

Caracterización química de esfenas ígneas y aplicación del geotermómetro de Zr en esfena a procesos tardimagmáticos

Chemical characterization of igneous sphene and application of the Zr-in-sphene thermometer to tardimagmatic processes

Javier Rodríguez ⁽¹⁾, Néstor Vegas ⁽²⁾, José Julián Esteban ⁽²⁾ y José María Tubía ⁽²⁾

⁽¹⁾ Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU). Apartado 644, 48080 BILBAO javier.rodrigueza@ehu.es

⁽²⁾ Departamento de Geodinámica, Universidad del País Vasco (UPV/EHU). Apartado 644, 48080 BILBAO nestor.vegas@ehu.es

ABSTRACT

This preliminary work illustrates the chemical composition of sphene from Variscan tonalites with sphene-centered ocellar texture (Ribadelago pluton, NW Iberian Massif). The ocellar texture is linked with the percolation of a tardimagmatic melt, with trondhjemitic affinities, through an hyperdense crystal mush. Chemical zoning in sphene, revealed by BSE imaging, shows a heterogeneous distribution of heavy trace elements (Nb, Y, Ce and Zr) that depicts concentric, oscillatory, sector and patchy patterns. Application of the Zr-in-sphene thermometer yields a temperature range of 746 to 778 °C for the crystallization of sphene in the tardimagmatic melt. It also constitutes a minimum temperature estimation for biotite partial destabilization in this lithology.

Key words: Sphene, ocellar texture, tardimagmatic melts, trace element zoning, Zr-in-sphene thermometer.

Geogaceta, 47 (2009), 121-124
ISSN: 0213683X

Introducción

Los minerales accesorios, y entre ellos la esfena, están siendo cada vez más utilizados como marcadores de las condiciones físico-químicas de los sistemas magmáticos en los que aparecen (Poitrasson *et al.*, 2002; Harlov y Förster, 2007, Anderson *et al.*, 2008). La capacidad de estos minerales para almacenar elementos traza los convierte en candidatos idóneos para la aplicación de los cada vez más variados y robustos geotermómetros y geobarómetros disponibles para rocas ígneas: Zr en rutilo, Ti en zircón y Zr en esfena, entre otros (Anderson *et al.*, 2008).

En el presente estudio se ha caracterizado la composición química de esfenas en rocas ígneas ocellares. Además se han evaluado las posibilidades de aplicación del geotermómetro del contenido de Zr en la esfena en esas mismas rocas, con el fin de precisar las condiciones de cristalización de los últimos fundidos magmáticos.

Origen de las esfenas

Las esfenas analizadas proceden del granitoide varisco de Ribadelago, situa-

do en la región de Sanabria, Zamora (Vegas *et al.*, 2001). En concreto, se trata de rocas con una matriz tonalítica en la que resaltan unos ocelos leucocráticos de tamaño centimétrico (Fig. 1A). Dentro de estos ocelos, ocupando la posición central, aparecen uno o varios cristales de esfena de color acaramelado (Fig. 1B). Esta textura fue descrita originalmente por Lacroix (1900) en el granitoide pirenaico de Lys, aunque es más conocida gracias a las descripciones de Hibbard (1991; 1995), quien la relaciona con procesos de mezcla de magmas. Las esfenas objeto de este estudio están relacionadas con un proceso de percolación de un fundido tardimagmático por deformación de una suspensión cristalina hiperdensa. En las etapas finales de cristalización del magma se produjo la circulación de un fundido residual de naturaleza cuarzo-feldespática, a través de la trama cristalina, compuesta por biotita y plagioclasa (Vegas *et al.*, 2008). La fábrica de la roca, desarrollada en estado submagmático, ejerció un control decisivo a la hora de determinar las vías por las que fluyó y se acumuló el fundido tardimagmático dentro de la trama cristalina. De este modo, los ocelos leucocráticos con esfena en el centro

marcan las zonas de percolación y concentración de este fundido tardimagmático con alto poder metasomático.

Características petrográficas

Los ocelos leucocráticos están formados por plagioclasa, de menor tamaño que las plagioclasas de la matriz, esfena, cuarzo, feldespato potásico y con apatito como accesorio. El feldespato potásico no siempre está presente y cuando aparece lo hace como cristales poiquilíticos.

Fuera de los ocelos, en la matriz tonalítica, también aparecen esfenas, aunque de menor tamaño y en contacto directo con biotita. Existe una evolución textural continua, perceptible a escala de la lámina delgada, de desestabilización de la biotita y de formación y crecimiento de los cristales de esfena: desde la biotita alejada de los ocelos, idiomorfa y sin esfena asociada, pasando por biotitas parcialmente reabsorbidas y con numerosos cristales de esfena asociados, hasta los ocelos con grandes esfenas de hábito esquelético a poiquilítico, alrededor de los cuales la biotita se ha consumido totalmente. Las esfenas analizadas en este es-

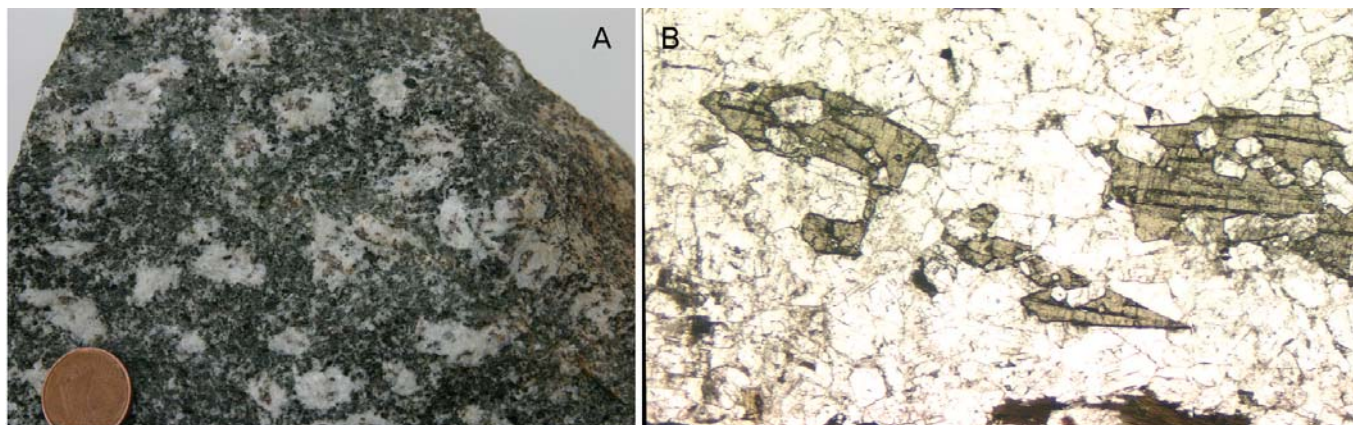


Fig. 1.- A: Muestra de mano de tonalita con ocelos leucocráticos, el centro de los ocelos está ocupado por cristales de esfena. **B:** Microfotografía, con luz normal, de un ocelo leucocrático. Detalle de los cristales poiquilíticos de esfena que ocupan su centro. Ancho de la foto 1 cm.

Fig. 1.- A: Hand specimen of the ocelli-bearing tonalite; sphene crystals occupy the centre of the ocelli. B: Microphotograph of a sphene-bearing ocellus, taken under plane-polarized light. Detailed view of poikilitic sphene crystals at its centre. Width of photo 1 cm.

tudio cubren este rango textural incluyendo un cristal pequeño asociado a la biotita de la matriz (Fig. 2A, cristal SGK006); otro de gran tamaño, que ocupa el centro de un ocelo (Fig. 2C, cristal SGK011); y finalmente un tercer cristal en una situación intermedia a las precedentes, asociado a anfíbol y biotita (Fig. 2B, cristal ZTF991).

Métodos analíticos

Se han estudiado 29 cristales o agregados cristalinos de esfena mediante microscopía electrónica de barrido. Con posterioridad se han realizado 48 análisis minerales completos en cristales seleccionados. Las imágenes de electrones retrodispersados (BSE) se han obtenido

con un microscopio electrónico JEOL JSM6400 (SGIker, Univ. País Vasco). Los análisis cuantitativos se han realizado con una microsonda CAMECA SX-100 (Servicios Científico-Técnicos, Univ. Oviedo). Las concentraciones de los elementos traza pesados (Y, Zr, Nb, Ce y Ba) se han obtenido con unas condiciones de trabajo de 25 kV, 100 nA y

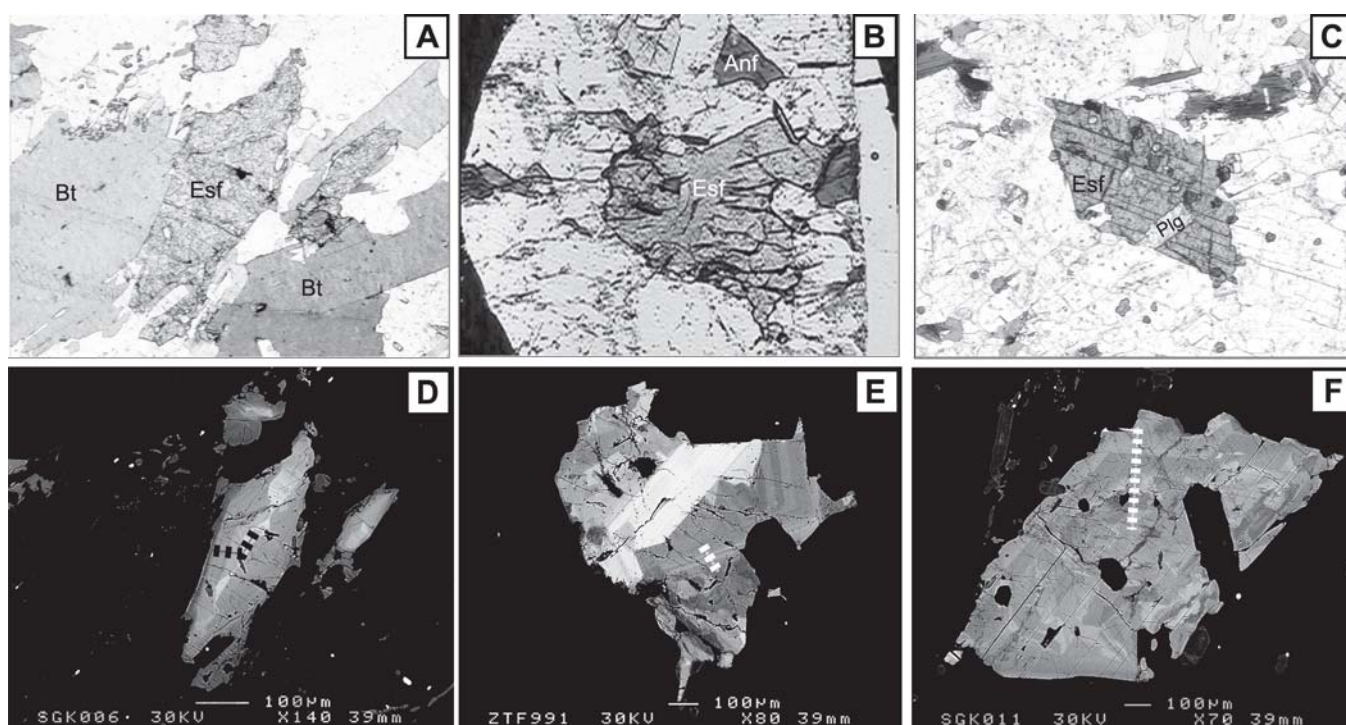


Fig. 2.- Fotos de los tres tipos de cristales de esfena analizados. Las fotos A, B y C son imágenes de microscopio tomadas con luz normal. Las fotos situadas inmediatamente debajo de las anteriores, fotos D, E y F corresponden a los mismos cristales de esfenas vistos al microscopio electrónico. Obsérvese la escala gráfica de las imágenes BSE para comparar el tamaño de los distintos cristales de esfena. Los perfiles de análisis de la Tabla I aparecen representados por líneas de trazo discontinuo. Anfíbol (Anf); biotita (Bt); esfena (Esf) y plagioclasa (Plg).

Fig. 2.- Microphotographs of three analyzed sphene crystals. Photos A, B and C are taken under plane-polarized light. Photos D, E and F just below the previous ones are BSE images of the same crystals. The observed zoning correspond to the heterogeneous distribution of trace elements. See BSE images for scaling. Profiles of microprobe analysis in Table I are situated in BSE images with a discontinuous line. Amphibole (Anf); biotite (Bt); sphene (Esf) and plagioclase (Plg).

	zonado SGK006, de centro (c) a borde (b)							ZTF991 (zona intermedia)								SGK011, de centro (c) a borde (b)												
	43 (c)	44	45	46	47	48	49 (b)	1	2	3	4	5	6	7	8	40 (c)	39	38	37	36	35	34	33	32	41 (b)			
SiO ₂	29,15	29,23	29,12	29,49	29,50	29,51	29,75	29,94	29,92	29,95	29,87	30,08	29,97	30,00	29,79	29,80	29,77	29,70	29,74	29,92	29,77	29,97	29,85	29,97	29,94			
TiO ₂	36,44	36,28	35,85	37,06	38,00	37,22	37,84	37,12	37,12	37,00	36,99	36,99	37,14	36,97	37,43	39,05	39,02	38,94	39,13	38,78	38,01	37,70	37,82	37,99	37,52			
ZrO ₂	0,17	0,15	0,19	0,11	0,09	0,08	0,08	0,07	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07	0,07	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07			
P ₂ O ₅	0,33	0,28	0,29	0,25	0,23	0,22	0,22	0,24	0,23	0,25	0,25	0,25	0,28	0,29	0,29	0,24	0,24	0,28	0,28	0,24	0,24	0,23	0,24	0,25	0,21			
Nb ₂ O ₅	0,87	0,76	0,94	0,34	0,38	0,22	0,18	0,15	0,15	0,14	0,13	0,14	0,18	0,14	0,14	0,17	0,13	0,14	0,12	0,15	0,11	0,10	0,07	0,06	0,07			
V ₂ O ₅	0,33	0,36	0,33	0,37	0,28	0,34	0,28	0,34	0,34	0,36	0,33	0,42	0,31	0,37	0,33	0,33	0,39	0,36	0,40	0,34	0,39	0,40	0,30	0,33	0,39			
Al ₂ O ₃	2,35	2,47	2,48	2,19	2,20	2,52	2,33	2,44	2,42	2,43	2,54	2,44	2,33	2,39	2,42	1,46	1,49	1,61	1,58	1,57	1,91	1,99	2,25	2,35	2,31			
Fe ₂ O ₃	0,84	0,86	0,84	0,80	0,74	0,98	0,58	0,94	0,99	0,94	0,94	0,80	0,85	1,00	1,02	0,48	0,49	0,49	0,57	0,55	0,60	0,68	0,65	0,78	0,68			
Y ₂ O ₃	0,64	0,61	0,62	0,49	0,51	0,36	0,32	0,37	0,37	0,42	0,44	0,42	0,45	0,39	0,38	0,27	0,22	0,17	0,13	0,38	0,24	0,22	0,21	0,17	0,16			
Ce ₂ O ₃	0,41	0,35	0,41	0,31	0,31	0,23	0,27	0,18	0,19	0,21	0,22	0,21	0,22	0,19	0,20	0,34	0,27	0,30	0,29	0,32	0,25	0,24	0,22	0,20	0,19			
MnO	0,14	0,08	0,09	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,10	0,11	0,11	0,09	0,00	0,12	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
CaO	26,40	26,67	26,65	26,34	27,11	27,15	27,41	27,61	27,53	27,30	27,33	27,42	27,53	27,62	27,25	27,29	27,51	27,47	27,74	26,97	27,55	27,38	27,68	27,69	27,49			
F	0,00	0,20	0,00	0,17	0,16	0,00	0,17	0,00	0,16	0,18	0,28	0,25	0,24	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
Total	98,06	98,22	97,80	97,84	99,44	98,83	99,49	99,41	99,51	99,29	99,38	99,49	99,47	99,66	99,41	99,51	99,59	99,52	100,06	99,29	99,14	98,97	99,36	99,86	99,01			
Zr ppm	1237	1139	1370	815	632	614	571	500	468	503	510	526	532	499	539	583	540	554	560	555	500	505	515	552	488			
T para saturación en SiO ₂ y TiO ₂																												
T (°C)	804	798	810	778	763	761	757	749	746	750	751	752	753	749	754	758	754	755	756	755	749	750	751	755	748			

Tabla I.- Análisis de microsonda correspondientes a los cristales de esfena de la figura 2. Perfiles SGK006 y SGK011 realizados de centro a borde. Perfil ZTF991 detallado de la zona intermedia.

Table I.- Microprobe analyses of sphene crystals shown in figure 2. SGK006 and SGK011 profiles performed from core to rim. ZTF991 detailed profile performed at an intermediate area.

120 s de medida de pico; el resto de los elementos han sido analizados en condiciones rutinarias de 15 kV, 15 nA y 10 s de medida de pico.

Química mineral

En las esfenas analizadas (CaTiSiO₅) casi un 10 % de las posiciones catiónicas están ocupadas por elementos menores y traza. Siguiendo las sustituciones catiónicas propuestas por Sahama (1946) y Deer *et al.* (1982), se han detectado Al, Fe, Nb, Zr y V en sustitución del Ti; Ce, Y y Mn en lugar del Ca; P y probablemente algo de Al en las posiciones tetraédricas; y finalmente contenidos menores de F reemplazando al oxígeno (Tabla I). No se han encontrado concentraciones detectables de Ba.

Las imágenes BSE revelan una distribución química heterogénea. Así, la esfena de la matriz tonalítica asociada a biotita presenta un núcleo con zonado en sector y una zona externa con zonado concéntrico (Fig. 2D, cristal SGK006). La esfena intermedia asociada a biotita y anfíbol muestra varias etapas de crecimiento, con un núcleo rico en elementos pesados, una zona intermedia con zonados concéntricos y oscilatorios y una zona externa con zonado irregular (Fig. 2E, cristal ZTF991). Por último, la esfena situada en el ocelo muestra un zonado irregular en su parte interna, que está parcialmente rodeado por un borde con zonado concéntrico (Fig. 2F, cristal SGK011).

En todos los cristales, las áreas más brillantes se corresponden con las mayores concentraciones de Nb, Y, Ce y Zr; las áreas más oscuras son más pobres en estos elementos traza, aunque pueden tener

mayores contenidos en Fe y Al; las composiciones de borde son las más próximas a la fórmula ideal.

A diferencia de lo que se aprecia en las esfenas asociadas a biotita y anfíbol (SGK006 y ZTF991), en la esfena del ocelo los elementos traza pesados (Nb, Y, Ce, Zr) muestran patrones de distribución desacoplados: el Nb se concentra en varios núcleos dentro de un mismo cristal, mientras que el Y tiene un máximo anular en el límite entre la zona interna irregular y el borde con zonado concéntrico.

Aplicación del geotermómetro de Zr en esfena

Según los estudios experimentales de Hayden *et al.* (2008), el contenido de Zr en la esfena ígnea es función de la presión, la temperatura y las actividades de TiO₂ y SiO₂ en el magma. De este modo, estableciendo unos valores de presión y de las actividades de TiO₂ y SiO₂ puede estimarse una temperatura de cristalización de la esfena.

Atendiendo a los cálculos barométricos realizados por Vegas (2002) y Chacón (2005) en rocas asociadas a las tonalitas con ocelos, se ha tomado el valor de 0,3 GPa como el más representativo de la presión de cristalización. Este dato ha sido calculado a partir del contenido de Al en hornblenda.

La presencia de cuarzo en íntima relación con las esfenas, tanto en los ocelos como en la matriz tonalítica, indica una saturación en SiO₂ del fundido tardimagmático, lo que permite asumir un valor de 1 para la actividad del SiO₂.

Por último, la saturación en TiO₂ del sistema puede estimarse a partir de la

ecuación determinada experimentalmente por Hayden y Watson (2007), que relaciona el contenido máximo de Ti en un fundido con su composición química y su temperatura. Asumiendo que la composición química de los fundidos tardimagmáticos en los que cristaliza la esfena es similar a la composición química de los ocelos, se ha calculado ésta última a partir de la composición química media de sus componentes minerales y de la proporción modal de los mismos. Para la composición química resultante, de naturaleza trondhjemítica, y en un rango amplio de temperaturas (650-1000 °C), el fundido tardimagmático admitiría hasta un máximo de 1000 ppm de Ti antes de saturarse en TiO₂. Teniendo en cuenta el alto contenido en Ti de la esfena (TiO₂ > 35 % en peso), cualquier dominio cristalizado a partir del fundido tardimagmático con más de un 1 % de esfena modal, tanto en los ocelos como en los intersticios de la matriz tonalítica (Fig. 2), se encuentra claramente en condiciones de saturación en TiO₂, con unos contenidos en Ti por encima de 2000 ppm (llegando a 43000 ppm en el ejemplo de la Fig. 2C, en la que la esfena SGK011 representa ca. 20 % del volumen del ocelo).

Por consiguiente, dado que la saturación en TiO₂ del sistema implica una actividad igual a 1 para este componente, y recordando los criterios de presión y de actividad de SiO₂ expuestos previamente, se puede establecer un rango de temperaturas para la cristalización del fundido tardimagmático comprendido entre 746 y 810 °C. Los valores más altos corresponden a tres análisis localizados en el núcleo enriquecido en Zr del cristal

SGK006, que presenta zonado en sector. Según Hayden *et al.* (2008), el enriquecimiento preferente en Zr en determinadas caras cristalinas de los zonados en sector, puede dar lugar a una sobreestimación de la temperatura, por lo que recomiendan desechar los análisis de estos sectores enriquecidos a la hora de aplicar el geotermómetro. Además, también se ha desestimado analizar el núcleo enriquecido en elementos pesados del cristal ZTF991 (Fig. 2E) ya que podría corresponder a una etapa de cristalización anterior, desligada de los fundidos tardimagmáticos.

Eliminados, por tanto, los análisis 43c, 44 y 45 (Tabla I; zonado SGK006) correspondientes al área con zonado en sector, el rango de temperaturas más apropiado para la cristalización del fundido tardimagmático queda comprendido entre 746 y 778 °C.

Las temperaturas calculadas podrían estar sobreestimadas si el valor de la actividad de TiO_2 fuese en realidad inferior al supuesto. Podría fijarse un límite inferior para la actividad del TiO_2 en los fundidos tardimagmáticos leucocráticos estudiados (compuestos por la asociación $Plag + Ttn \pm Qtz \pm FdK$) mediante el valor propuesto por Mazdab *et al.* (2007) para granodioritas (0,7). Con esta estimación mínima de la actividad del TiO_2 , el rango de temperaturas en el que cristalizaron los fundidos tardimagmáticos estaría situado entre 726 y 757 °C. No obstante, hay que reseñar la particularidad del fundido considerado, de naturaleza trondhjemítica y con una proporción modal de esfena destacable, bastante alejado de un magma granodiorítico (mucho más rico en Si, Fe, K y Mg), y que hace poco probable este escenario de actividad del TiO_2 y de T.

Conclusiones

La composición química de las esfenas y los zonados observados en

ellas son acordes con esfenas cristalizadas a partir de un fundido magmático, con altas concentraciones de elementos traza (p. ej.: Paterson y Stephens, 1992; Seifert y Kramer, 2003). Los zonados en cuestión se corresponden con variaciones en las concentraciones de Nb, Y, Ce y Zr.

La composición química de estas esfenas asociadas a una textura ocelar es apropiada para la aplicación del geotermómetro de Zr en esfena. Una estimación de la temperatura de cristalización de los fundidos tardimagmáticos del plutón de Ribadelago, de naturaleza trondhjemítica y saturados en SiO_2 y TiO_2 , estaría comprendida entre 746 y 778 °C. Estos valores fijan un rango de temperaturas para la cristalización de la esfena, así como un límite inferior para la desestabilización de la biotita, en los magmas tonalíticos del plutón de Ribadelago.

En la actualidad, se está planteando un estudio más avanzado con la solución simultánea de varios geotermómetros basados en la concentración de elementos traza en minerales (p. ej., Zr-en-esfena y Ti-en-cuarzo) que creemos permitirá calcular valores reales de la actividad del TiO_2 y confirmar o precisar los cálculos termométricos aquí expuestos.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo técnico y humano de los SGIker (UPV/EHU). Este trabajo ha sido financiado por el proyecto del MEC CGL 2007-60039/BTE y por los «Grupos de Investigación del Sistema Universitario Vasco» IT-270-07.

Referencias

Anderson, J.L., Barth, A.P., Wooden, J.L. y Mazdab, F. (2008). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 69, 121-142.
 Chacón, H. (2005). *Caracterización geoquímica de la fase fluida en magmas de composición intermedia a bási-*

ca. Aplicación al magmatismo appinítico de Sanabria y casos similares del Macizo Ibérico. Tesis doctoral, Univ. De Huelva, 380 p.

- Harlov, D.E. y Förster, H.J. (2007). *Lithos*, 95 (1-2), vii-x.
 Hayden, L.A. y Watson, E.B. (2007). *Earth Planetary Science Letters*, 258, 561-568.
 Hayden L.A., Watson, E.B. y Wark, D.A. (2008). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155, 529-540.
 Hibbard, M.J. (1991). En: *Enclaves and granite Petrology. Developments in Petrology*, 13 (J. Didier y B. Barbarin, Eds.). Elsevier, 431-444.
 Hibbard, M.J. (1995). *Petrography to petrogenesis*. Prentice-Hall Englewood Cliffs, New Jersey, 587 p.
 Lacroix, A. (1900). *Bulletin du Service Carte Géologique de France II*, 71, 1-67.
 Mazdab, F.K., Wooden, J.L. y Barth, A.P. (2007). *American Geophysical Union, Fall Meeting 2007*, abstract #V51C-0713.
 Paterson B.A. y Stephens, W.E. (1992). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 109, 373-385.
 Poitrasson, F., Hanchar, J.M. y Schaltegger, U. (2002). *Chemical Geology*, 191, 3-24.
 Sahama, T.G. (1946). *Bulletin de la Commission géologique de Finlande*, 138, 88-120.
 Seifert, W. y Kramer, W. (2003). *Lithos*, 71, 81-98.
 Vegas, N., Aranguren, A. y Tubía, J.M. (2001). *Terra Nova*, 13, 180-187.
 Vegas, N. (2002). *Los plutones de Ribadelago y Sotillo (Sanabria, Zona Centro-Ibérica): Evolución estructural de granitoides emplazados por ascenso de diques*. Tesis doctoral, Univ. Del País Vasco, 245 p. Publicada en Serie Nova Terra nº 25. O Castro (2004).
 Vegas, N., Esteban, J.J., Rodríguez, J., Tubía, J.M. y Cuevas, J. (2008). *GeoTemas* 10, 477-480.