (1935) obtuvieron datos termodinámicos para este equilibrio en su estudio experimental del sistema forsterita-fayalita, y elaboraron ecuaciones que relacionan dichos datos con la composición y la temperatura. Estas ecuaciones fueron posteriormente revisadas por Bradley (1962), el cual obtuvo las siguientes expresiones:



$$\log \frac{X_{Fay}^{OL}}{X_{Fay}^{LIQ}} = -1550 \left( \frac{1}{1478} - \frac{1}{T} \right) - 1.887 \log_{10} \left( \frac{T}{1478} \right) \quad (5)$$

$$\log \frac{X_{Fes}^{OL}}{X_{Fes}^{LIQ}} = -1420 \left( \frac{1}{2163} - \frac{1}{T} \right) - 1.887 \log_{10} \left( \frac{T}{2163} \right) \quad (6)$$

A partir de estas ecuaciones, Bradley (1962) calculó el diagrama de fases del sistema forsterita-fayalita, resultando ser igual al determinado experimentalmente por Bowen y Schairer (1935), lo que confirmó el carácter ideal del olivino.

Partiendo de estos trabajos iniciales, Roeder y Emslie (1970) realizaron un estudio experimental de la ecuación (4), obteniendo una serie de fórmulas empíricas similares a las de Bradley (1962):

$$\log_{10} \frac{X_{MgO}^{OL}}{X_{MgO}^{LIQ}} = \frac{3740}{T} - 1.87 \quad (7)$$

$$\log_{10} \frac{X_{FeO}^{OL}}{X_{FeO}^{LIQ}} = \frac{3911}{T} - 2.5 \quad (8)$$

Para el cálculo de estas ecuaciones, los autores anteriormente citados, utilizaron los datos de 27 experiencias, proyectados en un diagrama  $\log K - 1000/T$ , en un rango de temperaturas de 1150° C-1300° C y no tuvieron en cuenta aquellos realizados a alta presión (4.5 y 9.0 Kbars); es decir, en condiciones que pueden considerarse ideales. Esta omisión no implica excesivos errores debido a la escasa influencia de la presión en el equilibrio.

El uso de estas ecuaciones como geotermómetros tiene planteados algunos problemas. Así por ejemplo, la variación composicional del olivino depende tanto de la temperatura como de la fugacidad de oxígeno. Además esta segunda variable influye decisivamente en la distribución del hierro entre olivino y líquido, aunque no tanto en la temperatura (fig. 2).

Sin embargo las ecuaciones (7) y (8) están expresadas sólo en función de la temperatura, y han sido calculadas a partir de experiencias realizadas en un rango de  $fO_2$  de  $10^{-7}$  a  $10^{-12}$  atmósferas, por lo que su utilización queda limitada a dicho rango.

Un segundo problema afecta especialmente a la ecuación que relaciona la temperatura con la distribución de hierro ferroso. El análisis del olivino se realiza actualmente mediante microsonda electrónica, lo que implica la imposibilidad de obtener el contenido en  $Fe^{2+}$ . Por otro lado, si se considera que la composición del líquido es igual a la de la matriz y se utiliza para su análisis la mi-

crosonda electrónica, el porcentaje de  $Fe^{2+}$  en el líquido ha de ser calculado a partir de los datos de distribución de  $MgO$  y de  $Fe_2O_3$  y  $FeO$  en la roca, analizada mediante una técnica que permita determinar el contenido en dichos óxidos, tal como proponen Roeder y Emslie (1970). Sin embargo, este cálculo únicamente es posible si en la muestra sólo están presentes olivino y líquido, por lo que frecuentemente se considera que la composición del líquido es igual a la de la roca total. Esta simplificación no introduce un elevado error, si se tiene en cuenta que la proporción de líquido con respecto a la de olivino es siempre mucho mayor (por encima del 85% en las experiencias de Roeder y Emslie 1970).

Las limitaciones a las que se acaba de hacer referencia, justifican el uso preferente de la ecuación que considera la distribución del  $MgO$ , ya que en este caso no se plantean problemas analíticos. Por otra parte, no está excesivamente afectada por el estado de oxidación, lo que supone un menor número de errores.

Además de utilizarse como geotermómetro, la reacción de equilibrio (4), permite determinar a partir de la relación  $Mg-Fe^{2+}$  de una de las fases (olivino o líquido), la composición de la otra fase. En efecto, si se restan las ecuaciones (7) y (8) y se ajustan términos (análogamente se puede operar con las ecuaciones 5 y 6), se obtienen las ecuaciones:

$$\log_{10} \frac{X_{FeO}^{OL} X_{MgO}^{LIQ}}{X_{FeO}^{LIQ} X_{MgO}^{OL}} = \log_{10} K_D = \frac{171}{T} - 0.63 \quad (9)$$

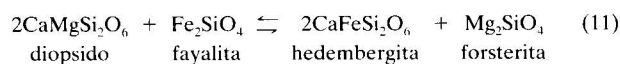
$$\log_{10} \frac{X_{FeO}^{OL} X_{MgO}^{LIQ}}{X_{FeO}^{LIQ} X_{MgO}^{OL}} = \log_{10} K_D = \frac{130}{T} - 0.7044 \quad (10)$$

que relacionan la temperatura con la constante de distribución ( $K_D$ ) del equilibrio (4). En determinados casos, esta constante puede ser relativamente fija e independiente de la temperatura.

### Olivino-Clinopiroxeno

Este geotermómetro, desarrollado por Powell y Powell (1974), puede considerarse como un ejemplo de calibración basada principalmente en una resolución termodinámica del problema.

El equilibrio olivino-clinopiroxeno se expresa mediante una típica reacción de intercambio catiónico:



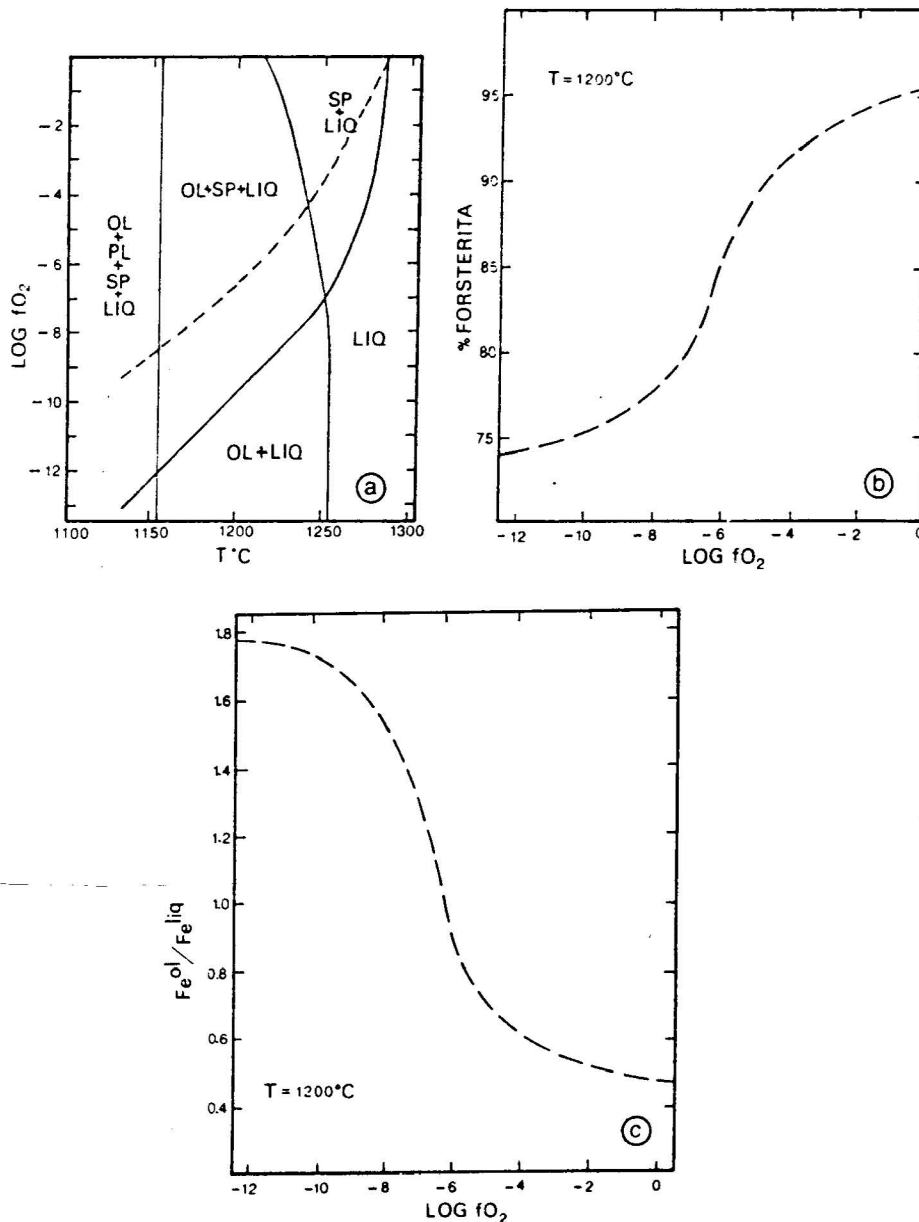


Fig. 2.—(a): Efecto de la  $fO_2$  en la temperatura de cristalización del olivino; (b): en la composición del olivino; (c): en la distribución del hierro total (%) entre olivino y líquido, a temperatura constante, según Roeder y Emslie (1970).

El olivino posee dos posiciones estructurales que pueden considerarse equivalentes, donde se sitúan Fe y Mg. Sin embargo el clinopiroxeno, posee dos posiciones octaédricas (M1 y M2) no equivalentes. En el caso de los miembros finales puros del clinopiroxeno, los cationes se hallan completamente ordenados, con Ca en M2 y Mg o Fe en M1. Teniendo en cuenta todo ello, la condición de equilibrio de la reacción (11) puede expresarse:

$$\Delta G_r^\circ = -2RT \ln \left( \frac{X_{Mg-OL} \gamma_{Mg-OL}}{X_{Fe-OL} \gamma_{Fe-OL}} \right) \left( \frac{X_{Fe-M1} \gamma_{Fe-M1}}{X_{Mg-M1} \gamma_{Mg-M1}} \right)$$

A temperaturas magmáticas puede asumirse que el comportamiento de la solución sólida de olivino es ideal (Bradley, 1962), por lo que los coeficientes de actividad del Mg y Fe en el olivino serán iguales a uno. El caso del clinopiroxeno cálcico es diferente, ya que muestra desviaciones del comportamiento ideal en la posición M1, la

cual puede considerarse como una solución regular multicomponente de Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg, Al, Cr y Ti. En este tipo de soluciones, el coeficiente de actividad de un componente puede ser calculado a partir de su concentración, de la concentración del resto de los componentes que participan en la solución; y de los parámetros de mezcla entre componentes. Sin embargo, el cálculo puede simplificarse, ya que cuando dos componentes son de comportamiento parecido, sus parámetros de mezcla para soluciones regulares con respecto a otros componentes pueden considerarse iguales. Por tanto, la solución en M1 queda reducida de 6 a 3 componentes: Mg, Fe<sup>2+</sup>, y Al, siendo Al = Al + Ti + Cr + Fe<sup>3+</sup>.

De acuerdo con lo que acaba de ser expuesto, y según la expresión propuesta por Wohl (1946) para el cálculo de coeficientes de actividad en sistemas regulares multicomponentes, la ecuación (11) queda en la forma:

$$\Delta G_r^\circ = -2RT \ln \left( \frac{X_{Mg}^{OL}}{X_{Fe}^{OL}} \right) \left( \frac{X_{Fe}^{M1}}{X_{Mg}^{M1}} \right) - 2W_{Fe-Mg} X_{Mg}^{M1} - X_{Fe}^{M1} - 2X_{Al} (W_{Fe-Al} - W_{Mg-Al}) \quad (12)$$

El valor de la energía libre de reacción puede calcularse mediante la ecuación de Gibbs, a partir de los datos termodinámicos disponibles de las fases participantes.

$$\Delta G_r^\circ = -10100 + 8T + 0.0435 (P-1) \text{ cal.} \quad (13)$$

Por otro lado, los valores de los parámetros de mezcla han de ser estimados empíricamente. Para ello, Powell y Powell (1974) utilizaron análisis de olivinos y clinopiroxenos de lavas, cuyas temperaturas fueron calculadas mediante los óxidos de Fe-Ti (Buddington y Lindsley, 1964), añadiendo una corrección para la presión:

$$\begin{aligned} (W_{Fe-Al} - W_{Mg-Al}) &= 920000 - 714.3 T + 3.6 P \\ W_{Fe-Mg} &= 0 \end{aligned} \quad (14)$$

Finalmente, sustituyendo las ecuaciones (14) y (13) en (12), y reajustando términos, se obtiene la expresión del geotermómetro:

$$T(^{\circ}K) = \frac{-2X_{Al} (920000 + 3.6P) - 0.0435 (P-1) + 10100}{8 + RT \ln \left( \frac{X_{Mg}^{OL}}{X_{Fe}^{OL}} \right) \left( \frac{X_{Fe}^{M1}}{X_{Mg}^{M1}} \right) - 714.3 (2X_{Al})} \quad (15)$$

Según esta ecuación, el equilibrio del par olivino-clinopiroxeno, vendrá definido por una línea,

en un diagrama P-T. Por tanto la temperatura podrá ser calculada si se posee una estimación de la presión. Aunque la dependencia de esta última variable es de 5° C por Kb aproximadamente, en un rango de temperatura de 750° C a 1500° C, es necesario tener en cuenta que el error introducido aumenta con el incremento de la presión, pasando de 30° C a 1 bar hasta 100° C a 20Kb. Esto es debido a que los errores de este geotermómetro se derivan principalmente de la ecuación (14), si bien a estos hay que añadir los relacionados con las simplificaciones admitidas, como el carácter ideal del olivino.

Para el uso de este geotermómetro, además de la estimación de la presión, es necesario calcular las fracciones molares correspondientes. Las del olivino son fácilmente calculables a partir de su fórmula estructural. En cuanto a las del clinopiroxeno, existen varios métodos posibles. Powell y Powell (1974) proponen el siguiente. Se asume en principio que la relación Mg/Fe<sup>2+</sup> en las posiciones M1 y M2 es igual a la del piroxeno,

$$\left( \frac{Mg}{Fe^{2+}} \right)_{M1} = \left( \frac{Mg}{Fe^{2+}} \right)_{M2} = \left( \frac{Mg}{Fe^{2+}} \right)_{Cpx} \quad (16)$$

y que Ca y Mn se sitúan en M2, mientras que Al, Fe<sup>3+</sup>, Cr y Ti lo hacen en M1. Según esto, una vez situados los cationes correspondientes en la posición M1, la diferencia hasta completar dicha posición, H1, será ocupada por Fe<sup>2+</sup> y Mg, cumpliendo la igualdad (16)

$$1 - (Al + Fe^{3+} + Cr + Ti) = H1 = X_{Mg}^{M1} + X_{Fe}^{M1}$$

$$X_{Fe}^{M1} = \frac{H1}{1 + (X_{Mg}/X_{Fe})_{Cpx}}$$

y por tanto  $X_{Mg}^{M1} = H1 - X_{Fe}^{M1}$

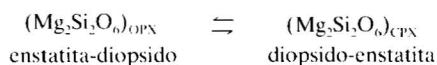
### Ortopiroxeno-Clinopiroxeno

Enstatita y diopsido son dos fases inmiscibles en un amplio rango de composición y temperatura. El uso de la composición de piroxenos coexistentes como medio para estimar la temperatura, se basa en el efecto casi inexistente de la presión en la región de inmiscibilidad que hay entre los términos magnésicos de las citadas fases.

La utilización del par enstatita-diopsido como geotermómetro, plantea una serie de problemas, tanto de tipo termodinámico como de estructura cristalina, ya que resulta difícil la aplicación de

los datos experimentales obtenidos a partir de sistemas relativamente simples a sistemas naturales más complejos. Esto obliga a la utilización de modelos aproximados.

En el caso que se discute, una primera aproximación consiste en adoptar un modelo de mezcla binaria ideal. Este sistema ha sido adoptado por Wood y Banno (1973), quienes utilizan una calibración semiempírica, para controlar las desviaciones observadas en el comportamiento ideal de la reacción:



Partiendo de esta reacción, a cualquier presión y temperatura, y tomando como estado standard las fases puras a la presión y temperatura de interés

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln \frac{a^{\text{CPX}}}{a^{\text{OPX}}} \quad (17)$$

donde "a" corresponde a las actividades del componente  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  en las fases respectivas.

Si se acepta que las dos fases (opx y cpx) se comportan como soluciones ideales de sus componentes  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  y  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  con dos posiciones estructurales M1 y M2, la relación entre actividad y composición será:

$$\begin{aligned} a^{\text{CPX}} &= (X_{\text{Mg}}^{\text{M2}} X_{\text{Mg}}^{\text{M1}})_{\text{CPX}} \\ a^{\text{OPX}} &= (X_{\text{Mg}}^{\text{M2}} X_{\text{Mg}}^{\text{M1}})_{\text{OPX}} \end{aligned}$$

A efectos prácticos, la distribución de  $\text{Fe}^{2+}$  y Mg en M1 y M2 puede considerarse aleatoria (Wood y Banno 1973). Por tanto, asumiendo que los iones de elevado radio presentes en la estructura de las dos fases se sitúan en la posición M2; que los iones pequeños en coordinación octaédrica, ocupan la posición M1; y que las proporciones relativas entre hierro y magnesio en M1 y M2 son las mismas que en el mineral, se tiene que:

$$a = \left( \frac{\text{Mg}}{\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn} + \text{Na}} \right)_{\text{M2}} \left( \frac{\text{Mg}}{\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Al} + \text{Ti} + \text{Cr} + \text{Mg}} \right)_{\text{M1}}$$

Con el fin de controlar las desviaciones del comportamiento ideal existentes en los sistemas naturales, Wood y Banno (1973) realizan una proyección de  $\ln K$  frente a  $1/T$  para los datos ex-

perimentales de Davis y Boyd (1966), obteniendo la relación:

$$\ln \left( \frac{a^{\text{CPX}}}{a^{\text{OPX}}} \right) = - \frac{10202}{T} + 5.35$$

En esta relación el numerador se corresponde con  $\Delta H^0$  y la constante con  $\Delta S^0$ . Finalmente, añadiendo una nueva corrección empírica, que expresa la dependencia del equilibrio del contenido en hierro, Wood y Banno (1973), obtienen la ecuación:

$$T = \frac{-10202}{\ln \left( \frac{a^{\text{CPX}}}{a^{\text{OPX}}} \right) - 7.65 X_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{OPX}} + 3.38 (X_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{OPX}})^2 - 4.6}$$

donde

$$X_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{OPX}} = \left( \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}^{2+}} \right)_{\text{OPX}}$$

Es necesario destacar que, además de las simplificaciones mencionadas, se ha supuesto que el  $\text{Al}^{3+}$  se comporta idealmente en la mezcla, y que el efecto de la presión es mínimo. A este respecto, Davis y Boyd (1966) observaron que la temperatura de equilibrio varía en menos de  $50^\circ \text{C}$ , en un rango de 1 bar a 30 Kbar para K constante.

A pesar de la simplificación adoptada en el modelo, los datos obtenidos se aproximan bastante a los datos experimentales, con un error de  $60^\circ \text{C}$ . Sin embargo, a bajas temperaturas y/o bajos valores de  $X_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{OPX}}$ , existe una mayor discrepancia entre las temperaturas calculadas y observadas.

Wells (1977) considera que estos errores se deben principalmente a los datos utilizados en la calibración del geotermómetro, y más concretamente a los que se refieren a la corrección según el contenido en hierro. Así, y contando con mayor número de datos experimentales, Wells (1977) recalibró el geotermómetro, siguiendo el mismo modelo simplificado de Wood y Banno (1973), obteniendo la ecuación:

$$T = \frac{7341}{3.355 + 2.44 X_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{OPX}} - \ln K}$$

la cual reproduce los datos experimentales con un error de  $70^\circ \text{C}$ , para unos rangos de temperatura y presión comprendidos entre  $875^\circ \text{C}$ - $1500^\circ \text{C}$  y

1bar-40Kb respectivamente, y un rango composicional de  $X_{Fe}^{OPX} = 0.0-0.05$  y de  $Al_2O_3, cpx = 0\%-10\%$ .

Un segundo tipo de geotermómetro basado en el par orto-clinopiroxeno, es el calibrado por Saxena y Nehru (1975). Estos autores consideran un modelo de mezcla ternaria no ideal de tres componentes ( $MgMgSi_2O_6, FeMgSi_2O_6$  y  $CaMgSi_2O_6$ ). En este modelo se considera que la distribución de  $Fe^{2+}$  y Mg entre M1 y M2 puede asumirse ideal a temperaturas superiores a  $1000^\circ C$ , mientras que la posición M2 es tratada como una solución ternaria no ideal de Ca, Mg y Fe.

De acuerdo con este modelo, la actividad de un ión en una solución de piroxeno puede expresarse como:

$$a^{OPX} = X_{Mg-OPX}^{m1} X_{Mg-OPX}^{m2} \gamma_{Mg-OPX}^{m2} \quad (19)$$

Para esta ecuación puede obtenerse el valor del coeficiente de actividad, mediante la expresión dada por Saxena (1973) para el cálculo de coeficientes de actividad en soluciones ternarias de piroxeno:

$$RT \ln \gamma_{Mg-OPX}^{m2} = \left[ W_{Mg-Ca}^{m2} X_{Ca}^{m2} (X_{Ca}^{m2} + X_{Fe}^{m2}) \right]_{OPX}$$

Si se sustituye esta última expresión en la ecuación (19) y se aplica a la ecuación (17), se obtiene finalmente la formulación del geotermómetro:

$$-\Delta G_r^0 = -500 = RT \ln \frac{\left[ X_{Mg}^{m1} X_{Mg}^{m2} \exp \left[ \frac{W_{cpx}}{RT} \left\{ X_{Ca}^{m2} (X_{Ca}^{m2} + X_{Fe}^{m2}) \right\} \right] \right]_{Cpx}}{\left[ X_{Mg}^{m1} X_{Mg}^{m2} \exp \left[ \frac{W_{opx}}{RT} \left\{ X_{Ca}^{m2} (X_{Ca}^{m2} + X_{Fe}^{m2}) \right\} \right] \right]_{OpX}} \quad (20)$$

En esta expresión, el valor de  $\Delta G_r^0$  (500) es el determinado por Saxena y Nehru (1975), y no varía significativamente en un rango de temperaturas y presiones bastante amplio. En cuanto a los valores de los parámetros energéticos de mezcla, pueden utilizarse directamente los valores medios obtenidos por Saxena y Nehru (1975) (6531 cal/mol y 7184 cal/mol para  $W_{cpx}$  y  $W_{opx}$  respectivamente), puesto que su variación no afecta en exceso a la estimación de la temperatura.

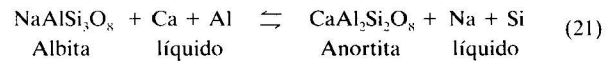
### Plagioclasa-Líquido

La casi omnipresencia de plagioclasa en muchos tipos de rocas, ha llevado a numerosos auto-

res a intentar establecer una relación entre la composición de aquella y la del líquido a partir del cual cristaliza.

De todos los intentos, se considera pionero el trabajo de Bowen (1913), quien demostró la existencia de solución sólida completa entre albita y anortita a alta temperatura. Interpretando los datos experimentales según un modelo de solución ideal, dicho autor estableció a partir de la ecuación de Van't Hoff, una expresión utilizable como geotermómetro, en la que las temperaturas de fusión se relacionan con las fracciones molares de las fases coexistentes.

La calibración del equilibrio plagioclasa-líquido en sistemas complejos multicomponentes, como son los magmas, requiere conocer con precisión el comportamiento termodinámico de los componentes y las fases participantes. Tales datos no se encuentran en este caso disponibles, por lo que es preciso realizar aproximaciones semicuantitativas, basadas en estudios empíricos de la reacción de intercambio.



Una primera aproximación, consiste en considerar que el comportamiento de la solución sólida de plagioclasa a altas temperaturas es ideal, y por tanto que los coeficientes de actividad de los componentes anortita y albita son iguales a uno.

A partir de esta premisa, Kudo y Weill (1970) calibraron el geotermómetro plagioclasa-líquido. El primer paso seguido por estos autores, fue expresar la condición de equilibrio de la reacción (21), en la que el efecto de la presión puede considerarse nulo:

$$-\frac{\Delta G_r^0}{RT} = \frac{X_{An}}{X_{Ab}} + \ln \frac{X_{Na} X_{Si}}{X_{Ca} X_{Al}} + \ln \frac{\gamma_{Na} \gamma_{Si}}{\gamma_{Ca} \gamma_{Al}} \quad (22)$$

Si se hace  $\sigma = X_{ab}/X_{an}$  y  $\lambda = X_{Na}X_{Si}/X_{Ca}X_{Al}$  la formulación de la ecuación (22) se simplifica:

$$-\frac{\Delta G_r^0}{RT} = \ln \frac{\lambda}{\sigma} + \ln \frac{\gamma_{Na} \gamma_{Si}}{\gamma_{Ca} \gamma_{Al}} \quad (23)$$

A su vez, si se acepta que los líquidos silicatos se comportan como soluciones regulares, la ecuación anterior queda transformada en

$$y(T) = \ln \frac{\lambda}{\sigma} + \frac{C \phi}{T} \quad (24)$$



donde  $C$  es una constante y  $\varphi$  es función de la composición del líquido, siendo su valor igual a  $X_{Ca} + X_{Al} - X_{Na} - X_{Si}$ . Puesto que las experiencias utilizadas por Kudo y Weill (1970), fueron realizadas para el sistema albíta-anortita,  $X_{Na} + X_{Si} + X_{Ca} + X_{Al} = 1$ . Sin embargo, en sistemas multicomponentes dicha suma ha de hacerse arbitrariamente igual a uno.

Según esta formulación, la constante  $C$  puede calcularse a partir de dos asociaciones plagioclasa-líquido de diferente composición, en equilibrio a la misma temperatura. En este caso, el primer miembro de la ecuación (24) de cada asociación, puede ser eliminado al igualar las respectivas condiciones de equilibrio:

$$\ln \frac{\lambda_1}{\sigma_1} + \frac{C \varphi_1}{T} = \ln \frac{\lambda_2}{\sigma_2} + \frac{C \varphi_2}{T}$$

por tanto,

$$C = \frac{T}{\varphi_1 - \varphi_2} \ln \frac{\lambda_2 \sigma_1}{\lambda_1 \sigma_2}$$

en donde los subíndices 1 y 2 se refieren a cada una de las dos asociaciones.

A partir de 29 asociaciones plagioclasa-líquido en equilibrio, Kudo y Weill (1970) obtuvieron por regresión un valor medio de  $C$  igual a  $1.29 \times 10^4$  °K.

El siguiente paso en la calibración del geotermómetro, es estimar el valor del primer término de la ecuación (24). Para ello Kudo y Weill (1970), realizaron una proyección de  $y(T)$  frente a  $T$  para 40 datos experimentales a 0, 0.5, 1, y 5 Kb de presión de agua, obteniendo las correspondientes rectas de regresión. La necesidad de calcular rectas a diferentes presiones de agua se evidencia en la figura 3, donde puede observarse cómo disminuye la temperatura de equilibrio al aumentar el valor de  $pH_2O$ .

Igualando las ecuaciones de regresión con el segundo miembro de la ecuación (24), Kudo y Weill (1970) obtuvieron cuatro ecuaciones que relacionan la temperatura, con la composición de la plagioclasa y el líquido coexistente, para una  $pH_2O$  dada:

$$y(T) = 10.34 \times 10^{-3} T - 17.24 \quad \text{anhidro} \quad (25)$$

$$y(T) = 11.05 \times 10^{-3} T - 17.86 \quad pH_2O=0.5Kb \quad (26)$$

$$y(T) = 11.14 \times 10^{-3} T - 17.67 \quad pH_2O=1.0Kb \quad (27)$$

$$y(T) = 12.18 \times 10^{-3} T - 16.63 \quad pH_2O=5.0Kb \quad (28)$$

Para los 40 datos utilizados en la calibración del geotermómetro, estas ecuaciones presentan un error medio de  $-1^\circ$  K, con una desviación estándar de  $34^\circ$  K.

A pesar de estas estimaciones de error, de modo general las temperaturas calculadas utilizando el geotermómetro de Kudo y Weill (1970), son sensiblemente superiores a las obtenidas por medición directa y a las calculadas según otros geotermómetros aceptados como fiables.

Mathez (1973) consideró que tales divergencias son debidas a que la solución sólida de plagioclasa no es ideal. Por tanto, el error del geotermómetro se introduce al utilizar en las regresiones los datos de Bowen (1913) para el sistema albíta-anortita. Según esta idea, el autor antes mencionado, calibró nuevamente el equilibrio tal como hicieron Kudo y Weill (1970), incorporando nuevas experiencias y obtuvo las siguientes ecuaciones:

$$y(T) = 11.76 \times 10^{-3} T - 19.01 \quad \text{anhidro} \quad (29)$$

$$y(T) = 9.87 \times 10^{-3} T - 15.21 \quad pH_2O=0.5Kb \quad (30)$$

$$y(T) = 9.60 \times 10^{-3} T - 15.76 \quad pH_2O=1.0Kb \quad (31)$$

La aplicación de estas ecuaciones supone en general una reducción en el error de las temperaturas calculadas, aunque no su eliminación.

A su vez, Drake (1976), aplicó la aproximación empírica propuesta por Kudo y Weill (1970) para 55 nuevos datos experimentales a 1 atmósfera y en condiciones anhidras, y obtuvo la siguiente ecuación:

$$y(T) = 12.48 (\pm 1.08) \times 10^{-3} T - 20.31 (\pm 1.68) \quad (32)$$

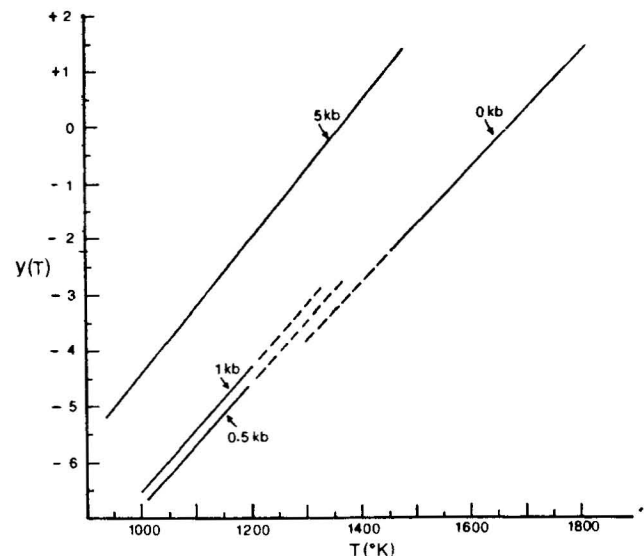
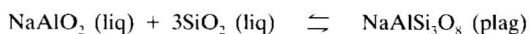


Fig. 3.—Rectas de regresión para  $y(T)$  frente a  $T$  (°C), a diferentes valores de  $pH_2O$ , según Kudo y Weill (1970).

Además Drake (1976) estudió el equilibrio plagioclasa-líquido desde otro punto de vista. A partir de dos modelos diferentes de comportamiento termodinámico del líquido, realizó un estudio empírico de la relación existente entre la temperatura y la constante de equilibrio, en un conjunto de reacciones establecidas entre componentes del líquido y de la plagioclasa. Este autor comprobó que el comportamiento del líquido se ajusta mejor a un modelo sencillo de mezcla aplicado a componentes complejos, que a un modelo complejo de mezcla y componentes sencillos. Por tanto las mejores correlaciones entre las constantes de equilibrio y la temperatura se obtienen al aplicar dicho modelo. De entre estas correlaciones, el mejor ajuste es el que obtuvo para la reacción:

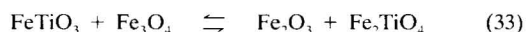


$$\ln K = \frac{6100 (\pm 500)}{T} - 2.29 (\pm 0.32)$$

### Oxidos de Fe-Ti

Los óxidos de hierro-titanio pertenecientes al sistema FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, y en particular las soluciones sólidas de Magnetita-Ulvoespinela (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>) y Hematites-Ilmenita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeTiO<sub>3</sub>), aparecen frecuentemente en rocas ígneas y metamórficas. La composición de estas asociaciones binarias coexistentes, fue calibrada como geotermómetro y geobarómetro de oxígeno por Buddington y Lindsley (1964). Estos autores, expresaron los resultados gráficamente en un diagrama, que resultó de la proyección sobre el plano fO<sub>2</sub>-T, del espacio fO<sub>2</sub>-T-X. Sin embargo, los métodos gráficos, útiles en aproximaciones iniciales, implican en general problemas de precisión. Esta aseveración es evidente en el caso de la intersección de las líneas de ilmenitas ricas en FeTiO<sub>3</sub> y magnetitas ricas en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Para resolver este problema, Powell y Powell (1977) formularon el geotermómetro y el geobarómetro por separado, a partir de los equilibrios correspondientes.

Para el calibrado del geotermómetro, estos autores establecieron una reacción en la que no participa el oxígeno:



Las soluciones sólidas de magnetita-ulvoespinela se comportan idealmente a temperaturas entre 1200° C-1300° C, por lo que las actividades de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> son iguales a la proporción de

cada componente en la solución sólida (X<sub>mt</sub> y X<sub>ulv</sub> respectivamente). Por otro lado, las soluciones sólidas de hematites-ilmenita son en general ricas en ilmenita, por lo que puede suponerse que el componente FeTiO<sub>3</sub> se comporta según la ley de Raoult, mientras que el componente Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cumple la ley de Henry. Así, la actividad de la ilmenita será igual a la proporción en que participa en la solución sólida (X<sub>ilm</sub>), mientras que la actividad de la hematites será igual a H<sub>hem</sub> × h, donde 'h' es la constante de la ley de Henry.

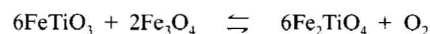
Teniendo en cuenta las relaciones actividad-composición descritas, la relación de equilibrio de la reacción (33) queda expresada como:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln \frac{X_{ULV} (1 - X_{ILM})}{(1 - X_{ULV}) X_{ILM}} + RT \ln h$$

La constante de la ley de Henry es independiente de la composición en este caso, pero al igual que la energía libre de la reacción, depende de la temperatura. Ambas variables pueden ser combinadas y expresadas en forma de una ecuación dependiente de la temperatura. Proyectando los datos experimentales de Buddington y Lindsley (1964) en un diagrama lnK<sub>d</sub>-1/T, se obtiene la ecuación:

$$\ln K_d = -8155/T + 4.59 \quad (34)$$

Análogamente, puede obtenerse una expresión para el geobarómetro, si se utiliza una reacción entre los óxidos que dependa del oxígeno:



Utilizando las relaciones actividad-composición asumidas para el geotermómetro, la relación de equilibrio para la reacción anterior queda:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln \frac{X_{ULV}^6}{(1 - X_{ULV})^2 X_{ILM}^6} + RT \ln a_{\text{O}_2}$$

Y tal como se obtuvo la ecuación (34), puede calcularse una expresión de la energía libre en función de la temperatura a partir de una representación de lnK<sub>d</sub>' frente a 1/T, con los datos de Buddington y Lindsley (1964):

$$\ln K_d = -87270/T + 44.18 \quad (35)$$

Combinando las ecuaciones (34) y (35) puede eliminarse la temperatura, por lo que se obtiene una formulación de la actividad de oxígeno en función de las proporciones de ilmenita y ulvoespinela:

$$\ln a_{O_2} = \ln \left[ \left( \frac{X_{ILM}^0 (1 - X_{ULV})^2}{X_{ULV}^0} \right) \left( \frac{X_{ULV} (1 - X_{ILM})}{(1 - X_{ULV}) X_{ILM}} \right)^{10.702} \right] - 4.94 \quad (36)$$

El geotermómetro/geobarómetro puede aplicarse para aquellos óxidos que se separen poco del sistema FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, la mayor parte de los óxidos de Fe-Ti que aparecen en las rocas ígneas, muestran una composición que se aparta de las correspondientes a este sistema, lo que causa problemas de utilización de dichas ecuaciones, al ser necesario contar con la proporción de los términos finales de las soluciones sólidas. Para resolver este problema, se han propuesto varios métodos de cálculo. De todos ellos el más frecuentemente utilizado es el de Carmichael (1967), ya que permite el cálculo de los términos finales a partir de análisis de los óxidos, mediante microsonda electrónica.

El método es simple: Una vez calculadas las proporciones moleculares de cada óxido, para obtener la proporción de cada término final, se combinan MgO, CaO, ZnO, y suficiente FeO\*, con la suma TiO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub>, cumpliendo la relación 2:1 ó 1:1, según se trate de una ulvoespinela o una ilmenita, respectivamente. El FeO\* sobrante es entonces sumado, en relación 1:1, a las proporciones moleculares de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y considerado como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por último el FeO\* sobrante se calcula como magnetita, obteniéndose así el total de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y consecuentemente de FeO.

En el caso de óxidos de Fe-Ti con composiciones poco alejadas del sistema FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, el error estimado para el geotermómetro y el geobarómetro (este último expresado como ln a<sub>O<sub>2</sub></sub>), es de 30° C y de 2.0, respectivamente (Buddington y Lindsley 1964), aumentando en sistemas reducidos. Es destacable la mayor sensibilidad del geotermómetro y del geobarómetro a las variaciones composicionales de la ilmenita, que a los de la magnetita.

### Composición de líquidos basálticos

Los trabajos experimentales sobre basaltos, han puesto de manifiesto que existe una relación entre la abundancia de determinados óxidos (por ejemplo MgO) o combinaciones de óxidos y la temperatura de cristalización de fases minerales (por ejemplo olivino) (Cameron y French, 1977). El tratamiento exclusivamente empírico de este tipo de relaciones, mediante estudio estadístico de datos experimentales, se perfila como un nuevo método en geotermometría, completamente

distinto del tratamiento basado en la termodinámica.

Basándose en este hecho, French y Cameron (1981) han formulado un geotermómetro para olivino, clinopiroxeno y plagioclasa, utilizando un sistema de regresión multivariante, en un espacio composicional de doce dimensiones. Puesto que intentar una regresión multivariante general, implica errores de igual magnitud a los cometidos en estimación de temperaturas por métodos gráficos, es preciso realizar regresiones independientes dentro de rangos composicionales lo más estrechos posible. Por este motivo, los autores anteriormente citados, restringen su estudio a líquidos de composición basáltica, considerando como tales a aquellos que, cristalizando a una atmósfera en condiciones standards, dan lugar a olivino, clinopiroxeno y plagioclasa como fases silicatadas principales.

A pesar de esta primera discriminación, los errores obtenidos siguen siendo importantes, por lo que es preciso una nueva división en grupos composicionales. Aceptando las cuatro clases principales de basaltos que establecen Cameron y French (1977), en función del orden de cristalización de las tres fases mencionadas (clase 1: olivino-clinopiroxeno-plagioclasa; clase 2: olivino-plagioclasa-clinopiroxeno; clase 3: plagioclasa-olivino-clinopiroxeno; y clase 4: plagioclasa-clinopiroxeno-olivino), French y Cameron (1981), han realizado regresiones independientes, para cada una de las tres fases indicadas, en cada una de las clases, obteniendo curvas del tipo:

$$T(^{\circ}C) = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + \dots + a_{12}x_{12} + K$$

donde a<sub>i</sub> son los coeficientes obtenidos para cada uno de los doce óxidos considerados, x<sub>i</sub> el porcentaje en peso de dichos óxidos y K una constante.

Para el uso como geotermómetro de estas curvas es necesario primeramente encuadrar el basalto en una de las cuatro clases. La división entre ellas puede realizarse mediante sencillos diagramas Si-Al-Mg o MgO%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>%, o más correctamente utilizando ecuaciones discriminantes, obtenidas mediante análisis multivariante (Cameron y French, 1977). Una vez determinada la clase a que pertenece el basalto, se calculan las temperaturas de cristalización de cada una de las tres fases, utilizando la ecuación correspondiente.

El error medio estimado por French y Cameron (1981) para este geotermómetro, oscila entre 3.1° C y 25.9° C, dependiendo de la fase que se trate y de la clase de basalto. El error suele ser mayor en el cálculo de las últimas fases en crista-

lizar. Esto se debe a que generalmente, estas fases suelen ser el piroxeno o la plagioclasa, cuya cristalización está muy condicionada por otros factores (p.ej. la presencia de fases volátiles), además de la temperatura.

### **Temperaturas de cristalización de los basaltos alcalinos de la región volcánica del NE de España**

Los basaltos alcalinos de la región volcánica del NE de España, presentan unos caracteres petrológicos idóneos para la aplicación de los geotermómetros descritos en la primera parte de este trabajo. En efecto, la mineralogía que exhiben es muy sencilla; no se observan fenómenos que hayan podido modificar a composición química de sus minerales constituyentes; y su composición química global es semejante a la de los sistemas empleados en la calibración de los geotermómetros considerados.

En los apartados que siguen, se describen los aspectos más sobresalientes del volcanismo de esta región y se discuten las temperaturas obtenidas con los distintos geotermómetros.

### *Caracteres generales de la región volcánica del NE*

La región volcánica del noreste se encuentra situada en la terminación septentrional de la Cadena Costero-Catalana (sectores del Ampurdán y La Selva) y en el margen oriental de los Pirineos (sector de La Garrotxa).

Las manifestaciones volcánicas de los sectores del Ampurdán y La Selva son relativamente numerosas, aunque si se exceptúan las de Massanet y San Dalmay, poco importantes en cuanto a su volumen. En el primero de los sectores citados, la mayor parte de los afloramientos están concentrados al sur del río Ter, ya que solo quedan fuera del mismo el de Arenys y el de Vilacolum, este último de naturaleza traquítica. Cuando se pueden observar sus relaciones con el basamento, se constata que están situados sobre fallas satélites, paralelas a la gran falla este-oeste que establece el contacto entre el borde meridional de la fosa y el macizo hercínico de los Catalánides (Solé Sabaris, 1962). En el sector de La Selva, los afloramientos más importantes están, asimismo, relacionados con las fracturas que delimitan la depresión del mismo nombre o con las que son paralelas a estas.

En La Garrotxa se localiza el campo volcánico más importante y mejor conservado de la región. El área principal de este sector se halla entre Olot y Santa Pau, en donde se encuentran los volcanes más conocidos (La Garrinada, Montsacopa, Montolivet, Croscat, Santa Margarita, Roca Negra, etc.), si bien el sector se extiende más al sureste, hasta las inmediaciones de Gerona (Font Pobre, Puig Rodó, Puig Moner, Puig Banyà y Puig Adri). Típicamente los volcanes de este sector están compuestos por escorias (cinder) y lapilli. En unos casos (p.ej. Montsacopa, Santa Margarita) el cráter es circular, pero más frecuentemente está abierto en un flanco hasta la base. Las lavas emitidas rellenaron parcialmente los valles fluviales preexistentes, llegando a alcanzar en algunos puntos potencias superiores a los 150 metros. Cuando éstas han sido cortadas por la posterior erosión del río, puede observarse la estructura columnar más o menos desarrollada que presentan en la zona central y la escoriácea de la base.

En los tres sectores, predominan las erupciones de tipo estromboliano, aunque algunos volcanes, especialmente del área de La Garrotxa, han tenido una importante actividad hidromagmática (Martí y Mallarach, 1987).

Las determinaciones geocronológicas (K/Ar) realizadas por Donville (1976) indican que en Ampurdán la actividad volcánica se desarrolló entre los 10 y los 6 m.a., mientras que en La Selva se inició a los 6 m.a. y finalizó a los 2 m.a. En cuanto a la actividad en el sector de La Garrotxa, las determinaciones más recientes realizadas por termoluminiscencia (Guerin *et al.*, 1986), ponen de manifiesto que esta se desarrolló de forma esporádica entre los 35000 años y los 11000 años.

### *Petrología y Geoquímica*

Las rocas volcánicas de esta región pueden agruparse en cuatro tipos: basanitas leucíticas, basanitas nefelínicas, basaltos olivínicos, y traquitas (López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1985). La petrología de los tres primeros tipos es relativamente sencilla y no existen notables diferencias entre ellos, si se exceptúa la abundancia de leucita, mayoritaria en las basanitas leucíticas y esporádica en los otros dos tipos. Así, tanto las basanitas como los basaltos están constituidos por augita titanífera, olivino (Fo92-Fo74), plagioclasa (An71-An58) y titanomagnetita, a los que hay que añadir leucita, nefelina y, menos frecuentemente, analcima, en el caso de las basanitas. Por su parte, las traquitas están constituidas por gran-



des cristales de oligoclasa (An26 Ab68 Or6)-anortoclasa (An5 Ab73 Or22) y por otros de tamaño más reducido y con mayor o menor grado de alteración de augita sódica y biotita, engarzados todos ellos en una matriz de sanidina (An2 Ab64 Or24) y óxidos de Fe-Ti.

En cuanto a su composición química, todas las rocas tienen nefelina normativa, un elevado número de Mg y altos contenidos en álcalis,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  y elementos incompatibles. No obstante, la abundancia de estos elementos es mayor en las basanitas leucíticas que en las basanitas nefelínicas y en los basaltos olivínicos (López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1985).

Las relaciones isotópicas  $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$  de estas rocas están comprendidas entre 0.7035 y 0.7044 (Araña *et al.*, 1983). Este rango de variación es idéntico al que presentan los basaltos alcalinos de las dos áreas vecinas: SE de España (Hertogen *et al.*, 1985) y Macizo Central francés (Chauvel y Jahn, 1984), y es comparable al que muestran los basaltos de islas oceánicas (Hoffmann y Hart, 1978).

A partir de estos caracteres, López Ruiz y Rodríguez Badiola (1985) y López Ruiz *et al.*, (1986), han establecido que los magmas que han dado origen a estas rocas se han generado en un manto de composición lherzolitica, enriquecido en elementos incompatibles, y en el que kaersutita, flogopita y apatito estaban ausentes como minerales residuales. Los magmas basáltico leucíticos han requerido tasas de fusión del 7-10%, y los de tipo basáltico nefelínico y basáltico olivínico porcentajes un poco más elevados (13-15%). En todos los casos, excepto en las traquitas, la fraccionación sufrida es relativamente reducida, por lo que en conjunto estas rocas representan magmas primarios o casi primarios.

#### *Temperaturas obtenidas. Discusión de los resultados*

De los geotermómetros descritos en la primera parte de este trabajo, que pueden ser aplicados a los basaltos alcalinos del NE, el de los óxidos de Fe-Ti (Buddington y Lindsley, 1964; Powell y Powell, 1977) no ha podido utilizarse ya que los cristales de ilmenita de estas rocas, tienen tamaños tan reducidos, que hacen imposible su análisis, incluso con microsonda electrónica. Por esta razón, sólo se han utilizado los geotermómetros Olivino-líquido (Roeder y Emslie, 1970), Plagioclasa-líquido (Kudo y Weill, 1970; Drake, 1976; y Mathez, 1973), Olivino-Clinopiroxeno (Powell y Powell, 1974), y las ecuaciones de cristalización

de fases silicatadas en basaltos (French y Cameron, 1981).

Para el equilibrio ol-liq, se han utilizado las ecuaciones (7) y (8). De las dos temperaturas obtenidas, se han desechado las calculadas a partir de la relación  $\text{FeO}_{\text{ol}}/\text{FeO}_{\text{liq}}$ , por las razones anteriormente expuestas.

El cálculo de la temperatura mediante la ecuación (15), obtenida a partir del equilibrio ol-cpx, necesita una estimación de la presión. Los caracteres texturales y de composición mineralógica que presentan las rocas objeto de estudio, indican que su cristalización tuvo lugar bajo una presión cercana a la atmosférica. Por consiguiente, y puesto que un incremento en el valor de dicho parámetro, no afecta apenas al cálculo de la temperatura, se ha considerado que la presión es 1 bar.

En cuanto al equilibrio plg-liq, se han utilizado las ecuaciones de Kudo y Weill (1970), Mathez (1973) y Drake (1976), en un rango de  $\text{pH}_2\text{O}$  de 0Kb a 1Kb. Las diferencias observadas en las temperaturas calculadas mediante dichas ecuaciones (20° C), no pueden considerarse relevantes, ya que se encuentran por debajo del error atribuido a los mismos. Por esta razón, y puesto que no existen criterios para determinar el valor de la  $\text{pH}_2\text{O}$ , en la discusión posterior se utilizan las temperaturas obtenidas a partir de la ecuación (32) (Drake, 1976). Estas temperaturas pueden considerarse intermedias entre las calculadas según la ecuación de Kudo y Weill (1970) y según la de Mathez (1973).

Para el uso de las ecuaciones de French y Cameron (1981), previamente se ha encuadrado cada roca en una de las cuatro clases propuestas por estos autores. Para ello se han utilizado las funciones discriminantes de Cameron y French (1977), en las que para evitar el error debido a la oxidación, la relación  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  se ha igualado a 0.15 (ver Hughes y Hussey, 1976). A pesar de ello y de que dichas funciones proporcionan en general los mejores resultados, algunas rocas quedan clasificadas en clases inadecuadas. En tales casos se ha recurrido al diagrama  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , también propuesto por Cameron y French (1977).

Los análisis químicos de olivinos, clinopiroxenos y plagioclasas, así como los de las rocas correspondientes, utilizados en los cálculos, se han tomado de López Ruiz y Rodríguez Badiola (1985), y estos últimos se han efectuado mediante el programa GEO-T (Cebriá Gómez, 1987).

Las temperaturas obtenidas con los diferentes geotermómetros utilizados, en los tipos petrológicos mayoritarios de los tres sectores de la región, se encuentran recogidos en la tabla 1 y en la figura 4.



Tabla 1.—Valores medios (y rangos de variación) de las temperaturas de cristalización (en ° C) de los olivinos, clinopiroxenos y plagioclasas de los basaltos alcalinos de la región volcánica del NE de España.

	Basanitas leucíticas	Basanitas nefelínicas	Basaltos olivínicos
<b>GARROTXA</b>			
Ol (1)	1245 (1191-1278)	1216 (1196-1256)	1193 (1188-1202)
	1241 (1209-1279)	1222 (1120-1266)	1202 (1191-1214)
Cpx (3)	1018 (1007-1027)	1018 (1018-1019)	1018 (1016-1019)
	1187 (1169-1213)	1166 (1146-1175)	1169 (1157-1181)
Plg (5)	1275 (1259-1299)	1283 (1249-1318)	1248 (1208-1273)
	1253 (1239-1272)	1259 (1231-1288)	1230 (1199-1251)
	1233 (1218-1254)	1240 (1209-1271)	1208 (1173-1231)
	1125 (1115-1143)	1148 (1129-1185)	1150 (1132-1167)
<b>SELVA</b>			
Ol (1)	1247 (1233-1260)	1223 (1209-1242)	
	1273	1195 (1120-1259)	
Cpx (3)	1019 (1016-1023)	1017 (1015-1018)	
	1176	1156 (1132-1190)	
Plg (5)		1295 (1282-1310)	
		1269 (1258-1281)	
		1250 (1239-1263)	
	1146	1167 (1134-1188)	
<b>AMPURDAN</b>			
Ol (1)		1255 (1223-1282)	1182 (1177-1187)
		1251 (1136-1287)	1206
Cpx (3)		1015 (1014-1017)	1019 (1017-1020)
		1148 (1116-1172)	1149
Plg (5)		1273 (1254-1284)	1261 (1255-1267)
		1251 (1236-1260)	1241 (1236-1246)
		1232 (1215-1241)	1221 (1215-1226)
		1158 (1123-1187)	1146

(1) Roeder y Emslie, 1970.

(5) Kudo y Weill, 1970 ( $p_{H_2O}=0Kb$ )(7) Mathez, 1973 ( $p_{H_2O}=0Kb$ ).

(3) Powell y Powell, 1974.

(6) Drake, 1976.

(2, 4 y 8) French y Cameron, 1981.

De acuerdo con estos datos, en las basanitas leucíticas, la temperatura de cristalización del olivino oscila alrededor de los 1245° C, según el par ol-liq; la del clinopiroxeno es de 1018° C, por el geotermómetro ol-cpx; y la de plagioclasa es de unos 1252° C, mediante el equilibrio plg-liq. Según las ecuaciones de French y Cameron (1981), las temperaturas varían en torno a los 1260° C, 1180°, y 1135° C, para olivino, clinopiroxeno y plagioclasa, respectivamente. En el caso de las basanitas nefelínicas, y siguiendo el mismo orden anterior, las temperaturas medias obtenidas son de 1230° C, 1017° C y 1260° C, según los equi-

brios y de 1225° C, 1157° C y 1157° C, por las funciones discriminantes. Por último, las temperaturas medias calculadas para los basaltos olivínicos, son de 1187° C, 1018° C y 1235° C, mediante los equilibrios, y de 1205° C, 1159° C y 1145° C, según las funciones multivariantes.

La existencia de un orden en la cristalización de un fundido, implica que, desde el momento de aparición de la primera fase, hasta la cristalización total de la roca, hay una variación en la temperatura. Este rango, que puede ser más o menos amplio, debe quedar reflejado en los datos obtenidos mediante los distintos geotermómetros.

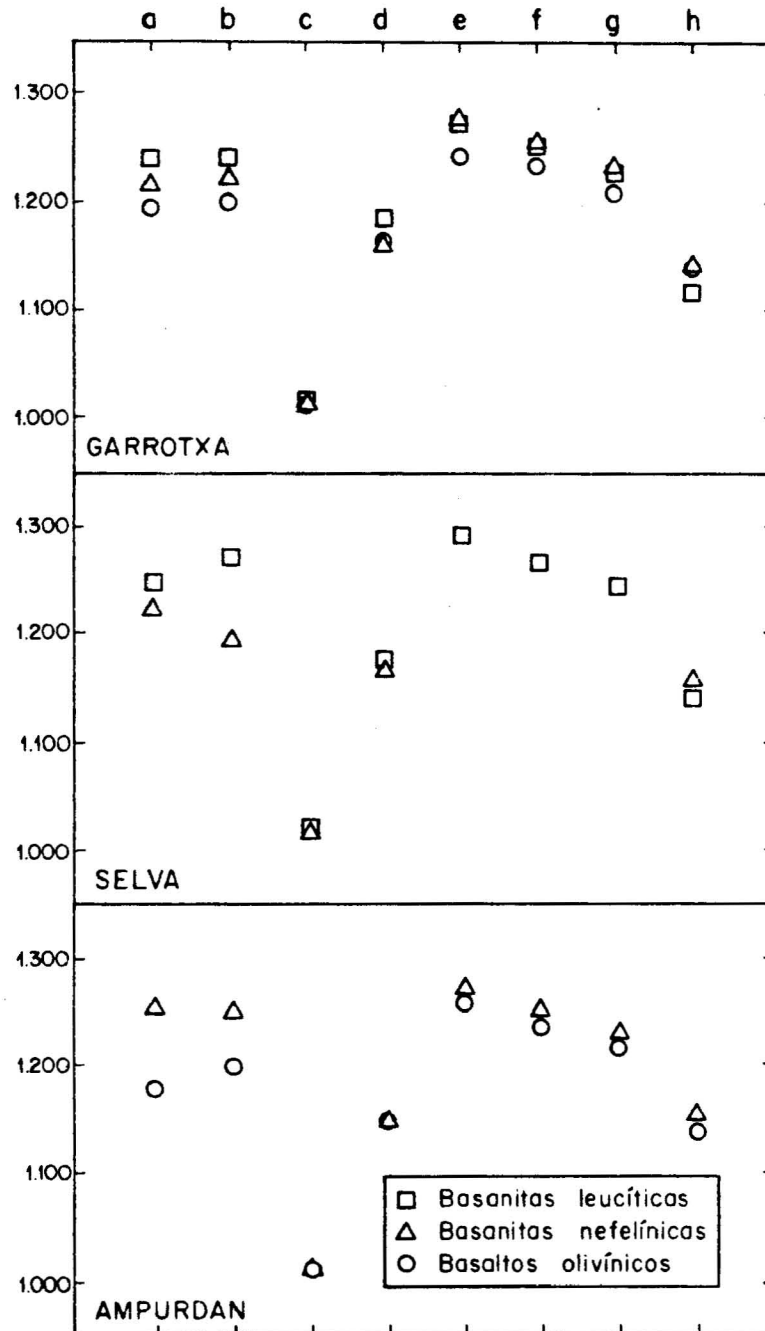


Fig. 4.—Temperaturas medias de cristalización de las basanitas leucíticas, basanitas nefelínicas y basaltos olivínicos, en los tres sectores de la región volcánica del NE de España, según los geotermómetros ol-liq: (a) Roeder y Emslie (1970) y (b) French y Cameron (1981); ol-cpx: (c) Powell y Powell (1974); cpx-liq: (d) French y Cameron (1981); y plg-liq: (e) Kudo y Weill (1970), (f) Mathez (1973), (g) Drake (1976), y (h) French y Cameron (1981).

En los basaltos alcalinos del NE de España, el análisis petrográfico indica que olivino y clinopiroxeno son las únicas fases que aparecen como fenocristales, por lo que hay que suponer que son las dos primeras en cristalizar. La presencia de olivinos parcialmente corroidos, puede indicar la aparición posterior del clinopiroxeno, ya que este orden de cristalización en basaltos alcalinos, suele provocar la inestabilidad de los olivinos primarios, que reaccionan con el líquido para dar lugar a clinopiroxeno (Green y Ringwood, 1967). A su vez, la plagioclasa está relegada a la matriz en todos los tipos establecidos. De acuerdo con estas observaciones, las temperaturas calculadas a partir de los geotermómetros ol-liq, corresponderán a las temperaturas líquidas, mientras que las obtenidas para la plagioclasa serán equivalentes a las temperaturas de solidificación.

Un primer examen de los datos obtenidos, pone de manifiesto que dentro de un mismo tipo petrológico el rango y el valor medio de las temperaturas de cristalización de las tres fases mineralógicas consideradas, son prácticamente idénticas en los tres sectores existentes en la región.

Por el contrario, dentro de cada sector las temperaturas de cristalización de olivino, piroxeno y plagioclasa, decrecen ligeramente al pasar de las basanitas leucíticas a las basanitas nefelínicas y de estas a los basaltos olivínicos (ver fig. 4). La variación más importante se observa en la temperatura de cristalización de olivino (unos 30° C entre cada uno de los tipos).

Por otra parte, las temperaturas de cristalización del olivino, obtenidas según la ecuación de Roeder y Emslie (1970) y mediante la de French y Cameron (1981), muestran una excelente coincidencia (fig. 5), sobre todo en el caso de los fenocristales. En cuanto a la temperatura de equilibrio del par ol-cpx, esta es unos 100° C inferior a las calculadas mediante las ecuaciones multivariantes. Por último, las temperaturas obtenidas según el par plg-liq son unos 100° C mayores que las calculadas con las ecuaciones de French y Cameron (1981).

La perfecta coincidencia de las temperaturas de cristalización del olivino calculadas mediante los dos geotermómetros ol-liq, así como entre estas y las obtenidas en los correspondientes sistemas ex-

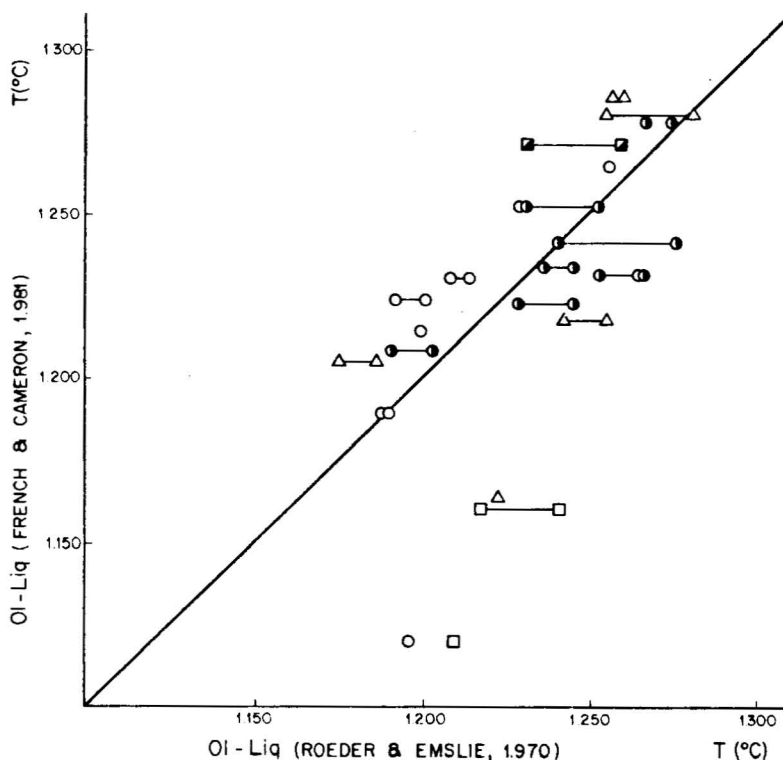


Fig. 5.—Comparación entre las temperaturas de cristalización del olivino, según el geotermómetro de Roeder y Emslie (1970) y la ecuación de French y Cameron (1981). Los círculos corresponden a las rocas de La Garrotxa, los cuadrados a las de La Selva, y los triángulos a las del Ampurdán. Los símbolos parcialmente empastados representan a las basanitas leucíticas y los blancos a basanitas nefelínicas y basaltos alcalinos.

perimentales anhidros, se explica porque en ambos casos se utilizaron dichos sistemas experimentales para la calibración. Puesto que como indican los diagramas de estabilidad, el aumento del valor de la presión, y el contenido en agua, no afectan en exceso a la temperatura de cristalización del olivino, las temperaturas obtenidas mediante los dos geotermómetros mencionados, no deben contener errores.

Las temperaturas de cristalización del clinopiroxeno, calculadas según el par ol-cpx, se encuentran dentro del rango de temperaturas obtenido por Powell y Powell (1974) en basaltos alcalinos y basanitas cristalizados a 1 bar de presión. Puesto que este geotermómetro ha sido calibrado en condiciones cercanas a las naturales, y en general presenta una excelente correlación con las temperaturas medidas directamente o calculadas a partir de los óxidos de Fe-Ti, la diferencia entre las temperaturas obtenidas con él y las correspondientes a las ecuaciones de French y Cameron (1981), probablemente se debe a la simplicidad del sistema experimental utilizado por estos últimos autores, sobre todo si se tiene en cuenta la alta sensibilidad del clinopiroxeno a la  $fO_2$ . Si esta interpretación es correcta, la diferencia de temperaturas encontrada para el clinopiroxeno con ambos geotermómetros, sugiere la presencia de una fase volátil en los magmas que han dado lugar a los basaltos del NE de España. La existencia de esta fase puede aceptarse sin dificultad, ya que hay numerosas evidencias sobre la presencia de agua en el manto superior (Ringwood, 1975).

En líquidos de composición basáltico alcalina, una fase volátil provoca la tardía aparición de la plagioclasa (Nesbitt y Hamilton, 1970), así como la disminución de las temperaturas de fusión y por tanto de cristalización de los minerales que cristalizan a partir del líquido generado (Wyllie, 1977). Esta disminución no es de la misma magnitud para todas las fases minerales, ya que es mucho más importante en la plagioclasa y el piroxeno (French y Cameron, 1981), que en el olivino (fig. 2a). Otros dos efectos importantes debidos a la presencia de agua, son la aparición temprana de óxidos de Fe-Ti y la aparición de minerales hidratados.

Aunque no resulta posible cuantificar el contenido de agua en el fundido, puede obtenerse sin embargo una estimación de la fugacidad de oxígeno. El valor de este parámetro, directamente relacionado con el anterior, suele calcularse utilizando el geobarómetro de Buddington y Lindsley (1964). Puesto que en nuestro caso esto no es posible, el valor de la  $fO_2$  se ha calculado mediante

la ecuación de Sack *et al.*, (1980). Este método proporciona resultados equivalentes a los obtenidos con medidas directas. A pesar de ello, puesto que la ecuación es empírica y se basa en la composición del líquido, su utilización práctica tiene planteados ciertos inconvenientes. Así, la relación  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  puede verse alterada por distintos procesos, lo cual afecta seriamente a los cálculos, y por otro lado, es necesaria una estimación de la temperatura. Para paliar el efecto debido a la oxidación, se ha corregido la relación  $Fe_2O_3/FeO$  con el mismo método utilizado para el cálculo de las temperaturas mediante las ecuaciones de French y Cameron (1981). En cuanto a la estimación de las temperaturas, si se considera la composición de la roca total equivalente a la del líquido, han de usarse las temperaturas del comienzo de la cristalización. Por consiguiente, se han utilizado las temperaturas obtenidas para los fenocristales de olivino según el geotermómetro de Roeder y Emslie (1970), y cuando no se ha dispuesto de éstas, se han usado las calculadas por la ecuación de French y Cameron (1981). Siguiendo estas premisas, los valores obtenidos para la  $fO_2$  oscilan entre  $10^{-8.87}$  y  $10^{-7.54}$  atmósferas. Estos valores concuerdan con los obtenidos por Roeder y Emslie (1970) (fig. 2a y 2b), en su estudio experimental del equilibrio ol-liq. Puesto que no se han generado minerales hidratados en los primeros estadios de la cristalización, la  $fO_2$  ha debido aumentar a lo largo de la evolución de estos magmas, ya que el agua se comporta como un elemento incompatible, aumentando su proporción en el líquido.

Las temperaturas de cristalización calculadas para la plagioclasa incluyen cierto error, al haber considerado la composición del líquido equivalente a la de la roca total. Sin embargo, no es esta la razón principal de la elevada temperatura que proporciona el geotermómetro de Drake (1976), con respecto a las obtenidas en los sistemas experimentales, y a las calculadas con las ecuaciones de French y Cameron (1981). Esta anomalía ha sido observada frecuentemente (ver Johnson *et al.*, 1984), y se produce en todos los geotermómetros basados en el método de calibrado propuesto por Kudo y Weill (1970) para el equilibrio plg-liq, considerados en general como inexactos. Probablemente el error se debe a que el efecto de la temperatura en la composición de la plagioclasa, es mucho menor que el debido a la composición del magma a partir del cual cristaliza (Morse, 1982).

Puesto que la plagioclasa es, como el piroxeno, una fase muy sensible a la presencia de agua en el fundido, las temperaturas calculadas por la

ecuación de French y Cameron (1981), serán asimismo excesivamente altas. Por todas estas razones, la temperatura de cristalización de la plagioclasa, es difícil de determinar con precisión, utilizando estos geotermómetros.

En resumen, en los magmas basáltico alcalinos del Ampurdán-Selva-Garrotxa, el olivino cristalizó a una temperatura de 1245° C en las basanitas leucíticas; a 1230° C en las basanitas nefelínicas y a 1190° C en los basaltos olivínicos. El clinopiroxeno cristalizó en segundo lugar, probablemente en torno a los 1020° C en los tres tipos petrológicos considerados. Finalmente, se produjo la cristalización de la plagioclasa, a temperaturas que no pueden estimarse correctamente mediante los geotermómetros utilizados. En los tres tipos de rocas, la fugacidad de oxígeno, osciló entre  $10^{-7.54}$  y  $10^{-8.87}$  atmósferas, al comienzo de la cristalización y aumentó durante la subsecuente evolución.

### Conclusiones

Las temperaturas de cristalización obtenidas mediante los geotermómetros olivino-líquido, olivino-clinopiroxeno y plagioclasa-líquido, confirman que en los basaltos alcalinos del Ampurdán-Selva-Garrotxa, la secuencia de cristalización de las tres fases mineralógicas principales, ha sido olivino-clinopiroxeno-plagioclasa.

Dentro de un mismo tipo petrológico, las temperaturas de cristalización de dichas fases, han sido equivalentes en los tres sectores considerados. Por el contrario, en cada sector, las temperaturas decrecen desde las basanitas leucíticas hasta los basaltos olivínicos, aunque las diferencias nunca han superado los 30° C.

Los magmas que han dado lugar a las rocas volcánicas de la región NE de España, contenían una fase volátil. Esto explica la alteración del orden de cristalización y las temperaturas más bajas de aparición de las fases minerales, con respecto a las observadas en sistemas experimentales anhidros.

La presencia de agua implica un aumento en el error de las temperaturas calculadas a partir de geotermómetros calibrados en condiciones anhidras. Debido al comportamiento geoquímico del agua, dicho error será mayor en las últimas fases de la secuencia, que en las primeras. Si se tiene en cuenta además la relativamente baja sensibilidad de la temperatura de equilibrio del par olivino-líquido, con respecto a la fugacidad de oxígeno (fig. 2a), las temperaturas de cristalización calculadas para el olivino serán muy fiables, mientras que las obtenidas para la plagioclasa tendrán un error significativo.

De acuerdo con lo que acaba de ser expuesto, se acepta que en los magmas que han dado lugar a los basaltos alcalinos del NE de España, la aparición del olivino se produjo en torno a los 1240° C en las basanitas leucíticas; a unos 1230° C en las basanitas nefelínicas; y alrededor de los 1190° C en los basaltos olivínicos. La cristalización del clinopiroxeno tuvo lugar alrededor de los 1020° C, en los tres tipos petrológicos considerados. Finalmente, la plagioclasa debió de cristalizar por debajo de los 1000° C, aunque con los geotermómetros utilizados esta temperatura no puede fijarse adecuadamente.

Por lo que respecta a la  $fO_2$ , las estimaciones realizadas indican que el valor de la misma ha oscilado entre las  $10^{-7.54}$  y  $10^{-8.87}$  atmósferas, en el momento de aparición del olivino. El rápido ascenso de dichos magmas hacia zonas superficiales, ha impedido que se alcance la suficiente presión de volátiles para que aparezcan fases hidratadas.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del Proyecto de Investigación PR84-0079-C04-01 "El volcanismo neógeno-cuaternario del borde mediterráneo ibérico: implicaciones sobre la naturaleza del Manto superior y tectónica asociada", financiado por la CAICYT.

### Referencias

- Araña, V.; Aparicio, A.; Martín Escorza, C.; García Cacho, L.; Ortiz, R.; Vaquer, R.; Barberi, F.; Ferrara, G.; Albert, J. y Gassiot, X. 1983. El volcanismo neógeno-cuaternario de Catalunya: caracteres estructurales, petrológicos y geodinámicos. *Acta Geol. Hispánica*, 18, 1-17.
- Bowen, N.L. 1913. The melting phenomena of the plagioclase feldspars. *Amer. J. Sci.*, 35, 577-599.
- Bowen, N.L. y Schairer, J.F. 1935. The system MgO-FeO-SiO<sub>2</sub>. *Amer. J. Sci.*, 29, 151-217.
- Bradley, R.S. 1962. Thermodynamic calculations on phase equilibria involving fused salts. Part II. Solid solutions and application to the olivines. *Amer. J. Sci.*, 260, 550-554.
- Buddington, A.F. y Lindsley, D.H. 1964. Iron-Titanium Oxide Minerals and Synthetic Equivalents. *J. Petrology*, 5, 310-357.
- Cameron, E.P. y French, W.J. 1977. The relationship of the order of crystallization of basalt melts to their classification and to the definition of rock series. *Miner. Mag.*, 41, 239-251.
- Carmichael, I.S.E. 1967. The Iron-Titanium Oxides of Salic Volcanic Rocks and their Associated Ferromagnesian Silicates. *Contr. Mineral. Petrol.* 14, 36-64.
- Cebriá Gómez, J.M. 1987. GEO-T: programa interactivo para el cálculo de temperaturas de cristalización de rocas ígneas básicas. (Inédito).
- Chauvel, C. y Jahn, B.M. 1984. Nd-Sr isotope and REE geochemistry of alkali basalts from the Massif Central, France. *Geochim. Cosmoch. Acta*, 48, 93-110.
- Davis, B.T.C. y Boyd, F.R. 1966. The join Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-CaMg-Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> at 30 kilobars pressure and its application to pyroxenes from Kimberlites. *J. Geophys. Res.* 71, 3567-3576.
- Donville, B. 1976. Géologie néogène de la Catalogne orientale. *Bull. B.R.G.M.*, 2, 177-210.
- Drake, M.J. 1976. Plagioclase-melt equilibria. *Geochim. Cosmoch. Acta*, 40, 457-465.



- French, W.J. y Cameron, E.P. 1981. Calculation of the temperature of crystallization of silicates from basaltic melts. *Miner. Mag.* 44, 12-26.
- Green, T.H. y Ringwood, A.E. 1967. The genesis of basaltic magmas. *Contr. Mineral. Petrol.*, 15, 103-190.
- Guerin, G.; Benhamou, G. y Mallarach, J.M. 1986. Un exemple de fusió parcial en medi continental. El vulcanisme quaternari de Catalunya. *Vitruina*, 1, 19-26.
- Hertogen, J.; López Ruiz, J.; Rodríguez Badiola, E.; Demaiffe, D. y Weiss, D. 1985. Petrogenesis of ultrapotassic volcanic rocks from SE Spain: trace elements and Sr-Pb isotopes. *Terra Cognita*, 5, 215-216.
- Hoffman, A.W. y Hart, S.R. 1978. An assessment of local and regional isotopic equilibrium in the mantle. *Earth Planet. Sci. Letters*, 38, 44-62.
- Hughes, C.J. y Hussey, E.M. 1976. M. and Mg values in igneous rocks: proposed usage and a comment on currently employed Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> corrections. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 485-486.
- Johnson, R.W.; Jaques, A.L.; Hickey, R.L.; Mackee, C.O. y Chappell, B.W. 1985. Manam Island, Papua New Guinea: Petrology and Geochemistry of a Low-TiO<sub>2</sub> Basaltic Island-Arc Volcano. *J. Petrology*, 26, 283-323.
- Kudo, A.M. y Weill, D.F. 1970. An Igneous Plagioclase Thermometer. *Contr. Mineral. Petrol.*, 25, 52-65.
- López Ruiz, J. y Rodríguez Badiola, E. 1985. La región volcánica mio-pleistocena del NE de España. *Estudios Geol.* 41, 105-126.
- López Ruiz, J.; Rodríguez Badiola, E. y Cebriá Gómez, J.M. 1986. Petrogénesis de los basaltos alcalinos de La Garrotxa, región volcánica del NE de España. *Geogaceta*, 1, 28-31.
- Martí, J. y Mallarach, J.M. 1987. Erupciones hidromagmáticas en el vulcanismo cuaternario de Olot (Girona). *Estudios Geol.*, 43, 31-40.
- Mathez, E.A. 1973. Refinement of the Kudo-Weill Plagioclase Thermometer and Its Application to Basaltic Rocks. *Contr. Mineral. Petrol.* 41, 61-72.
- Morse, S.A. 1982. Plagioclase fractionation and the common basalt. *J. Geol.* 90, 559-563.
- Nesbitt, R. y Hamilton, D. 1970. Crystallization of an alkali olivine basalt under controlled pO<sub>2</sub>, pH<sub>2</sub>O conditions. *Phys. Earth. Planet. Interiors*, 3, 309-315.
- Powell, R. 1985. Geothermometry and geobarometry: a discussion. *J. Geol. Soc. London*, 142, 29-38.
- Powell, M. y Powell, R. 1974. An Olivine-Clinopyroxene Geothermometer. *Contr. Mineral. Petrol.*, 48, 249-263.
- Powell, R. y Powell, M. 1977. Geothermometry and oxygen barometry using coexisting iron-titanium oxides: a reappraisal. *Miner. Mag.* 41, 257-263.
- Ringwood, A.E. 1975. *Composition and Petrology of the Earth's Mantle*. McGraw-Hill, New York. 618 págs.
- Roeder, P.L. y Emslie, R.F. 1970. Olivine-Liquid Equilibrium. *Contr. Mineral. Petrol.*, 29, 275-289.
- Sack, R.O.; Carmichael, I.S.E.; Rivers, M. y Ghiorsio, M.S. 1980. Ferric-Ferrous Equilibria in Natural Silicate Liquids at 1 Bar. *Contr. Mineral. Petrol.*, 75, 369-376.
- Saxena, S.K. 1973. *Thermodynamics of Rock-forming crystalline solutions*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 188 págs.
- Saxena, S.K. y Nehru, C.E. 1975. Enstatite-Diopside Solvus and Geothermometry. *Contr. Mineral. Petrol.*, 49, 259-267.
- Solé Sabaris, L. 1962. Observaciones sobre la edad del vulcanismo gerundense. *Mem. R. Acad. Cienc. Artes Barcelona*, 34, 359-372.
- Wells, P.R.A. 1977. Pyroxene Thermometry in Simple and Complex Systems. *Contr. Mineral. Petrol.*, 62, 129-139.
- Wohl, K. 1946. Thermodynamic evaluation of binary and ternary liquid systems. *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 42, 215-249.
- Wood, B.J. y Banno, S. 1973. Garnet-Orthopyroxene and Orthopyroxene-Clinopyroxene Relationships in Simple and Complex Systems. *Contr. Mineral. Petrol.*, 42, 109-124.
- Wood, B.J. y Fraser, D.G. 1978. *Elementary Thermodynamics for geologists*. Oxford University Press, Oxford, 303 págs.
- Wyllie, P.J. 1977. Effects of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> on magma generation in the crust and mantle. *J. Geol. Soc. Lond.*, 134, 215-234.

Recibido el 3 de Julio de 1987  
Aceptado el 5 de Septiembre de 1987