

Estudio termodinámico de la estructura en corona olivino-piroxeno-anfibol-espinela-plagioclasa

por T. CALDERÓN, M. A. HOYOS y R. COY-YLL

RESUMEN

Se han calculado las funciones termodinámicas $(\Delta G)_T^P$, $(\Delta H)_T^P$ y $(\Delta S)_T^P$ correspondientes a la reacción mineral: 14SiO_2 , $(\text{Mg, Fe})_2 + 2 \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4 \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 14 (\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3 + 4 (\text{Mg, Fe})\text{Al}_2\text{O}_4 + 2 \text{NaCa}_2(\text{Mg, Fe})_5\text{AlSi}_7\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. Se consideran estas funciones para una mejor interpretación de las texturas tipo corona.

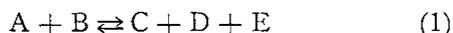
SUMMARY

The thermodynamic functions $(\Delta G)_T^P$, $(\Delta H)_T^P$ and $(\Delta S)_T^P$ corresponding to mineral reaction: 14SiO_2 , $(\text{Mg, Fe})_2 + 2 \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4 \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 14 (\text{Mg, Fe})\text{O}_3 + 4 (\text{Mg, Fe}) \text{Al}_2\text{O}_4 + 2 \text{NaCa}_2 (\text{Mg, Fe})_5 \text{AlSi}_7\text{O}_{22} (\text{OH})_2$ have been calculated. The use of a such functions in order to gain a better understanding of corona textures is considered.

INTRODUCCIÓN

Las estructuras en corona o disposición anular de minerales que se observan en ciertas rocas básicas, gabros principalmente, han suscitado el planteamiento de diversas hipótesis sobre su origen y desarrollo. SHAND (1945) las interpreta como el resultado de una reacción química entre minerales contiguos de una roca plutónica en vías de consolidación. Idea que recoge HERTZ (1951) para considerar la formación de este tipo de estructuras dentro de un proceso magmático. No obstante, HUANG y MERRIT (1954), apoyándose igualmente en su origen reaccional, describen estructuras en corona cuya formación atribuyen a un proceso metamórfico.

SPRY (1969) y ROBINS y GOARDNER (1974) consideran las estructuras en corona como la manifestación de un proceso metamórfico que facilita la reacción al estado sólido o semisólido de dos minerales primarios. Una estructura en corona se puede entonces describir idealmente por una reacción del tipo



Por la reacción (1) se establece que el orden en que se disponen los minerales desde el centro de la corona hacia fuera es A-C-D-E-B y que los minerales primarios A y B han alcanzado el equilibrio termodinámico con los minerales C, D, E que resultan de su reacción. Esta última condición se introduce con el propósito de simplificar el ulterior tratamiento termodinámico de la reacción entre las especies minerales que intervienen en la formación de una estructura en corona. WEILL y FYFE (1964) han expuesto con profundidad los problemas inherentes a la representabilidad de los cálculos termodinámicos aplicados a sistemas petrológicos.

En este trabajo se determina la composición química de cada uno de los minerales de una estructura en corona que presenta un gabro procedente de una colección estándar de rocas plutónicas. Por otra parte se efectúa el cálculo de las variaciones en energía libre ΔG , entalpía ΔH y entropía ΔS correspondientes a una reacción del tipo (1) en la que A = forsterita; B = anortita; C = ortopiroxeno; D = anfibol y E = espinela. Los rangos de temperatura y presión calculados son de (298°K-1.100°K) y (74 Kb-128 Kb) respectivamente.

La analogía que se observa entre los minerales que constituyen la corona del gabro estudiado y los minerales utilizados en el planteamiento de la reacción (1) permite valorar la validez e interés de esta reacción como modelo interpretativo del tipo de estructura en corona observado.

MATERIAL DE ESTUDIO Y METODOLOGÍA

En la figura 1 se presenta el croquis de una corona mineral tipo de las que se observan en una lámina delgada de un gabro procedente de una colección de rocas características de las formaciones metamórficas de Québec, Canadá.

Todas las coronas observadas tienen una forma

Departamento de Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid.

ligeramente elíptica con un diámetro máximo de 3-5 mm.

El olivino se encuentra siempre en el centro de la corona con serpentina en sus bordes y fisuras. El ortopiroxeno se presenta en formas prismáticas paralelas entre sí y perpendiculares al contacto con el olivino al que rodea completamente. En algunas coronas se observa que el centro lo ocupa el ortopiroxeno a expensas del olivino que falta.

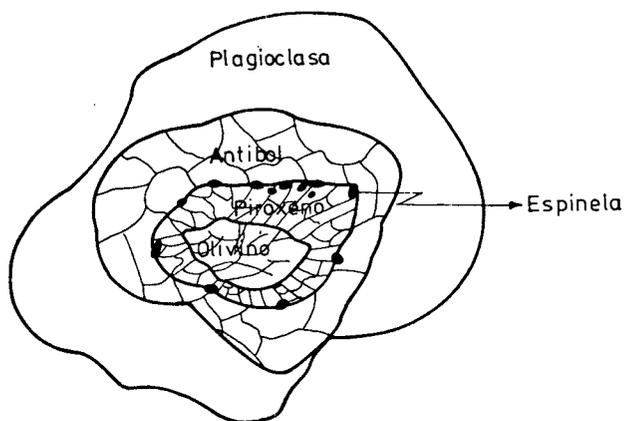


Fig. 1. — Croquis de la estructura en corona olivino-piroxeno-anfibol-espínela-plagioclasa.

Un anfibol horbléndico rodea al ortopiroxeno. Cristales subeuhédricos de espínela se presentan en el contacto del ortopiroxeno con el anfibol y también incluidos en el piroxeno. Finalmente una plagioclasa cálcica cierra la estructura en corona.

La tabla 1 presenta el análisis químico de estos minerales y fórmula molecular correspondiente. Se utilizó la microsonda electrónica A.R.L. con un voltaje de excitación de 15 KeV y un haz de electrones incidente de 2 μ de diámetro. Como patrón de referencia para el análisis cuantitativo de todos los ele-

TABLA 1.- ANÁLISIS QUÍMICO POR MICROSONDA ELECTRÓNICA

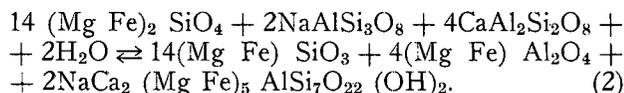
	Olivino	Piroxeno	Horblenda	Espínela	Plagioclasa
SiO ₂	41.6	51.4	44.0	—	53.0
MgO	38.8	27.7	13.7	15.0	—
FeO	19.7	15.9	9.4	23.2	—
MnO	0.1	0.1	0.1	0.1	—
Al ₂ O ₃	—	3.8	15.8	61.1	30.0
CaO	—	0.5	13.2	—	12.2
K ₂ O	—	Tr	1.1	—	0.1
Na ₂ O	—	—	0.6	—	4.3
NiO	0.2	0.1	0.1	0.5	—
H ₂ O	—	—	2.0	—	—
	100.4	99.5	100.0	99.9	99.6
	Nº de iones				
Si	1.05	1.90	6.16+1.84Al	—	9.10+0.9Al
Mg	1.46	1.49	2.85	4.19	—
Fe	0.41	0.47	1.10	3.64	—
Mn	0.004	0.002	0.008	0.02	—
Al	—	0.17	1.24	16.06	6.30
Ca	—	0.01	1.98	—	2.24
K	—	—	0.08	—	0.01
Na	—	—	0.07	—	1.42
Ni	0.005	0.002	—	0.04	—
OH	—	—	0.9	—	—
O	4	6	24	32	32

TABLA 1. — Análisis químico por microsonda electrónica de los minerales constituyentes de la corona.

mentos analizados se utilizó un cristal de Kaersutita. El método de correcciones utilizado es el descrito por COY-YLL (1972).

Cada determinación analítica de la tabla 1 representa el valor promedio obtenido a partir de 10 puntos distribuidos al azar entre otros tantos granos minerales.

El estudio termodinámico del tipo de corona descrito en la figura 1 se ha basado en la siguiente reacción:



Los cálculos termodinámicos correspondientes se han obtenido a partir de la ecuación:

$$(\Delta G)_T^P = H_T - T \Delta S_T + (P - 1) \Delta V \quad (3)$$

con

$$H_T = \Delta H_{298^\circ\text{K}} + \int_{298^\circ\text{K}}^T C_P dT, \quad \Delta S_T = \Delta S_{298^\circ\text{K}} + \int_{298^\circ\text{K}}^T \frac{C_P}{T} dT$$

Los datos de entalpías y entropías necesarios han sido tomados de KELLEY (1970) y ROBIE (1968).

Para la solución así como representación gráfica de la ecuación (3) se ha escrito en lenguaje APL el programa TERMOL, CALDERÓN (1974).

Dada la escasez de datos termodinámicos disponibles la aplicación de la ecuación (3) al cálculo de las funciones termodinámicas de la reacción (2) requiere que se acepten de principio las siguientes condiciones sobre el equilibrio de la reacción:

a) Independencia en cuanto al cociente Fe/Mg que pueda corresponder a los minerales olivino, ortopiroxeno y espínela. La validez de esta hipótesis ha sido considerada favorablemente por GREEN y HIBBERTON (1970) en el caso del olivino.

b) La transformación polimórfica piroxeno rómboico a piroxeno monoclinico SMITH (1969) no altera sensiblemente el valor de las funciones termodinámicas calculadas.

c) No influye la utilización de los datos correspondientes a una tremolita en vez de los de una horblenda. Esto parece razonable de admitir dadas las estrechas relaciones estructurales entre la serie tremolita-actinolita y la serie de las horblendas.

CONSIDERACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

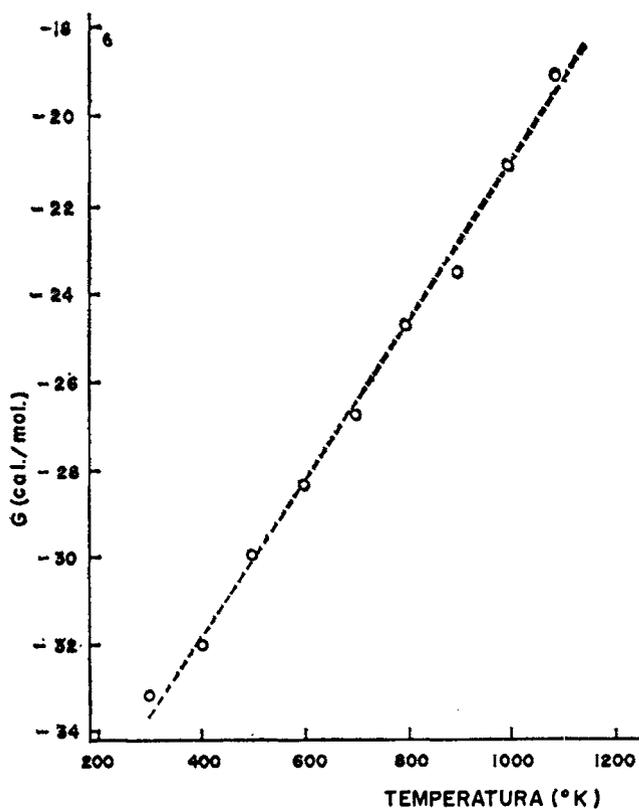
En la tabla 2 se indican los valores de energía libre ΔG , entalpía reaccional ΔH y entropía reaccional ΔS , correspondientes a la reacción (2) dentro de los rangos de temperatura y presión (298 °K-1.100 °K) y (74 Kbar-128 Kbar) respectivamente. Estos resultados se representan gráficamente en las figuras 2, 3 y 4.

Tabla. 2

T°K	P (atm)	G (cal/mol)	H (cal/mol)	S (cal/mol)
298	-128282.22	-332253.56	-363776	-105.78
400	-123853.05	-320782	-365710	-112.32
500	-116521.00	-301792	-384782	-165.98
600	-109987.41	-284870	-487134	-170.44
700	-103030.66	-266852	-388596	-173.92
800	-95858.45	-248276	-389636	-176.7
900	-91262.32	-236372	-389876	-170.56
1.000	-81370.42	-210752	-389452	-178.7
1.100	-74136.45	-192016	-388718	-170.82
1.200				
1.300				
1.400				
1.500				

TABLA 2. — Resultados obtenidos para las funciones ΔG , ΔH , ΔS , mediante el programa TERMOL.

Los valores negativos de ΔG indican que la reacción (2) es termodinámicamente posible dentro del rango de temperatura y presión indicados en la tabla 2 y figura 2. Nótese que las condiciones de presión y



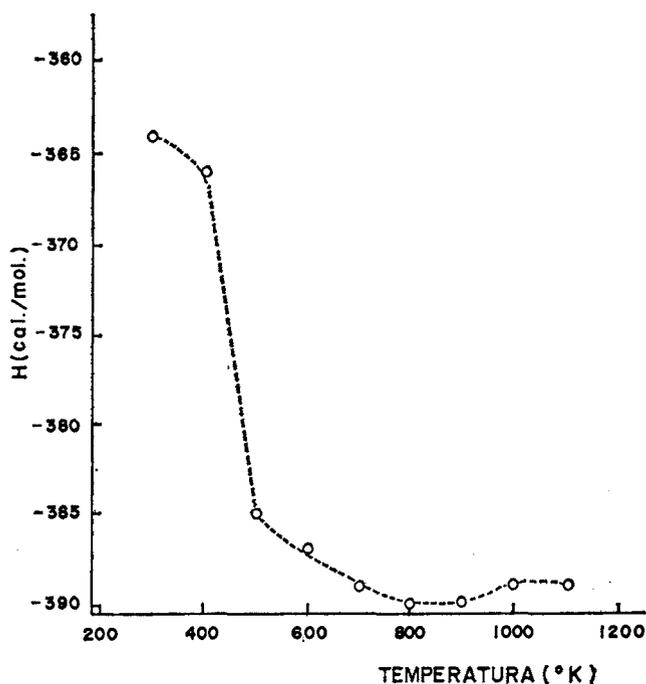
FACTOR DE ESCALA PARA ORDENADAS: 10^4

Fig. 2. — Variación de ΔG en función de la temperatura.

temperatura deben variar inversamente para que la reacción (2) tenga lugar.

Los valores de ΔH varían de forma discontinua con la temperatura (fig. 3). Desde un máximo a 400°K alcanzan un nivel mínimo a partir de 500°K.

Los valores de ΔS varían también de forma dis-



FACTOR DE ESCALA PARA ORDENADAS: 10^3

Fig. 3. — Variación de ΔH en función de la temperatura.

continua en función de la temperatura (fig. 4). Los valores máximos se alcanzan a una temperatura por debajo de 500°K pasando bruscamente a un nivel uniforme mínimo al aumentar la temperatura a 600°K.

La fuerte variación de los valores de ΔH y ΔS sugiere que la cinética de la reacción (2) transcurre a través de dos estados energéticos A y B perfectamente diferenciados. El estado A que se extiende en el rango de temperatura de 298°K-500°K y presión de equilibrio del orden de 128 Kb a 120 Kb correspondería a un estado de máxima entropía reaccional y, por consiguiente, debe considerarse como metaestable.

El estado B que se extiende por encima de 500°K y presión de equilibrio inferior a 120 Kb representa un estado más estable con entalpía y entropía de reacción mínimas.

Las condiciones de presión y temperatura del estado A no corresponden a ningún medio en el cual quepa esperar la evolución de un sistema petrogenético cuyo resultado sea la formación de un gabro. Por el contrario las condiciones del estado B coinciden con

las existentes en la región superior del manto (profundidad máxima 400 km) donde tiene lugar la transición gabro-eclogita GREEN y RINGWOOD (1967). Sin embargo, estas condiciones sólo deben considerarse como extremas en el caso de la formación de una estructura en corona de acuerdo con la reacción (2).

De acuerdo con los datos experimentales de BELL y ROSEBOOM (1969), HARIYA y KENNEDY (1968) y GREEN y RINGWOOD (1967) sobre la estabilidad de la plagioclasa en función de la presión es mucho más probable que la reacción (2) tenga lugar a una presión no superior a 40 Kb y temperatura no superior a 1.300°K. Esto implica que la reacción (2) no constituye un modelo suficientemente preciso para determinar el rango de presión en que tiene lugar la formación de una estructura en corona del tipo descrito. Aunque, por otra parte, el modelo indica claramente que la probabilidad de formarse esta estructura en corona tiende a disminuir con la temperatura (fig. 2).

El hecho de que en la misma lámina delgada se observen algunas coronas cuyo centro lo constituye el ortopiroxeno a expensas del olivino es una prueba de

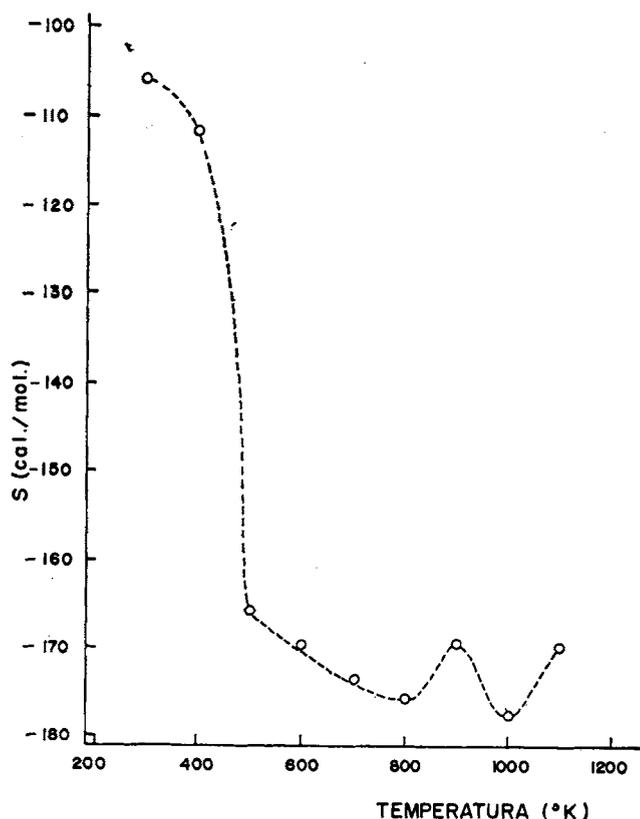


Fig. 4. — Variación de ΔS en función de la temperatura.

Recibido para su publicación: enero 1975.

que el equilibrio representado por la ecuación (2) no tiene mayor razón de ser que el de simplificar los cálculos termodinámicos.

El interés de los cálculos efectuados radica fundamentalmente en confirmar que la formación de una estructura en corona del tipo observado se puede explicar por un proceso reaccional entre olivino y plagioclasa lo cual resulta compatible con las condiciones de formación de una masa gabroica.

Aunque su representabilidad esté también afectada por variaciones de la composición de los minerales y presencia de catalizadores.

Este tipo de cálculo teórico es, en todo caso, necesario para orientar la investigación experimental del sistema olivino-plagioclasa.

BIBLIOGRAFÍA

- BELL, P. M. y ROSEBOOM, E. H. (1969): A Melting relationships of jadeite and albite to 45 kilobars. with comments on melting diagrams of binary systems at high pressures. *Min. Soc. Amer. Spec. Pap.* 2.
- CALDERÓN, T (1974): Estudio termodinámico de estructuras tipo "corona" en gabros. Tesina. U.A. Madrid.
- COY-YLL, R. (1972): Evaluation of accuracy and precision ranges in quantitative electron probe microanalysis. Proceedings of the Sixth International Conference on X-ray optics and microanalysis. University of Tokyo press.
- GREEN y HIBBERTON (1970): The instability plagioclase in peridotite at high pressures. *Lithos* 3, 209-221.
- GREEN, R. A. y RINGWOOD, A. E. (1967): An experimental investigation of the gabbro to eclogite transformation and its petrological applications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 767.
- HARIYA, Y. y KENNEDY, G. C. (1968): Equilibrium study of anorthite under high pressure and high temperature. *Amer. J. Sci.* 266.
- HERTZ, N. (1951): Petrology of the Baltimore gabbro. *Maryland Bull. Geol. Soc. Amer.* 62.
- HUANG, W. T. y MERRIT, C. L. (1954): Petrography of the troctolite of the Wichita Mountains. *Oklahoma Am. Min.* 39.
- KELLEY, K. K. (1970): Contributions to the data on the theoretical metallurgy. Bulletin 584. Bureau of Mines. United States Government Printing Office Washington.
- ROBIE, R. A. y WALDBAUM, D. R. (1968): Thermodynamics properties of minerals and related substances at 298,15°K (25 °C) and one atmosphere (1.013 bars) pressure and higher temperatures. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1259.
- ROBINS, B. y GARDNER, P. (1974): The olivine-plagioclase reaction Geological evidence from the Seiland Petrographic province Northern Norway Contr. *Min. and Petrology*, 44.2.
- SHAND, S. J. (1945): Coronas and coronitas. *Bull. Geol. Soc. Amer.* 56.
- SMITH (1969): Crystal structure and stability of the $MgSiO_3$ polymorphs. Physical properties and phase relations of Mg, Fe pyroxenes. *Min. Soc. Amer. Spec. Pap.* 2, 3-29.
- WELL, D. F. y W. S. FYFE (1964): A discussion of the Korzhinskii and Thompson treatment of thermodynamic equilibrium in open systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 565-576.