

Validez e interpretación de los datos geotermométricos de los esquistos cloríticos con circón en las peridotitas de Ronda (Cordilleras Béticas)

Validity and interpretation of the geothermometric data of the zircon-bearing chlorite schists in the Ronda Peridotites (Betic Cordilleras)

J.J. Esteban, J. Cuevas y J.M. Tubía

Departamento de Geodinámica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, apartado 644, Bilbao 48080.

ABSTRACT

This work reports the most precise geochemical compositions and geothermometric calculations of zircon-bearing chlorite schists located at the south-western part of the Sierra Bermeja peridotite massif. The combination of electron microprobe and X-ray diffraction analysis shows the lack of interstratifications within chlorite IIb and allow us the use conventional geothermometers in the calculations of chlorite formation temperatures. Moreover, the application of geothermometers that do not depend on the SiO₂ composition of the host rock give us a new value ranges between 289-322 °C for the chlorite schists formation during the serpentinization of the Ronda peridotites.

Key words: Geothermometry, Zr-bearing chlorite schist, Ronda peridotites, Betic Cordilleras.

Geogaceta, 41 (2007), 79-82

ISSN: 0213683X

Introducción

La clorita es una de las principales fases minerales de baja temperatura producto del metamorfismo de grado medio-bajo, alteraciones hidrotermales o procesos diagenéticos, que puede ser encontrada en una amplia variedad de rocas, desde rocas ultrabásicas a ácidas. Las condiciones de presión y temperatura a las que se desarrolla este mineral son muy variables, entre 150-450 °C y unos pocos kilobares de presión. Su estructura, caracterizada por una alternancia regular de capas tetraédricas y octaédricas, le confiere una gran variabilidad química debido a las sustituciones catiónicas.

La amplia variedad química observada en la clorita ha sido clave durante los últimos años en la determinación de las condiciones físico-químicas en las que este mineral se forma. Los cambios químicos más significativos asociados con el ascenso de la temperatura, han sido el aumento generalizado en el contenido en Al^{IV} y el descenso en los contenidos en Si^{IV} y X_{Fe} (McDowell y Elders, 1980). Estos cambios, detectados mediante microsonda electrónica, han impulsado el desarrollo de un gran número de geotermómetros (Cathelineau y Nieva, 1985; Kranidiotis y MacLean, 1987;

Cathelineau, 1988; Jowett, 1991; Zang y Fyfe, 1995; Xie *et al.*, 1997). Sin embargo, la composición química de las cloritas no sólo depende de la temperatura a la cual se forman, sino de otros factores como la composición química de la roca original, la paragénesis mineral e incluso la existencia de interestratificados. Estos últimos son de vital importancia en el cálculo de las temperaturas de formación, ya que la presencia de los mismos, puesta de manifiesto por cationes con un radio iónico elevado (Ca, Na o K), modifican los valores obtenidos.

Los esquistos cloríticos con circón analizados en este trabajo afloran en el extremo sur-occidental del macizo de Sierra Bermeja, el mayor de los que componen las peridotitas de Ronda. Aparecen como niveles de colores grisáceos o verdosos de varios metros de longitud y potencia variable (< 30 cm habitualmente) dispersos entre peridotitas porfiroclásticas y forman un ángulo elevado con la foliación general de las peridotitas y con las capas máficas en el sector estudiado. Estos esquistos están formados mayoritariamente por clorita, aunque en ocasiones aparecen asociados minerales silicatados ricos en Ca-Na, tales como prehnita, epidota, esfena o thomsonita. Texturalmente la caracterís-

tica más reseñable de los esquistos cloríticos, aparte de sus altos contenidos en circón (2 %), es la presencia de texturas pseudomórficas recristalizadas por clorita, tales como texturas de tipo «mesh» o «bastitas» (Para una descripción más detallada véase Tubía *et al.*, 2005). En este trabajo se presentan las composiciones químicas y los cálculos geotermométricos realizados hasta el momento en los esquistos cloríticos con circón de las peridotitas de Ronda, y se discute la validez e interpretación de los resultados aquí obtenidos.

Metodología

La composición química de más de setenta análisis puntuales de clorita ha sido obtenida mediante microsonda electrónica (CAMECA SX50, Universidad de Oviedo, haz de 5 mm, intensidad 15 nA y tensión 30 kV) a partir de lámina delgada. Las fórmulas estructurales mostradas en la Tabla I han sido calculadas en base a 14 átomos de oxígeno, mientras que el hierro total se presenta como FeO. Las temperaturas de formación de la clorita se obtuvieron a partir del número de cationes por unidad fórmula (en base a 14 oxígenos), utilizando los siguientes geotermómetros:

Cloritas de los esquistos cloríticos													
Muestra	Tb-731 (n = 6)		sa-85 (n = 4)		Tb-729 (n = 6)		Tb-734 (n = 19)		Tb-735 (n = 21)		Tb-sb-97 (n = 17)		
	Media	Dv. St.	Media	Dv. St.	Media	Dv. St.	Media	Dv. St.	Media	Dv. St.	Media	Dv. St.	
SiO ₂ (wt. %)	26,8	0,6	27,6	0,2	26,6	1,3	29,3	1,4	27,1	1,2	27,0	0,4	
TiO ₂	0,1	0,1	0,1	0,04	0,1	0,03	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
Al ₂ O ₃	21,5	0,5	19,4	1,0	20,5	1,5	19,0	2,2	20,3	1,6	20,5	0,6	
Cr ₂ O ₃	0,01	0,02	0,02	0,02	0,1	0,1	0,04	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
NiO	0,03	0,1	0,1	0,1	0,1	0,04	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	
FeO	21,2	1,4	20,8	0,7	20,8	1,7	12,5	2,5	18,3	2,8	19,7	1,3	
MnO	0,1	0,1	0,1	0,02	0,1	0,03	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
MgO	18,7	0,9	19,7	0,5	18,2	2,3	24,9	2,2	20,6	2,4	19,6	0,9	
CaO	0,02	0,01	0,1	0,02	0,03	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	
Na ₂ O	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	
K ₂ O	0,01	0,01	0,03	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	
Total	88,3	0,4	87,8	0,5	86,7	0,9	85,9	0,8	86,8	1,6	87,2	0,7	
Si	2,73	0,05	2,83	0,04	2,77	0,09	2,93	0,13	2,78	0,10	2,77	0,04	
Al ^{IV}	1,27	0,05	1,17	0,04	1,23	0,09	1,07	0,13	1,22	0,10	1,23	0,04	
Al ^{VI}	1,31	0,02	1,17	0,06	1,29	0,13	1,17	0,15	1,23	0,10	1,25	0,04	
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	
Fe ²⁺	1,80	0,13	1,78	0,07	1,81	0,17	1,05	0,22	1,57	0,25	1,69	0,12	
Mn	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,25	0,01	0,00	
Mg	2,84	0,13	3,01	0,07	2,81	0,31	3,70	0,30	3,14	0,25	3,00	0,13	
Ni	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,25	0,01	0,01	
Ca	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,25	0,00	0,00	
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,00	0,00	
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,00	0,00	
Fe / (Fe + Mg)	0,39	0,03	0,37	0,01	0,39	0,05	0,22	0,05	0,33	0,06	0,36	0,03	
T (Cathelineau y Nieva, 1985)													
287 ± 11 °C			266 ± 9 °C		279 ± 20 °C		245 ± 27 °C		277 ± 21 °C		279 ± 8 °C		
T (Kranidiotis y MacLean, 1987)													
316 ± 13 °C			294 ± 9 °C		308 ± 23 °C		262 ± 29 °C		302 ± 25 °C		305 ± 10 °C		
T (Cathelineau, 1988)													
347 ± 16 °C			315 ± 13 °C		334 ± 30 °C		284 ± 41 °C		332 ± 32 °C		334 ± 13 °C		
T (Xie et al., 1997)													
313 ± 8 °C			289 ± 15 °C		299 ± 11 °C		322 ± 33 °C		321 ± 17 °C		312 ± 11 °C		

Tabla I.- Análisis de microsonda y fórmulas estructurales de cloritas calculadas en base a 14 oxígenos de seis esquistos cloríticos de las peridotitas de Ronda. Los valores están dados como medias y desviaciones estándares (Dv. St.) (n: número de análisis por muestra). En la parte inferior se detallan las temperaturas de formación de la clorita en base a los geotermómetros utilizados.

Table I.- Microprobe analyses and structural formulae of chlorite, on basis of 14 oxygens, of six selected chlorite schists from the Ronda Peridotites. Listed values are average and standard deviations (Dv. St.) (n: number of spots analysed per sample). The calculated temperatures based on used geothermometers are listed below.

- 1.- Cathelineau y Nieva, 1985 - T (°C) = 213,3 Al^{IV} + 17,5
- 2.- Kranidiotis y MacLean, 1987 - T (°C) = 106 [(2 Al^{IV} + 0,7 X_{Fe})] + 18
- 3.- Cathelineau, 1988 - T (°C) = - 61,92 + 321,98 Al^{IV}
- 4.- Xie et al., 1997 - a) T (°C) = 321,98 [Al^{IV} - 1,33 (X_{Fe} - 0,31)] - 61,92 sii X_{Fe} > 0,31
b) T (°C) = 321,98 [Al^{IV} + 1,33 (0,31 - X_{Fe})] - 61,92 sii X_{Fe} < 0,31

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) de muestra total y agregados orientados de clorita se realizaron para determinar el tipo de clorita y la presencia o no de interestratificados. Se utilizó un difractómetro PHILIPS PW1710 equipado con generador PW1729, ánodo de cobre, goniómetro vertical PW/1050/25 y monocromador de grafito del Servicio General de Rayos X de la Universidad del

País Vasco. Los agregados orientados con tamaños inferiores a dos micras fueron obtenidos por centrifugación y sometidos a tratamiento térmico a temperaturas superiores a 550 °C (TT) y a procesos de saturación con etilenglicol (EG).

Resultados

Geoquímica Mineral

Los datos obtenidos del análisis mediante microsonda electrónica, resumidos en la Tabla I, permiten comprobar que la mayor variación química en las cloritas se encuentra en el FeO (23,7-8,4 wt. %) y MgO (28,7-15,6 wt. %), con una clara correlación negativa entre ellos (Fig. 1A). El contenido en SiO₂ varía entre 31,8 y 24,9. Los contenidos en NiO, CaO, Na₂O y K₂O son uniformemente bajos o incluso se encuentran por debajo del límite de detección de la microsonda. El sumatorio Na+K+2Ca en ningún caso supera los

0,05 átomos por unidad fórmula (apfu). El contenido en Si varía entre 3,12 y 2,63 (apfu) mientras que la X_{Fe} (Fe/(Fe+Mg)) varía entre 0,44 y 0,14. Por tanto, la clorita puede ser clasificada como ripidolita, brunsvigita o clinocloro (Foster, 1962) (Fig. 1B), como clinocloro (Bailey, 1980) o simplemente como clinocloro IIB de origen metamórfico atendiendo a la clasificación genética de Bailey y Brown (1962) (Fig. 1C).

McDowell y Elders (1980) han recopilado los datos sobre la variación de la composición química de las cloritas en el Campo Geotérmico de Salton Sea (California, USA) para el rango de temperatura comprendido entre 185 y 361 °C. Estas cloritas mostraban una disminución en el contenido en Al^{VI} y en el número de vacancias en posición octaédrica y un incremento total en el sumatorio de Mg y Fe (Mg+Fe) al aumentar la temperatura. La comparación de los análisis de las

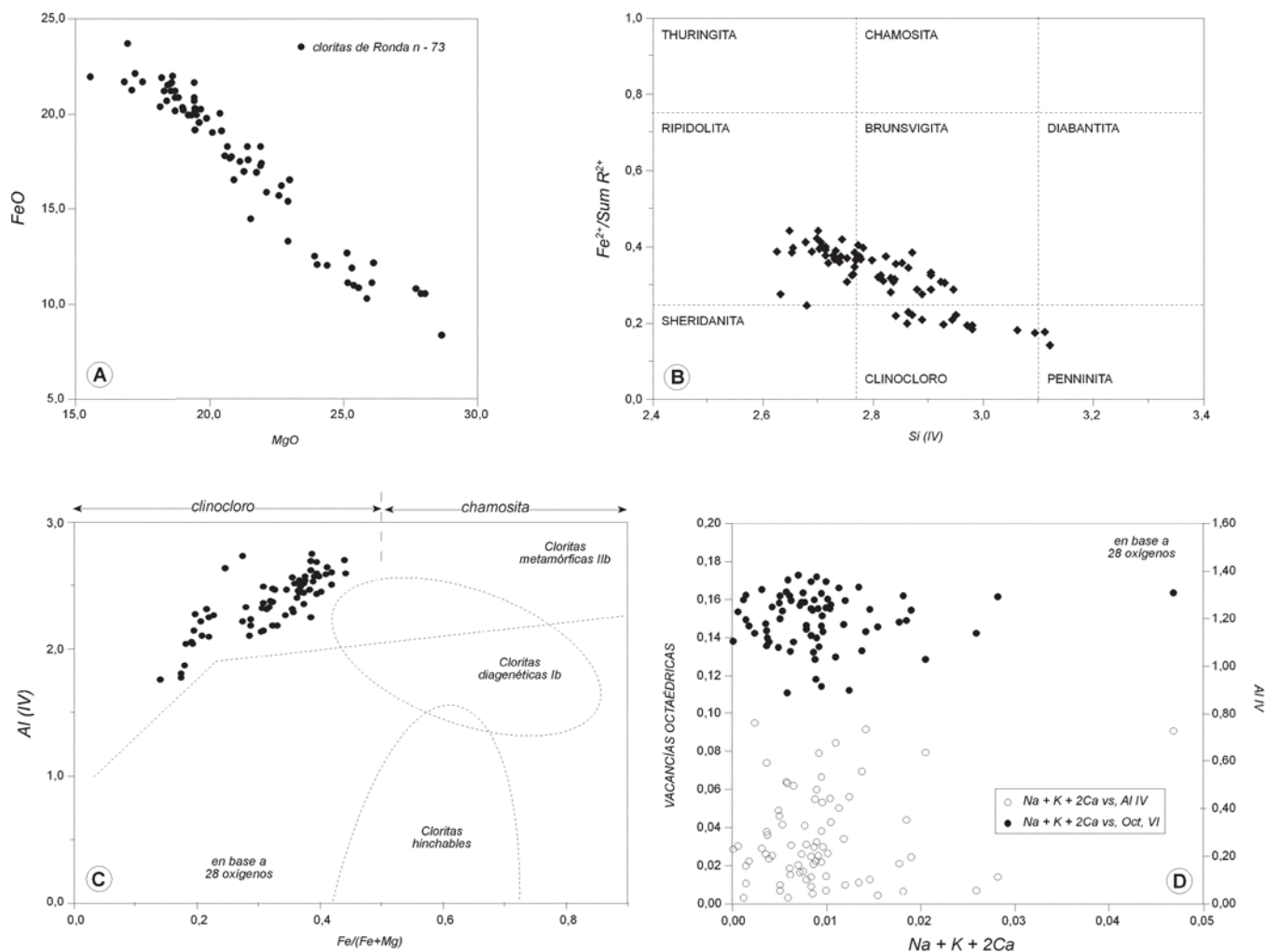


Fig. 1.- A) Diagrama de variación FeO vs. MgO de las cloritas. B) Clasificación de las cloritas según Foster (1962). C) Clasificación genética de las cloritas según Bailey y Brown (1962). D) Diagrama discriminatorio de la presencia de interstratificados en las cloritas en base al número de vacancias octaédricas y Al^{IV} vs. $Na+K+2Ca$, según Bettison y Schiffman (1988) y Jiang *et al.* (1994).

Fig. 1.- A) Correlation diagram of chlorites showing the variations of FeO vs. MgO. B) Chlorites classification according to Foster (1962). C) Plotting of chlorites analyses in the genetic-fields of Bailey & Brown (1962). D) Discriminatory plot for the presence of interstratifications, showing the variations of octahedral vacancies and Al^{IV} vs. $Na+K+2Ca$, according to Bettison and Schiffman (1988) and Jiang *et al.* (1994).

cloritas de Sierra Bermeja con las de McDowell y Elders, permiten deducir grosso modo que las aquí estudiadas se formaron a temperaturas elevadas ($\gg 310-330^\circ C$)

Geotermometría de la clorita

La temperatura de formación de la clorita puede ser calculada fácilmente utilizando análisis de microsonda electrónica y aplicando geotermómetros basados en el número de vacancias octaédricas, Al^{IV} y X_{Fe} (Cathelineau y Nieva, 1985; Cathelineau, 1988; Kranidiotis y MacLean, 1987; Jowett, 1991; Zang y Fyfe, 1995; Xie *et al.*, 1997), aunque en ocasiones la presencia de esmectita, corrensita o interstratificados hace que los resultados obtenidos no sean válidos. Además, la inexistencia de cantidades detectables de $Ca+K+Na$ o de una correlación positiva entre $Na+K+2Ca$ con las

vacancias octaédricas o el Al^{IV} (Tabla I; Fig. 1D) en los análisis de cloritas constatan la ausencia aparente de contaminación por otras fases minerales (Bettison y Schiffman, 1988; Jiang *et al.*, 1994; Schmidt *et al.*, 1997), permitiendo la utilización de los geotermómetros. En este trabajo se han utilizado y comparado cuatro geotermómetros: Cathelineau y Nieva, (1985); Kranidiotis y MacLean, (1987); Cathelineau, (1988); Xie *et al.*, (1997). Los resultados obtenidos por los diferentes geotermómetros son muy dispares y abarcan temperaturas medias entre 347 y $262^\circ C$ (Tabla I). Para evitar interpretaciones erróneas en la temperatura de formación de las cloritas y comprobar la validez de los análisis de microsonda electrónica en la detección de interstratificados se realizaron análisis de DRX en dos muestras de agregados orientados (tb-734 y tb-735) (Fig. 2). Los

resultados obtenidos (Fig. 2) permiten comprobar que el único mineral identificado es clorita, concretamente clinocloro 1 M IIB (en base a las reflexiones características en muestra desorientada), rico en hierro, tal y como lo refleja la mayor intensidad de las reflexiones basales pares (Brown y Brindley, 1984) (Fig. 2). Asimismo, el análisis de agregados orientados de tamaños inferiores a dos micras no detecta ningún otro mineral tal y como lo demuestra la inexistencia de desplazamiento en las reflexiones basales tras el tratamiento con etilenglicol y del tratamiento térmico a más de $550^\circ C$ (Fig. 2).

Discusión y conclusiones

A pesar de que la mayoría de estos geotermómetros han sido criticados fuertemente debido a que no se adaptan a todos los rangos de temperaturas en los cua-

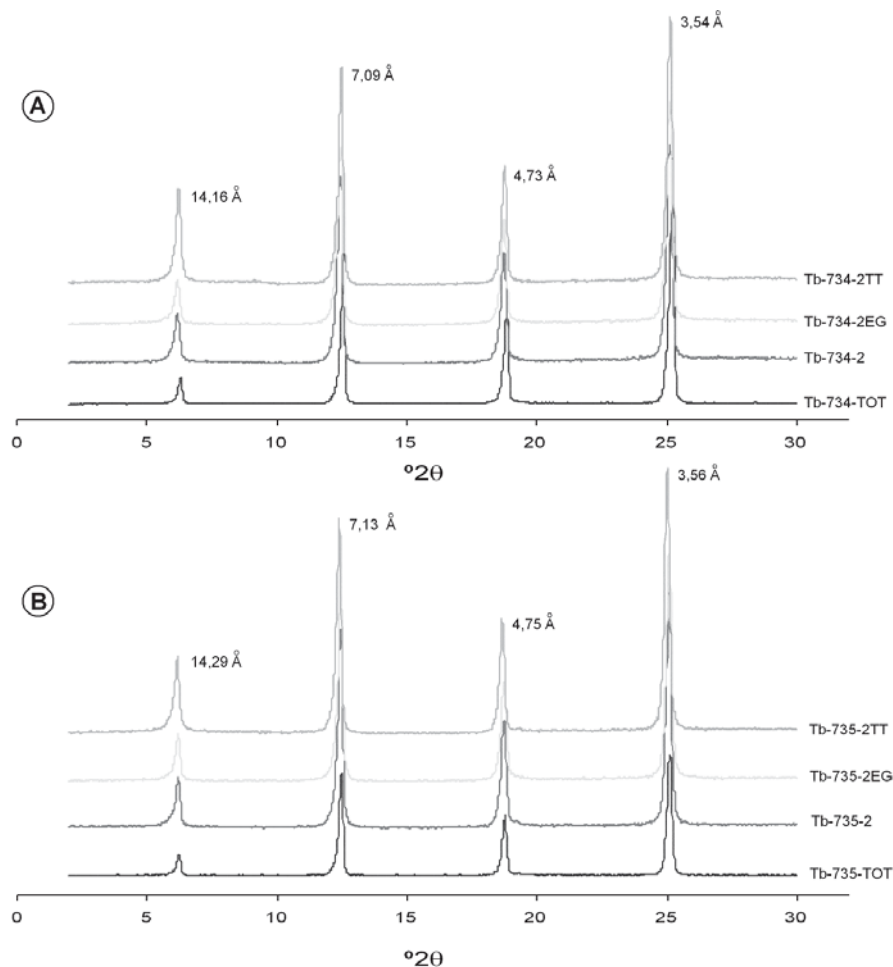


Fig. 2.- Patrones de difracción de rayos X de las muestras tb-734 (A) y tb-735 (B) obtenidos en muestra total (TOT), en agregados orientados inferiores a dos micras (2), tras ser tratados con etilenglicol (2EG) y después del tratamiento térmico (2TT).

Fig. 2.- X-ray diffraction patterns of samples tb-734 (A) and tb-735 (B) obtained from total sample (TOT), in oriented specimens below two microns (2), after saturated with ethylene glycol (2EG) and after the heat treatment (2TT).

les la clorita se forma en condiciones naturales (De Caritat *et al.*, 1993; Jiang *et al.*, 1994), actualmente se siguen utilizando. La mayoría han sido calibrados en cloritas procedentes de rocas metaandesíticas propias de ambientes hidrotermales lo que condiciona en gran medida su aplicación en otro tipo de rocas. A pesar de estas restricciones, trabajos previos apuntan su validez en asociaciones calco-silicatadas de rocas básicas o ultrabásicas (Bevins *et al.*, 1991; Christidis *et al.*, 1998) comparables a las estudiadas en este trabajo. Autores como De Caritat *et al.* (1993) argumentaron que para el entendimiento de la relación existente entre la temperatura de formación de la clorita y su composición, también otros parámetros como la fO_2 , pH, Fe/(Fe+Mg) e incluso la composición de la roca total deberían de ser considerados. La elección de un geotermómetro adecuado a las asociaciones minerales descritas

y que utilice parámetros como la composición de la roca caja es una tarea ardua. Sin embargo, recientemente Xie *et al.* (1997) establecen que la composición de las cloritas está correlacionada principalmente con el contenido en MgO de la roca caja y no con otros óxidos como SiO_2 , Al_2O_3 , y FeO. Este hecho es de vital importancia ya que posibilita la utilización de este geotermómetro en rocas que pueden llegar a variar desde rocas ultrabásicas a ácidas. Por tanto, parece correcto asumir que el geotermómetro más adecuado a nuestra asociación mineral (clorita + silicatos ricos en Ca-Na) es el desarrollado por Xie *et al.* (1997). Por tanto, se puede llegar a precisar la temperatura de formación de la clorita en un rango mucho más limitado, comprendido entre 289-322 °C. Estos valores están en clara consonancia con los obtenidos por Tubía *et al.* (2005) para el desarrollo de las capas de esquistos cloríticos durante

los procesos de serpentinización y la rodingitización de los diques graníticos de las peridotitas de Ronda.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos de investigación CGL 2004-00701 (Ministerio de Educación y Ciencia) y «Grupos consolidados de investigación» de la UPV/EHU.

Referencias

- Bailey, S.W. (1980). *American Mineralogist*, 65, 1-7.
- Bailey, S.W. y Brown, B.E. (1962). *American Mineralogist*, 47, 819-850.
- Bettison, L.A. y Schiffman, P. (1988). *American Mineralogist*, 73, 62-76.
- Bevins, R.E., Robinson, D. y Rowbotham, G. (1991). *Journal of Metamorphic Geology*, 9, 711-721.
- Brown, G y Brindley, G.W. (1984). En: *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society, London.
- Cathelineau, M. (1988). *Clay Minerals*, 23, 471-485.
- Cathelineau, M. y Nieva, D. (1985). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 91, 235-244.
- Christidis, G.E., Economou-Eliopoulos, M., Marcopoulos, T. y Laskou, M. (1998). *The Canadian Mineralogist*, 36, 1327-1338.
- De Caritat, P., Hutcheon, I. y Walshe, J.L. (1993). *Clays and Clay Minerals*, 41, 219-239.
- Foster, M.D. (1962). *US Geological Survey Professional Paper* 414-A, 1-33.
- Jiang, W.W., Peacor, D.R. y Buseck, P.R. (1994). *Clays and Clay Minerals*, 42, 593-605.
- Jowett, E.C. (1991). En: *GAC/MAC/SEG Joint Annual Meeting, Toronto*, 16, A62.
- Kranidiotis, P. y MacLean, W.H. (1987). *Economic Geology*, 82, 1898-1911.
- McDowell, S.D. y Elders, W.A. (1980). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 74, 293-310.
- Schmidt, D., Schmidt, S., Mullis, J., Ferrero Mählmann, R. y Frey, M. (1997). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 129, 385-403.
- Tubía, J.M., Cuevas, J. y Esteban, J.J. (2005). *Geogaceta*, 37, 27-30.
- Xie, X., Byerly, G.R. y Ferrel, R.E.Jr. (1997). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 126, 275-291.
- Zang, W. y Fyfe, W.S. (1995). *Mineralium Deposita*, 30, 30-38.