

Cálculo de P y T : Geotermobarometría

texto presentado por
Antonio García Casco
(Segundo Ejercicio, Enero de 1995)

El tema que se desarrolla a continuación, **Cálculo de P y T: Geotermobarometría** corresponde al Tema 11 del programa propuesto para la asignatura **Petrogénesis Metamórfica 1. Aproximación Termodinámica**, correspondiente al Segundo Ciclo de la licenciatura de Geología. Este tema se incluye en la tercera parte del programa, una vez que el alumno tiene conocimientos de Termodinámica (Parte I del programa) y sobre el metamorfismo progresivo de rocas de composición común (Parte II). La estructura del tema consta de tres partes:

1. Fundamentos Termodinámicos. En este apartado se recuerdan las ecuaciones termodinámicas fundamentales que describen el equilibrio heterogéneo y que son utilizadas para los cálculos termobarométricos. El punto fundamental sobre el que se incide es la aplicabilidad del principio de estabilidad de Gibbs, del que emanan estas ecuaciones. Las deducciones matemáticas se tratan en la primera parte del programa de **Petrogénesis Metamórfica 1. Aproximación Termodinámica** (Tema 5), aunque se presentan en las líneas que siguen con el fin de dar entidad a este texto.

2. Bases conceptuales de la geotermobarometría. En esta parte se detallan las bases conceptuales y los criterios sobre los que se fundamenta la utilización de calibrados de equilibrios heterogéneos con fines termométricos y barométricos, y se exponen los equilibrios más utilizados. En esencia, esto supone analizar el espacio P-T-K_{eq} de *equilibrios de intercambio* y *equilibrios de transferencia neta*, lo cual permite identificar las

propiedades termodinámicas que hacen de estos equilibrios heterogéneos “*buenos termómetros*” o “*buenos barómetros*”. El análisis de los equilibrios de tipo solvus (incluyendo solvus s.s. y laguna composicional), que no es sino una particularidad del análisis general de los equilibrios de intercambio, se presenta en la primera parte del programa de **Petrogénesis Metamórfica 1. Aproximación Termodinámica** (Temas 3 y 5) por lo que no se incide en ello.

3. Aplicaciones y limitaciones de la geotermobarometría. Se aborda el problema práctico de la estimación P-T en rocas metamórficas. Con la ayuda de dos ejemplos bien estudiados, el equilibrio de intercambio Fe-Mg entre biotita y granate (termómetro GARB) y el equilibrio de transferencia neta entre los componentes de fase cuarzo, silicato de Al, anortita y grosularia (barómetro GASP), se analiza la significación y limitaciones de los calibrados experimentales y empíricos. Adicionalmente se evalúa el problema de la incertidumbre en los cálculos derivada de la propagación de errores, aunque este aspecto no es tratado en toda su complejidad. Dentro de todo este análisis se ofrece información sobre los distintos modelos de solución empleados en la literatura. Este aspecto, del que no se dan los fundamentos ya que son expuestos en la primera parte del programa de **Petrogénesis Metamórfica 1. Aproximación Termodinámica** (Tema 3) permite poner de manifiesto una de los grandes limitaciones de la termobarometría convencional: la abundancia de calibrados/correcciones permite obtener soluciones P-T muy variadas para una misma roca. Se plantea así que la elección de un calibrado/corrección de entre todos los disponibles debe basarse en criterios independientes, esencialmente teóricos, lo cual supone una gran responsabilidad para el petrólogo no especialista. Para eludir este problema, se propone como alternativa a la termobarometría convencional la termobarometría basada en el método del multiequilibrio. Este método permite obtener soluciones P-T únicas en una roca al resolverse, simultáneamente, un elevado número de equilibrios utilizando bases de datos termodinámicos internamente consistentes. Actualmente, el método presenta dos limitaciones, la perfección de los datos termodinámicos y modelos de solución utilizados y el tratamiento estadístico del problema (i.e., correlaciones y transmisión de errores). Finalmente, se plantea la posibilidad de extraer información sobre trayectorias P-T con los métodos presentados, utilizando fases zonadas e inclusiones en porfidoblastos.

Cálculo de P y T: Geotermobarometría

INTRODUCCION

El objetivo del estudio de las rocas metamórficas es conocer su origen y evolución. Este conocimiento constituye uno de los pilares fundamentales para comprender la historia térmica de secciones de la corteza y del manto superior no accesibles a la observación directa, y por ende, para la ulterior comprensión de los procesos geodinámicos que generan los cinturones orogénicos. En este contexto, la extracción de información concerniente a la presión (P) y temperatura (T) sufridas por las rocas metamórficas es de importancia fundamental en los estudios metamórficos.

Determinar las condiciones P-T sufridas por las rocas es el campo de lo que se ha dado en llamar **Geotermobarometría** (o simplemente termobarometría). Las técnicas termobarométricas utilizadas en Petrología Ígnea y Metamórfica se basan en los principios de la Termodinámica del equilibrio¹. Estos principios son perfectamente generales y aplicables a rocas naturales. El método más simple y general es aquel que persigue la obtención de una **solución de P o de T** a partir de una función de estas variables, previo conocimiento de la variable independiente, esto es, de T o de P respectivamente, y de la constante de equilibrio (K_{eq}), que es función de las composiciones de las fases implicadas (y, generalmente, de P y T también, si las fases son soluciones no ideales). Una extensión de este método consiste en la obtención de una **solución simultánea P-T**. La manera más sencilla de obtener esta solución simultánea es resolver dos funciones de estas variables. En este caso la solución es la intersección de dos equilibrios en el espacio P-T, generalmente con pendientes dP/dT contrastadas. Una solución simultánea puede obtenerse también utilizando

¹Existen técnicas termométricas aplicables en otros campos de las Ciencias Geológicas, como Geología Estructural (e.g., evaluación de las deformaciones internas de fases minerales) o Petrología Sedimentaria (e.g., color en conodontos).

un número de equilibrios mayor de dos. Este método, denominado del **multiequilibrio**, implica solucionar todas las intersecciones generadas entre cada par de equilibrios, y ponderar los resultados con métodos estadísticos.

La suposición básica para conceder significación geológica a la presión, temperatura o solución simultánea P-T calculadas, es que representan puntos de la trayectoria P-T-tiempo de la roca. Existe un elevado número de complicaciones que limitan fuertemente la interpretación geológica de los resultados termobarométricos, y en no pocos casos, los resultados absolutos obtenidos en rocas naturales pueden carecer de significado geológico alguno. Estas complicaciones emergen de 4 fuentes principales de error:

- **Errores en los datos termodinámicos**, principalmente las entalpías de los términos extremos implicados en los equilibrios termobarométricos, que se obtienen experimentalmente (más fiables) o empíricamente (más imprecisos).
- **Imprecisiones en la determinación de la composición mineral** (errores analíticos) **y en las fórmulas estructurales**, obtenidas según esquemas de normalización simples que generan errores sistemáticos (e.g., estimación de Fe^{3+} , partición $\text{Fe}^{2+}\text{-Mg}$ entre posiciones M1 y M2, etc.).
- **Desconocimiento del comportamiento termodinámico de las soluciones sólidas** (modelos de solución), que con seguridad, es la fuente de incertidumbre más importante (no es raro que distintos modelos de solución aplicados resulten en soluciones termobarométricas dispares).
- **Suposición del equilibrio** (total o local) entre las fases **y no consideración de los efectos cinéticos**, particularmente en rocas que han sufrido historias P-T complejas. No debe olvidarse que la Termodinámica da información sobre la dirección en que los procesos deben ocurrir y sobre las condiciones bajo las cuales deben cesar, pero es la Cinética de los procesos reaccionales la que controla realmente los resultados. Así, la situación general más probable es que distintas reacciones presenten condiciones de bloqueo P-T diferentes, por lo que una solución simultánea carece en estos casos de significado geológico alguno.

A pesar de estas limitaciones, la situación actual permite ser optimista en cuanto a la utilidad de los cálculos termobarométricos en particular, y termodinámicos en general, en Petrología: cada vez se conocen mejor las estructuras y propiedades termodinámicas de las fases de interés, los efectos cinéticos comienzan a ser predecibles de forma cuantitativa, y los estudios de detalle basados en una aplicación crítica de la termobarometría

constituyen continuos exámenes de prueba para las distintas calibraciones y para la suposición de equilibrio en las asociaciones minerales. No cabe duda que el futuro de la termobarometría está en la aplicación integrada de los principios de la Termodinámica del equilibrio y la Teoría Cinética.

FUNDAMENTOS TERMODINAMICOS

LA CONDICIÓN DE EQUILIBRIO HETEROGRÉNEO

El principio físico-químico que subyace a los cálculos termobarométricos, y a todos los cálculos basados en la termodinámica del equilibrio, es el **principio de estabilidad de Gibbs**. Este criterio establece que un sistema está en equilibrio estable cuando su energía libre de Gibbs (G) está minimizada², esto es, G no puede variar y $dG=0$.

Del criterio de estabilidad de Gibbs y de la definición de las energías interna (U) y libre de Gibbs de un sistema:

$$U_{sis} = T \cdot S - P \cdot V + \sum (\mu_i \cdot n_i) \quad (1)$$

$$G_{sis} = U - T \cdot S + P \cdot V = \sum (\mu_i \cdot n_i) \equiv \text{Mínimo} \quad (2)$$

donde μ_i y n_i son los potenciales químicos y moles, respectivamente, de los i componentes del sistema, resulta:

$$dU_{sis} = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum (\mu_i \cdot dn_i) \quad (3)$$

$$0 = S \cdot dT - V \cdot dP + \sum (n_i \cdot d\mu_i) \quad (\text{ec. de Gibbs-Duhem, 4})$$

$$dG_{sis} = d(U - T \cdot S + P \cdot V) = -S \cdot dT + V \cdot dP + \sum (\mu_i \cdot dn_i) = 0. \quad (5)$$

²Las relaciones derivadas de la consideración de equilibrio son aplicables tanto a sistemas homogéneos como heterogéneos, aunque en estas notas consideramos exclusivamente los últimos.

El principio de estabilidad de Gibbs implica que los posibles procesos que tengan lugar en el sistema deben ser isotermos e isobáricos, por lo que:

$$dG_{sis} = \sum(\mu_i \cdot dn_i) = 0. \quad (6)$$

Dada la naturaleza extensiva de G, la energía libre de un sistema heterogéneo es la suma de las energías libres de las fases constitutivas del sistema:

$$G_{sis} = \sum(\mu_i \cdot n_i) = \sum G^j, \quad (7)$$

donde G^j representa la energía libre de cada fase j, que se define como:

$$G^j = \sum(\mu_k \cdot n_k)^j, \quad (8)$$

donde μ_k y n_k son los potenciales químicos y moles, respectivamente, de los k componentes de la fase j. En consecuencia la condición de equilibrio heterogéneo puede reescribirse como:

$$G_{sis} = \sum(\mu_i \cdot n_i) = \sum G^j = \sum(\mu_k \cdot n_k)^j \equiv Mínimo \quad (9)$$

$$dG_{sis} = \sum(\mu_i \cdot dn_i) = \sum dG^j = \sum(\mu_k \cdot dn_k)^j = 0. \quad (10)$$

La expresión de G_{sis} y dG_{sis} en función de los potenciales químicos y moles de componentes de fase (μ_k^j y n_k^j) en lugar de componentes del sistema es conveniente en nuestro caso ya que estamos interesados en la evaluación de la condición de equilibrio en un sistema que sufre procesos de reacción isotermos e isobáricos entre fases. Estas reacciones se escriben entre especies químicas puras cuya estequiometría y estructura corresponden a las de las fases en las que se encuentran diluidas (i.e., componentes de fase), y cuyas propiedades termodinámicas (i.e., los estados estándar), necesarias para evaluar la condición de equilibrio, pueden obtenerse con fiabilidad.

Supongamos una reacción entre un determinado conjunto de componentes de fase A, B, C y D, que se encuentran diluidos en las fases α , β , γ , y δ , respectivamente, en un sistema cualquiera. Podemos escribir la reacción como:

$$\nu_a A^\alpha + \nu_b B^\beta = \nu_c C^\gamma + \nu_d D^\delta \quad (11)$$

$$0 = \nu_c C^\gamma + \nu_d D^\delta - \nu_a A^\alpha - \nu_b B^\beta \quad (12)$$

En estas ecuaciones, ν_a, \dots corresponden a los coeficientes estequiométricos de los componentes de fases A, ... diluidos en las fases α, \dots . Aplicando la condición de equilibrio (10) al sistema en cuestión, que sufre un proceso de reacción isotermo e isobárico, obtenemos:

$$dG_{sis} = (\mu_A \cdot dn_A)^\alpha + (\mu_B \cdot dn_B)^\beta + (\mu_C \cdot dn_C)^\gamma + (\mu_D \cdot dn_D)^\delta = 0 \quad (13)$$

La estequiometría de la reacción (11) requiere que por cada ν_a moles del componente de fase A que se consumen deben consumirse exactamente ν_b moles de B y producirse ν_c moles de C y ν_d moles de D. Esto implica que los cambios diferenciales en los moles de los componentes de fase (dn_A, \dots) no son independientes sino que guardan una relación de proporcionalidad, definida como:

$$dn_A^\alpha / -\nu_a = dn_B^\beta / -\nu_b = dn_C^\gamma / \nu_c = dn_D^\delta / \nu_d = d\xi \quad (14)$$

En esta relación la variable ξ describe el número de moles de reactantes y productos que han reaccionado, y se denomina progreso de la reacción. Expresando dn_A^α, \dots en función de $d\xi$ y sustituyendo en (13), se obtiene:

$$dG_{sis} = (-\nu_a \cdot \mu_A^\alpha - \nu_b \cdot \mu_B^\beta + \nu_c \cdot \mu_C^\gamma + \nu_d \cdot \mu_D^\delta) \cdot d\xi = 0 \quad (15)$$

En un sistema en equilibrio no pueden darse reacciones que produzcan cambios en la energía libre del sistema. Por lo tanto, el cambio en la energía libre del sistema respecto del cambio en la variable de progreso ξ debe ser 0. Matemáticamente esto se expresa diferenciando la ecuación (15):

$$\left(\frac{\partial G_{sis}}{\partial \xi} \right)_{T,P} = -\nu_a \cdot \mu_A^\alpha - \nu_b \cdot \mu_B^\beta + \nu_c \cdot \mu_C^\gamma + \nu_d \cdot \mu_D^\delta = 0 \quad (16)$$

Esto es, la condición de equilibrio de un sistema necesita que la relación anterior (16) entre los potenciales químicos de los componentes de fase A, ...

sea válida. Puede apreciarse que esta relación es idéntica a existente entre los componentes de fase que definen la relación de reacción estequiométrica (12). En la derivación anterior no se ha impuesto ninguna restricción a la formulación de la reacción, por lo que la reacción (12) y la condición de equilibrio (16) pueden formularse de forma general:

Para cualquier reacción química balanceada que pueda escribirse entre todos o parte de los componentes de fase de una asociación de fases en equilibrio como:

$$0 = \sum_{k=1}^m v_k^j M_k^j \quad (17)$$

existe una relación equivalente entre los potenciales químicos de los componentes de fase implicados en la reacción:

$$0 = \sum_{k=1}^m v_k^j \mu_k^j \equiv \Delta G_r(P, T, X) \quad (18)$$

donde v_k^j son los coeficientes estequiométricos (por convenio, positivos en el lado derecho y negativos en el lado izquierdo de la reacción) asociados a cada fórmula-gramo M_k^j de los $k=1..m$ componentes de las j fases implicadas en la reacción, μ_k^j son los potenciales químicos de esos componentes de fase, y $\Delta G_r(P, T, X)$ es el incremento de energía libre debido a la reacción (=0 por la condición de equilibrio), bajo condiciones P, T y composiciones de las fases (X) determinadas.

La formulación general del equilibrio heterogéneo (18) es una de las ecuaciones de la Termodinámica con mayor utilidad en el estudio de los sistemas heterogéneos de interés geológico. De hecho, la termobarometría se fundamenta totalmente en esta ecuación.

ECUACIÓN TERMOBAROMÉTRICA FUNDAMENTAL

La aplicación práctica de la ecuación (18) necesita de formulaciones explícitas para los potenciales químicos de los componentes de fase implicados en las reacciones balanceadas. El potencial químico de un componente k en una fase α puede expresarse como una función de P, T y de la composición (X) de la fase como:

$$\mu_k^\alpha = \mu_k^o + R \cdot T \cdot \ln a_k^\alpha \quad (19)$$

donde R es la constante de los gases perfectos y T es la temperatura absoluta. La ecuación (19) representa una expansión de la función μ_k^α en dos funciones.

- La primera de ellas, μ_k^o , representa la energía libre molar total de la fase en el caso límite en que ésta esté constituida exclusivamente por el componente k (i.e., $X_k^\alpha=1$ o $n_{j\neq k}^\alpha = 0$), de manera que $\mu_k^\alpha(X_k=1)=\mu_k^o=G_k^o$. Esta función es dependiente de P y T e *independiente de la composición*, y define el estado estándar para la solución. Los estados estándar se eligen en función del problema a resolver. Por ejemplo, el estado estándar generalmente utilizado para las fases sólidas es el definido por las propiedades del componente k en estado puro, isoestructural con α a P y T de interés, mientras que para los fluidos es el definido por las propiedades del componente k en estado puro a 1 bar y T de interés.
- La segunda función del lado derecho de la ecuación (19) define la actividad del componente k en la fase, a_k^α . Esta es una función de P , T y la composición de la fase, y puede definirse como la función que permite describir las variaciones del potencial químico cuando la composición de la solución sólida se desplaza del término extremo k . De la igualdad (19), es aparente que la *función de actividad depende del estado estándar elegido*:

$$a_k^\alpha = \exp\left(\frac{\mu_k^\alpha - \mu_k^o}{R \cdot T}\right). \quad (20)$$

El estado estándar para los sólidos, $\mu_k^o(P,T)$, será el considerado en las ecuaciones que siguen. Las funciones de actividad (o relaciones actividad-composición, $a-X$) suelen expresarse como el producto de un término dependiente exclusivamente de la composición (i.e., la fracción molar X_k^α) y otro término dependiente de P , T y X denominado coeficiente de actividad, γ_k^α , de manera que:

$$a_k^\alpha = X_k^\alpha \cdot \gamma_k^\alpha. \quad (21)$$

Sustituyendo la ecuación (19) en la ecuación general del equilibrio heterogéneo (18) obtenemos:

$$\Delta G_r(P, T, X) = 0 = \sum_{k=1}^m v_k^j \mu_k^j = \sum_{k=1}^m v_k^j \mu_k^o + \sum_{k=1}^m v_k^j RT \ln a_k^j = \sum_{k=1}^m v_k^j \mu_k^o + RT \ln \prod_{k=1}^m (a_k^j)^{v_k^j} \quad (22)$$

o de manera más compacta:

$$\Delta G_r(P, T, X) = 0 = \Delta \mu_r^o(P, T) + R \cdot T \cdot \ln K_{eq}(P, T, X) \quad (23)$$

donde $\Delta \mu_r^o(P, T)$ es el cambio de energía libre molar asociada a la reacción entre las fases puras a P y T de interés (i.e., condiciones del estado estándar seleccionado):

$$\Delta \mu_r^o(P, T) \equiv \Delta G_r^o(P, T) \quad (24)$$

y $K_{eq}(P, T, X)$ es la constante de equilibrio:

$$K_{eq} = \prod_{k=1}^m (a_k^j)^{v_k^j} = \prod_{k=1}^m (x_k^j)^{v_k^j} \cdot \prod_{k=1}^m (\gamma_k^j)^{v_k^j} \quad (25)$$

La relación definida por la ecuación (23) es la base de los cálculos termobarométricos (y otros muchos cálculos termodinámicos), puesto que esta relación indica que *existe un valor de K_{eq} que satisface la ecuación para cada condición P-T determinada*. Dicho de otro modo, el uso de equilibrios con fines termobarométricos implica resolver la ecuación (23) para P o T conociendo las composiciones de las fases sólidas analizables en una roca.

Para poder solucionar la ecuación (23) conocida K_{eq} debe poder evaluarse el incremento de energía libre de reacción entre las fases puras a P y T de interés. Esto se realiza expresando $\Delta G_r^o(P, T)$ en términos de otras funciones de estado. Puesto que para cualquier fase pura compuesta por el componente de fase k:

$$G_k^o(P, T) = G_k^o(1, T) + \int_1^P V_k^o(P, T) dP, \quad (26)$$

donde $G_k^o(1, T)$ es la energía libre de la fase pura a 1 bar y T de interés y $V_k^o(P, T)$ es el volumen de la fase pura a P y T de interés, la ecuación (23)

puede reescribirse (reordenando las funciones para las especies presentes en la fase fluida):

$$\Delta G_r(P, T, X) = 0 = \Delta G_r^o(1, T) + \int_1^P \Delta V_s^o(P, T) dP + \int_1^P \Delta V_f^o(P, T) dP + RT \ln K_s + RT \ln \prod_f a_f^{v_f} \quad (27)$$

donde los subíndices s y f se refieren a componentes de fases sólidas y fluida, respectivamente.

La integral de la función de volumen para las fases sólidas puede evaluarse considerando el volumen de las fases puras a 1 bar y 298.15 K ($V_s^o(1,298)$) y los factores de expansión térmica isobárica (α) y compresibilidad isotérmica (β) según la ecuación:

$$\int_1^P V_s^o(P, T) dP \approx PV_s^o(1,298) \left(1 + \alpha_s(T - 298) - \beta_s \left(\frac{P}{2} \right) \right) \quad (28)$$

(e.g., Powell, 1978; Holland y Powell, 1990), o mediante funciones polinómicas empíricas que expresan el volumen de las fases en función de P y T (e.g., Berman, 1988). Actualmente se dispone de estos datos para un gran número de fases puras de interés geológico, que pueden encontrarse en bases de datos termodinámicos (e.g., Helgeson et al., 1978; Robie et al., 1978; Berman, 1988; Holland y Powell, 1990).

La integral de volumen de los componentes puros de la fase fluida a P y T de interés se evalúa mediante la relación:

$$\int_1^P V_f^o(P, T) dP = RT \ln f_f^o \quad (29)$$

donde f_f^o es la fugacidad del componente puro f del fluido a P y T de interés, que puede evaluarse mediante funciones de estado específicas (e.g., de tipo Redlich-Kwong) o mediante expresiones polinómicas empíricas (e.g., Holland y Powell, 1985, 1990).

Por otra parte, la energía libre de las fases a 1 bar y T de interés puede expresarse en función de la entalpía y entropía según la ecuación:

$$G_k^o(1, T) = H_k^o(1, T) - T \cdot S_k^o(1, T) \quad (30)$$

donde $H_k^o(1,T)$ y $S_k^o(1,T)$ son las entalpía y entropía de la fase pura a 1 bar y T de interés, que se calculan mediante las expresiones:

$$H_k^o(1,T) = H_k^o(1,298) + \int_{298}^T C_{p_k} dT \quad (31)$$

$$S_k^o(1,T) = S_k^o(1,298) + \int_{298}^T \frac{C_{p_k}}{T} dT \quad (32)$$

donde $H_k^o(1,298)$, $S_k^o(1,298)$ son las entalpía y entropía de formación (*o aparentes de formación*) de la fase pura a 1 bar y 298.15 K, que pueden encontrarse en las bases de datos termodinámicos mencionadas más arriba, y C_{p_k} es la capacidad calorífica a presión constante, que se expresa como funciones polinómicas de T (e.g., del tipo Maier-Kelley) con un número de términos variable, por lo general no superior a 5. Los coeficientes de estas funciones también se pueden encontrar tabulados en las bases de datos termodinámicos existentes.

Sustituyendo (28)-(32) en la ecuación (27) queda finalmente la expresión:

$$\begin{aligned} \Delta G_r(P,T) = 0 = & \Delta H_r^o(1,298) - T\Delta S_r^o(1,298) + \int_{298}^T \Delta C_{p_r} dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_{p_r}}{T} dT + \\ & + P\Delta V_s^o(1,298) \left(1 + \Delta \alpha_s(T - 298) - \Delta \beta_s \left(\frac{P}{2} \right) \right) + \sum_f \nu_f RT \ln f_f^o + \\ & + RT \ln K_s + \sum_f \nu_f RT \ln a_f \end{aligned} \quad (33)$$

donde los subíndices s, f, y r aplican a las propiedades de componentes de las fases sólidas, de la fase fluidas, y de reacción, respectivamente.

La ecuación (33) puede resolverse para T o P a partir de una estimación de la constante de equilibrio conociendo los incrementos de las propiedades termodinámicas asociados a la reacción. A su vez, la constante de equilibrio es evaluable si se conocen las relaciones entre la actividad de los componentes y la composición de las fases, i.e., las relaciones a-X o modelos de actividad.

BASES CONCEPTUALES DE LA GEOTERMOBAROMETRIA

Existen muchos equilibrios que han sido calibrados con fines termobarométricos en los últimos 25 años. Muchos de ellos permiten obtener buenos resultados, siempre y cuando no se apliquen fuera de los límites P-T-X de la calibración. Obtener buenos resultados implica conocer las bases conceptuales de las calibraciones, para poder juzgar sus límites de aplicabilidad. Además, cualquier esfuerzo destinado a obtener estimaciones de P y T en rocas naturales debe así mismo considerar sus incertidumbres. De forma general, los criterios de selección de equilibrios con fines termométricos y barométricos se basan en las propiedades termodinámicas de los equilibrios y el grado de conocimiento de las variables implicadas en la ecuación (33).

IDENTIFICACIÓN DE ASOCIACIONES MINERALES EN EQUILIBRIO

La identificación del equilibrio en una asociación de fases es un aspecto de importancia fundamental que debe ser considerado previamente a cualquier intento de obtener soluciones termobarométricas. Es obvio que los resultados numéricos obtenidos en rocas donde no existe equilibrio entre todas o parte de las fases que la forman carecen de significado geológico alguno.

Los criterios que pueden utilizarse para juzgar el requisito fundamental de equilibrio son texturales, composicionales y teóricos. No consideraremos aquí estos criterios en detalle. Los requisitos más importantes que permiten concluir que una asociación de fases está *presumiblemente* en equilibrio son:

- Texturas de recristalización (e.g., agregados poligonales).
- Ausencia de texturas reaccionales (e.g., bordes de reacción), incluyendo ausencia de zonación en fases que se encuentren en contacto mutuo.
- Partición elemental sistemática entre fases que comparten componentes (discutida más adelante).
- No violación de la regla de las fases.

Existen muchos casos en que estos requisitos son cumplidos, y las aplicaciones termobarométricas tienen validez geológica. Sin embargo, existen casos en que estos requisitos no se cumplen y el equilibrio no puede asumirse. En estos casos no hay que empecinarse en obtener soluciones termobarométricas *a toda costa*. Hay que reconocer que las soluciones numéricas obtenidas en estas rocas pueden ser justificadas mediante los

conceptos de equilibrio local o parcial, particularmente si coinciden con evidencias o *intuiciones* geológicas, pero la incertidumbre es en todo caso elevada. Más adelante, volveremos a discutir estos aspectos utilizando ejemplos concretos.

CRITERIOS DE SELECCIÓN DE EQUILIBRIOS EN GEOTERMOBAROMETRÍA

NUMERO DE EQUILIBRIOS POTENCIALMENTE UTILIZABLES EN ASOCIACIONES DE FASES DETERMINADAS

Partiendo del requisito fundamental de equilibrio en una asociación de fases determinada, el número de equilibrios que potencialmente pueden utilizarse con fines termobarométricos es muy elevado. Esto resulta del hecho de que, en principio, la obtención de las condiciones de equilibramiento P-T-X de la roca se basa en la aplicación de la ecuación (33) para **cualquiera** de los equilibrios que puedan escribirse entre todos o parte de los componentes de fase de la asociación de fases. En un sistema con i componentes del sistema y k componentes de fase, el número de reacciones balanceadas posibles que pueden definirse viene dado por la fórmula combinatorial:

$$n^{\circ} \text{ de posibles equilibrios} = \frac{k!}{(i+1)! \cdot (k-(i+1))!} \quad (34)$$

Por ejemplo, en un sistema de sólo 8 componentes (e.g., KNaCaFMASH) formado por una asociación divariante de 8 fases (e.g., Qtz, Ms, H₂O, Grt, Bt, St, Pl, Als) descritas por 14 componentes de fase (e.g., qtz, ms, pa, H₂O, alm, prp, grs, ann, phl, Fe-st, Mg-st, ab, an, als), el número de equilibrios posibles y potencialmente utilizables es 2002 (aunque las degeneraciones del sistema hacen que el número real sea menor). De entre todos los equilibrios posibles, sólo $k-i$ son linealmente independientes (en el ejemplo utilizado, 14-8=6). Cualquier otra reacción del conjunto total puede ser generada por combinaciones del subconjunto linealmente independiente, aunque éste último no es único. Por tanto, una caracterización termobarométrica completa de una roca determinada debería incluir la evaluación de un subconjunto de equilibrios linealmente independiente. Sin embargo, la práctica habitual consiste en evaluar un número más limitado de equilibrios, generalmente 2 ó 3.

NATURALEZA DE LAS FASES IMPLICADAS EN LOS EQUILIBRIOS

Dado que nuestro interés es resolver la ecuación (33) para P (a T dada) o para T (a P dada) conociendo la constante de equilibrio para una reacción determinada, el primer criterio de selección de equilibrios termobarométricos para cualquier asociación de fases es el poder estimar lo más fiablemente posible la constante de equilibrio.

Consecuentemente, los equilibrios termobarométricos seleccionados deben ser aquellos en que no intervengan componentes de la fase fluida (e.g., H₂O, O₂,...) ya que la composición de esta fase no es obtenible, generalmente, por métodos analíticos directos. De hecho, todos los equilibrios termobarométricos son del tipo **sólido-sólido**, para los que K_{eq} se calcula directamente a partir de la composición de las fases sólidas analizada con métodos apropiados (e.g., microsonda). En este caso, los términos de fugacidad y actividad de los componentes en la fase fluida de la ecuación (33) son innecesarios.

Otros criterios discutidos más adelante justifican igualmente la exclusión de equilibrios sólido-fluido para fines termobarométricos. Debe notarse que los equilibrios sólido-fluido se utilizan para estimar la composición de la fase fluida en equilibrio con las fases sólidas durante el metamorfismo, previo conocimiento de P y T³.

DEPENDENCIA P-T DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

La constante de equilibrio es una función natural de T⁻¹, como puede apreciarse despejando lnK_{eq} en (23):

$$\boxed{\ln K_{eq}(P, T, X) = \frac{-\Delta G_r^o(P, T)}{R \cdot T}} \quad (35)$$

Aunque en esta ecuación no aparece explícitamente la dependencia de K_{eq} de la presión, esta dependencia queda clara de las ecuaciones (26) y (33). Por tanto, la ecuación (35) es la ecuación de una superficie en el espacio lnK_{eq}—1/T—P.

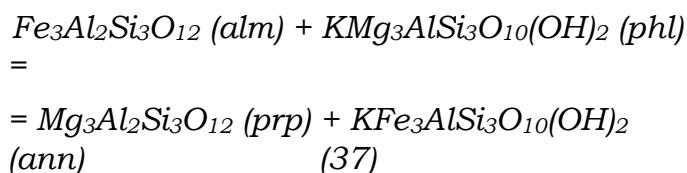
Para ejemplificar estas relaciones utilizaremos dos equilibrios termobarométricos aplicables en metapelitas, el equilibrio entre granate, cuarzo, distena y plagioclasa, representado por la reacción entre los

³Este aspecto se presenta en el Tema 13 del programa propuesto de Petrogénesis Metamórfica I. Acercamiento Termodinámico.

componentes de fase anortita (an), grosularia (grs), silicato de Al (als) y cuarzo (qtz), denominado comúnmente **barómetro GASP**:



y el equilibrio entre granate y biotita que puede expresarse mediante la reacción entre los componentes de fase almandino (alm), piropo (prp), annita (ann) y flogopita (phl), denominado **termómetro biotita-granate o GARB**:



La **Figura 1** ilustra las relaciones $\ln K_{eq} - 1/T - P$ para el barómetro GASP. La superficie representada en esta figura ha sido calculada solucionando la ecuación (33) para el equilibrio GASP con distena, utilizando los datos termodinámicos internamente consistentes de Holland y Powell (1990). Nótese que se incluyen tres superficies independientes de K que corresponden a los equilibrios Ky=And, Ky=Sill y And=Sill, y que la superficie correspondiente al equilibrio GASP presenta una parte estable (en el campo de distena) y una extensión metaestable (en los campos de andalucita y sillimanita). En la parte estable de esta superficie se han dibujado las líneas de iso- $\ln K_{eq}$, que a su vez han sido proyectadas sobre el plano $1/T$ (o T)-P. En la **Figura 1** sólo se ha representado la superficie correspondiente al equilibrio GASP con distena para facilitar su visualización, aunque una proyección completa sobre el plano P-T, incluyendo las secciones estables de las curvas iso- K_{eq} de los equilibrios con distena, sillimanita y andalucita, se presenta más adelante (**Figura 5**).

El método para obtener una solución barométrica se ilustra también en la **Figura 1**. Queda claro de esta figura que existe un valor único de K_{eq} para cada par de valores P-T, por lo que conocida K_{eq} y disponiéndose de una estimación independiente de T, obtenemos la solución barométrica. Relaciones similares pueden obtenerse para el termómetro GARB, que puede utilizarse para obtener una solución termométrica conociendo K_{eq} si se

dispone de una estimación independiente de P. La aplicación práctica de estos dos equilibrios en rocas determinadas se ilustra más adelante.

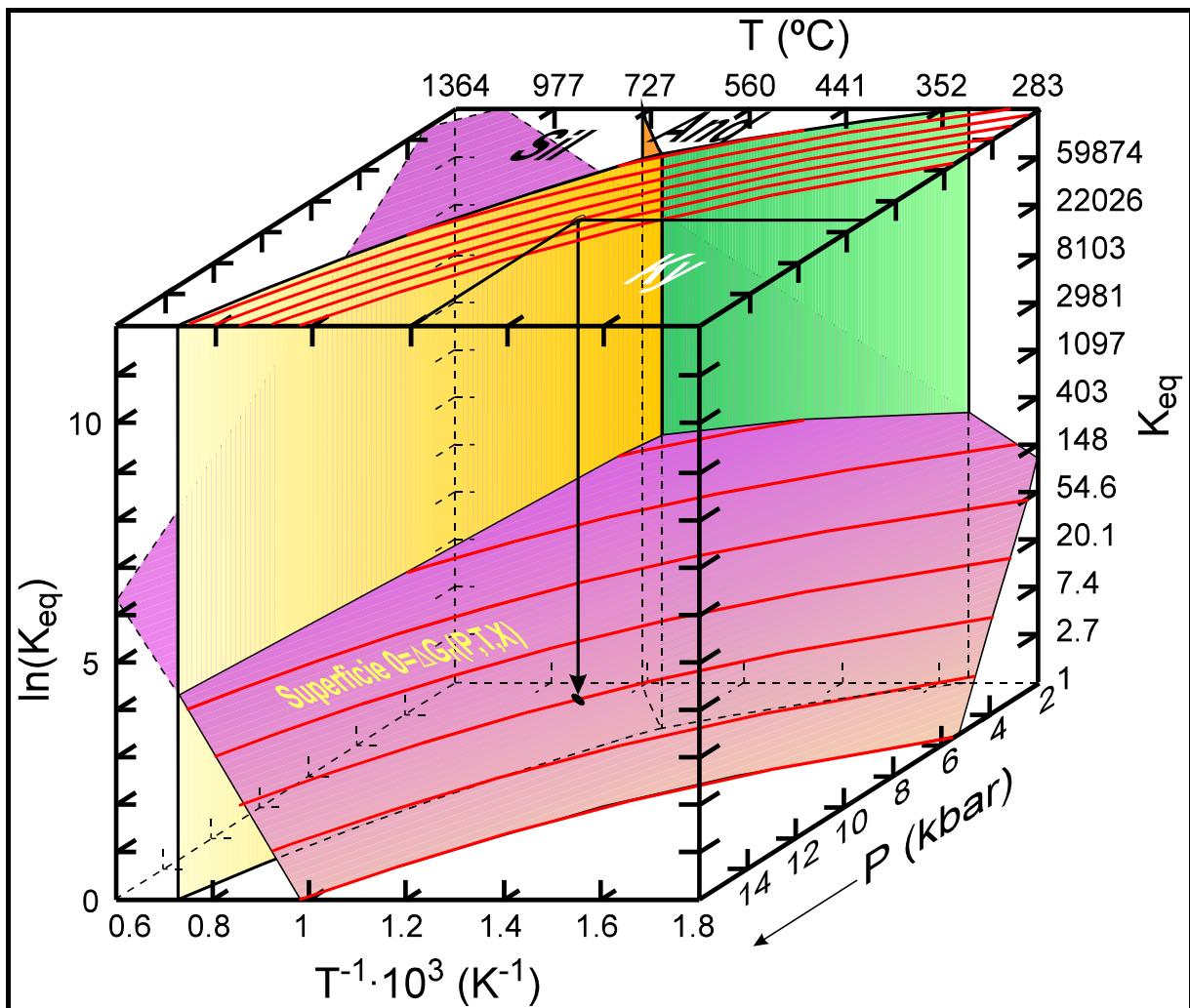


Figura 1. Superficie $\ln K_{eq} - 1/T - P$ para el equilibrio GASP con distena (ec. 36) calculada a partir de la ecuación (33) con los datos termodinámicos de Holland y Powell (1990). Se muestran además de las tres superficies que definen los equilibrios $K_y = \text{Sil}$, $K_y = \text{And}$ y $\text{And} = \text{Sil}$ (independientes de K_{eq}) que permiten definir la sección estable y la extensión metaestable del equilibrio GASP con distena. La extensión estable ha sido delineada con curvas de iso- $\ln K_{eq}$, que también se han proyectado en el plano $P-1/T$ (o $P-T$).

Dependencia de T de la Constante de Equilibrio: Secciones Isobáricas

La dependencia de K_{eq} respecto de T y P puede evaluarse a partir de la ecuación (35) diferenciando $\ln K_{eq}$ respecto de T a P constante, y de P a T

constante, respectivamente. Esto es equivalente evaluar las superficies $\ln K_{eq} - 1/T - P$ en secciones isobáricas e isotermas. Consideremos en primer lugar secciones isobáricas, que son indicativas de la adecuación del equilibrio a fines **termométricos** ya que describen la dependencia de K_{eq} respecto de T. Diferenciando (35) respecto de T, obtenemos:

$$\left(\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial \Delta G_r^o(P, T) / RT}{\partial T} \right)_P \quad (38)$$

que puede solucionarse sustituyendo

$$\Delta G_r^o(P, T) = \Delta H_r^o(P, T) - T \cdot \Delta S_r^o(P, T) \quad (30b)$$

(cf. eq. 30) en (38):

$$\left(\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial (\Delta H_r^o(P, T) - T \cdot \Delta S_r^o(P, T)) / RT}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_r^o(P, T)}{RT^2} \quad (39)$$

que es la ecuación de van't Hoff, y diferenciado (35) respecto de $1/T$:

$$\left(\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial (1/T)} \right)_P = - \frac{\Delta H_r^o(P, T)}{R} \quad (40)$$

Las ecuaciones (39) y (40) indican que, a P constante, $\ln K_{eq}$, y por lo tanto K_{eq} , es dependiente del incremento de entalpía de la reacción entre las fases puras. Esta dependencia se expresa matemáticamente mediante las pendientes de las rectas tangentes a la curva $\ln K_{eq} - 1/T$ a P constante, cuyos valores son $-\Delta H_r^o(P, T)/R$ (evaluados a P y T de interés), como se deduce de la ecuación (40) y de la sustitución de la ecuación (30b) en (35):

$$\ln K_{eq}(P, T, X) = \frac{-\Delta H_r^o(P, T)}{R \cdot T} + \frac{\Delta S_r^o(P, T)}{R} \quad (41)$$

que indica, además, que la intersección en el origen de las rectas tangentes es $\Delta S_r^o(P, T)/R$. Las relaciones anteriores pueden apreciarse en la **Figura 2**, donde se han proyectado las secciones isobáricas a 8 kbar correspondientes a los equilibrios GASP estables (con Ky y Sil) y GARB. Una primera observación que puede realizarse de esta figura es que las curvas $\ln K_{eq} - 1/T$

para estos equilibrios son prácticamente rectas. Una explicación para este comportamiento se dará más adelante.

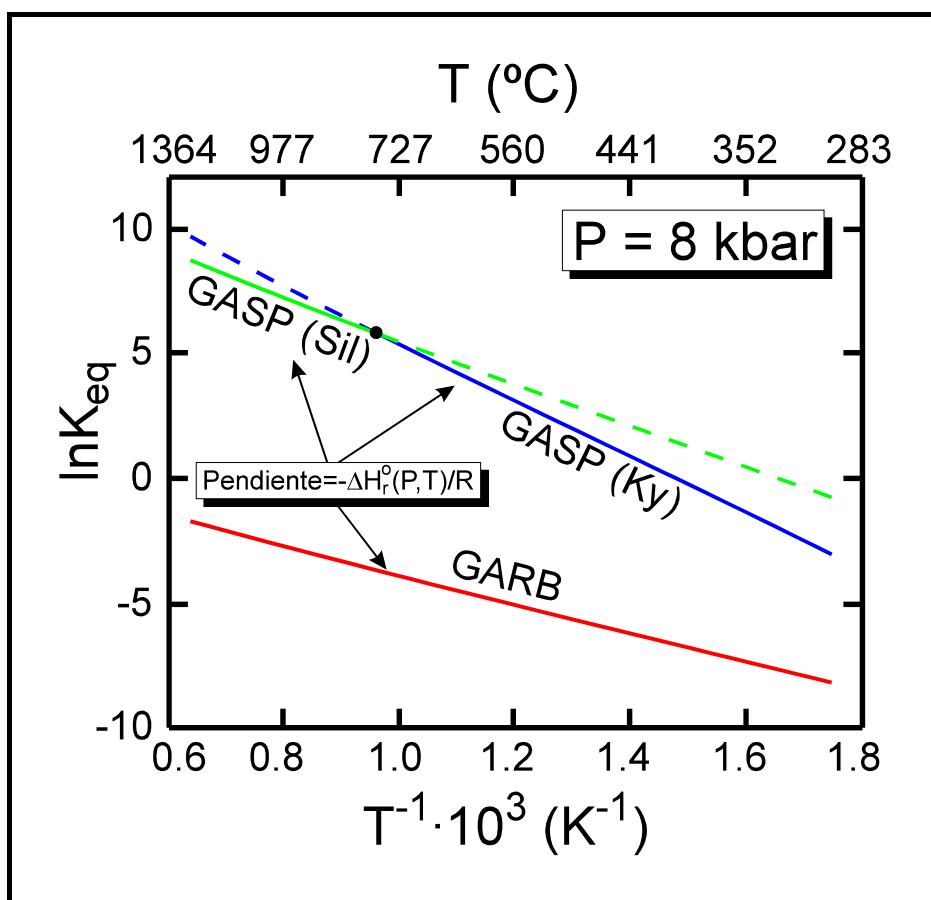


Figura 2. Sección isobárica (8 kbar) $\ln K_{eq} - 1/T$ para los equilibrios GASP estables (i.e., con distena y sillimanita; extensiones metaestables en línea discontinua) y GARB, con indicación de la pendiente a P y T dadas. Nótese que las curvas son prácticamente rectas.

De lo dicho anteriormente puede concluirse que los equilibrios utilizables con fines termométricos, esto es, aquellos en que K_{eq} presente una fuerte dependencia de T ,

deben presentar fuertes incrementos de entalpía de reacción entre los componentes puros.

Esto garantiza que las líneas de iso- K_{eq} (isopletas) de reacción en el espacio $P-T$ estarán fuertemente apretadas, lo cual es conveniente desde el punto de vista de la *minimización del error* en la estimación de T . Para

ilustrar este aspecto, consideremos dos equilibrios, r1 y r2, de forma que $\Delta H_{r1}^{\circ}(P,T) << \Delta H_{r2}^{\circ}(P,T)$. El error en la temperatura de equilibramiento inferida es significativamente menor para r2 que para r1 para un mismo error en los valores respectivos de K_{eq} ($K_{eq(r1)}$ y $K_{eq(r2)}$), como se ilustra en la **Figura 3**.

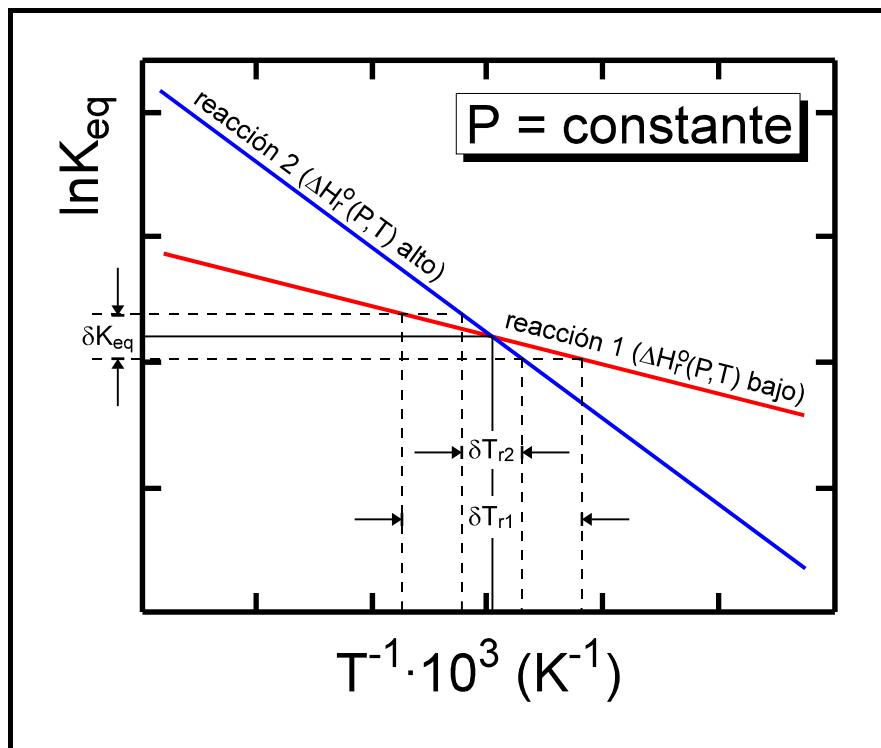


Figura 3. Sección isobárica $\ln K_{eq} - 1/T$ esquemática que ilustra el efecto del error en la determinación de K_{eq} (δK_{eq}) sobre los errores en las estimaciones de T (δT) a partir de dos reacciones, r1 y r2, con incrementos de entalpía bajo y alto, respectivamente.

De lo dicho anteriormente, la observación de la **Figura 2** parece llevarnos a una *contradicción*: las pendientes de las curvas GASP son mayores que las de la curva GARB, a pesar de que este último equilibrio se utiliza con fines termométricos y el anterior no. Esta contradicción es solo aparente, ya que las constantes de equilibrio y las propiedades termodinámicas de ambos equilibrios no son comparables. Así, el incremento de entalpía (y la pendiente) es función del número de moles de componentes implicados en la reacción. Si, por ejemplo, el equilibrio GARB se escribe con 2 moles de cada componente en lugar de 1, el incremento de entalpía se multiplica por dos, y la pendiente aumenta. Debe notarse que la constante de equilibrio también se ve modificada, ya que las actividades de los componentes deben elevarse a dos, por lo que la relación entre $\ln K_{eq}$ y $\Delta H_r^{\circ}(P,T)$ no se modifica. En consecuencia, para llegar a conclusiones al

respecto de la adecuación de equilibrios a fines termométricos, es necesario considerar equilibrios que efectivamente sean comparables. Por ejemplo, pueden compararse dos reacciones de intercambio siempre que el número de cationes intercambiados sea el mismo en ambos casos.

Dependencia de P de la Constante de Equilibrio: Secciones Isotermas

La evaluación de secciones isotermas es indicativa de la adecuación del equilibrio a fines **barométricos**, ya que describen la dependencia de K_{eq} respecto de P. Diferenciando (35) respecto de P:

$$\left(\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial \Delta G_r^o(P, T) / RT}{\partial P} \right)_T \quad (42)$$

que puede evaluarse considerando la relación (26), de manera que:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial P} \right)_T &= - \left(\frac{\partial \left(\Delta H_r^o(1, T) - T \cdot \Delta S_r^o(1, T) + \int_1^P \Delta V_r^o(P, T) dP \right) / RT}{\partial P} \right)_T \\ &= - \frac{\Delta V_r^o(P, T)}{RT} \end{aligned} \quad (43)$$

Esta ecuación indica que, a T constante, $\ln K_{eq}$, y por lo tanto K_{eq} , es dependiente del incremento de volumen de la reacción entre las fases puras⁴. Así, los equilibrios con fines barométricos, esto es, aquellos en que K_{eq} presente una fuerte dependencia de P,

deben presentar fuertes incrementos de volumen de reacción,

lo que garantiza que las isopletas de K_{eq} en el espacio P-T estarán fueramente apretadas. Al igual que para el caso discutido anteriormente al respecto de la dependencia de K_{eq} respecto de la temperatura, esto es conveniente desde el punto de vista de la *minimización del error* en la estimación de P. Puede demostrarse igualmente que las estimaciones de P

⁴Nótese que de la ecuación (43) no puede inferirse la pendiente de las rectas tangentes a la curva $\ln K_{eq}$ -P a T constante ya que no se expresa explícitamente la dependencia respecto de P.

inferidas de equilibrios con fuertes incrementos de volumen son menos sensibles a errores en la estimación de K_{eq} que aquellas inferidas de equilibrios con $\Delta V_r^o(P,T)$ pequeños.

Estas relaciones pueden apreciarse en la **Figura 4**, donde se han proyectado las secciones isotermas a 700 °C correspondientes a los equilibrios GASP estables (con Ky, Sil y And) y GARB. De nuevo, se observa que las curvas $\ln K_{eq}-P$ para estos equilibrios son prácticamente rectas, lo cual será explicado más adelante. Por otra parte, es claro que la dependencia del equilibrio GARB respecto de la presión es prácticamente nula, y cualquier error en la estimación de K_{eq} resultará en una incertidumbre muy elevada en la presión calculada, por lo que su utilización como barómetro debe descartarse. Por contra, los equilibrios GASP sí muestran esta dependencia, y pueden utilizarse para extraer información de presión. La incertidumbre en las presiones calculadas debida a errores en la estimación de K_{eq} es menor en el equilibrio GASP con distena y mayor en el equilibrio con andalucita, lo cual no es sino el resultado de que en el primer caso el incremento de volumen es mayor que en el segundo (la distena es más densa que la andalucita).

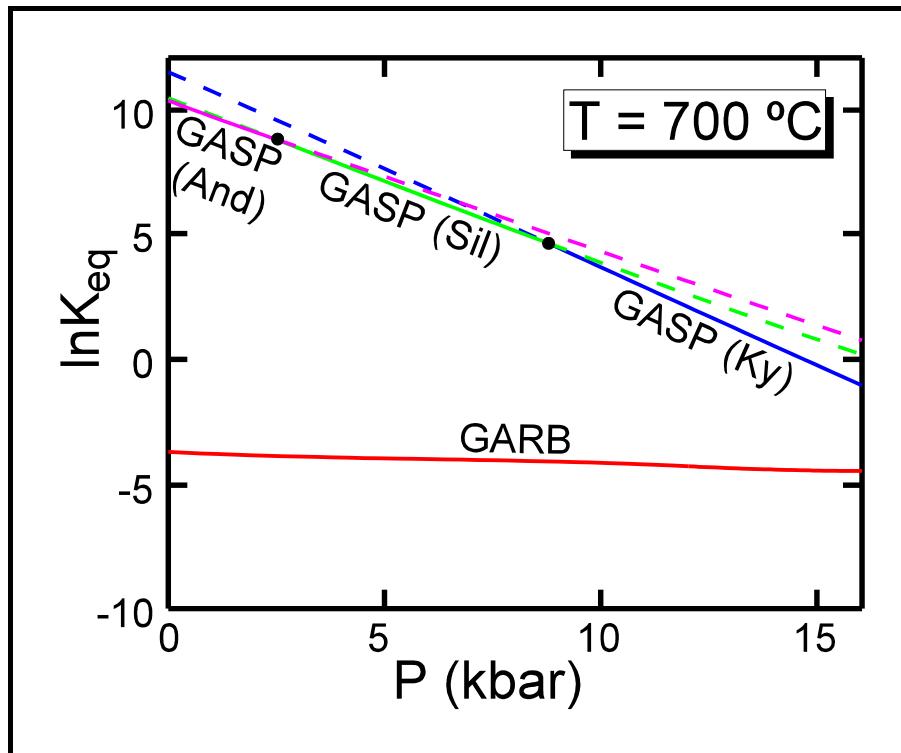


Figura 4. Sección isotérmica ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\ln K_{eq}\cdot P$ para los equilibrios GASP estables (i.e., con distena, sillimanita y andalucita; extensiones metaestables en línea discontinua) y GARB. Nótese que las curvas son prácticamente rectas.

Aunque los equilibrios GASP muestran una fuerte dependencia respecto de P , puede quedar la duda al respecto de la utilización de estos equilibrios como termómetros o como barómetros, dado que, como vimos anteriormente, también presentan dependencia respecto de la temperatura. Este problema se resuelve considerando *simultáneamente* los efectos de los incrementos de entalpía y de volumen de reacción, lo cual es posible evaluando secciones iso- K_{eq} .

Pendientes dP/dT : Secciones Iso- K_{eq}

Los criterios anteriores al respecto de la magnitud de los incrementos de entalpía y volumen de reacción que garanticen isopletas de K_{eq} fuertemente apretadas en el espacio $P-T$ pueden utilizarse para calificar los equilibrios como **buenos termómetros** o **buenos barómetros**. No obstante, como acabamos de comprobar, es necesario evaluar la importancia relativa de ambas magnitudes, al menos en casos como el de los equilibrios GASP, que muestran dependencias importantes respecto de T y P . La contribución relativa de estas magnitudes controla la pendiente dP/dT de los equilibrios en el espacio $P-T$ (secciones iso- K_{eq}), que viene determinada por la ecuación de Clapeyron. Esta ecuación se obtiene considerando la condición de equilibrio a P , T y X de interés:

$$d\Delta G_r(P,T,X) = 0 = -\Delta S_r(P,T,X)\cdot dT + \Delta V_r(P,T,X)\cdot dP \quad (44)$$

que resultan en:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\ln K_{eq}} = \frac{\Delta S_r(P,T,X)}{\Delta V_r(P,T,X)} = \frac{\Delta H_r(P,T,X)}{T \cdot \Delta V_r(P,T,X)} \quad (45)$$

La ecuación (45) indica que equilibrios con fuertes pendientes dP/dT deben presentar altos incrementos de entalpía y entropía de reacción y/o bajos incrementos de volumen de reacción, y los equilibrios con pendientes dP/dT bajas deben presentar las relaciones contrarias. Por tanto,

las estimaciones de T deben realizarse a partir de equilibrios heterogéneos con pendientes dP/dT altas (i.e.,

tendiente a ∞) para minimizar las incertidumbres debidas a errores en las estimaciones independientes de P,

y

las estimaciones de P deben realizarse a partir de equilibrios heterogéneos con pendientes dP/dT bajas (i.e., tendiente a 0) para minimizar las incertidumbres debidas a errores en las estimaciones independientes de T,

Estas relaciones se ejemplifican en la **Figura 5**, donde se han proyectado las secciones iso- K_{eq} correspondientes a los equilibrios GASP estables (con Ky, Sil y And) y GARB. Ahora sí es posible disponer de una información completa al respecto de las dependencias P-T- K_{eq} y de la adecuación de los distintos equilibrios a fines termométricos o barométricos, que, de acuerdo con lo observado previamente, pueden resumirse como sigue:

- las curvas en el espacio P-T para estos equilibrios son prácticamente rectas,
- la dependencia del equilibrio GARB respecto de T es fuerte y prácticamente nula respecto de P, por lo que debe utilizarse como termómetro,
- los equilibrios GASP muestran dependencia respecto de T y de P, aunque la última es más importante (i.e., es más importante el efecto del incremento de volumen que el del incremento de entalpía de reacción), por lo que su utilización debe ser como barómetro.
- para los equilibrios GASP, la incertidumbre en las presiones calculadas debida a errores en la estimación independiente de T es menor en a baja presión. Esto es debido al efecto combinado de las entalpías y volúmenes de reacción, e ilustra la necesidad de conocer la razón $\Delta H_r(P,T,X)/\Delta V_r(P,T,X)$ a la presión y temperatura de interés para calificar la adecuación de un equilibrio a fines termométricos o barométricos.

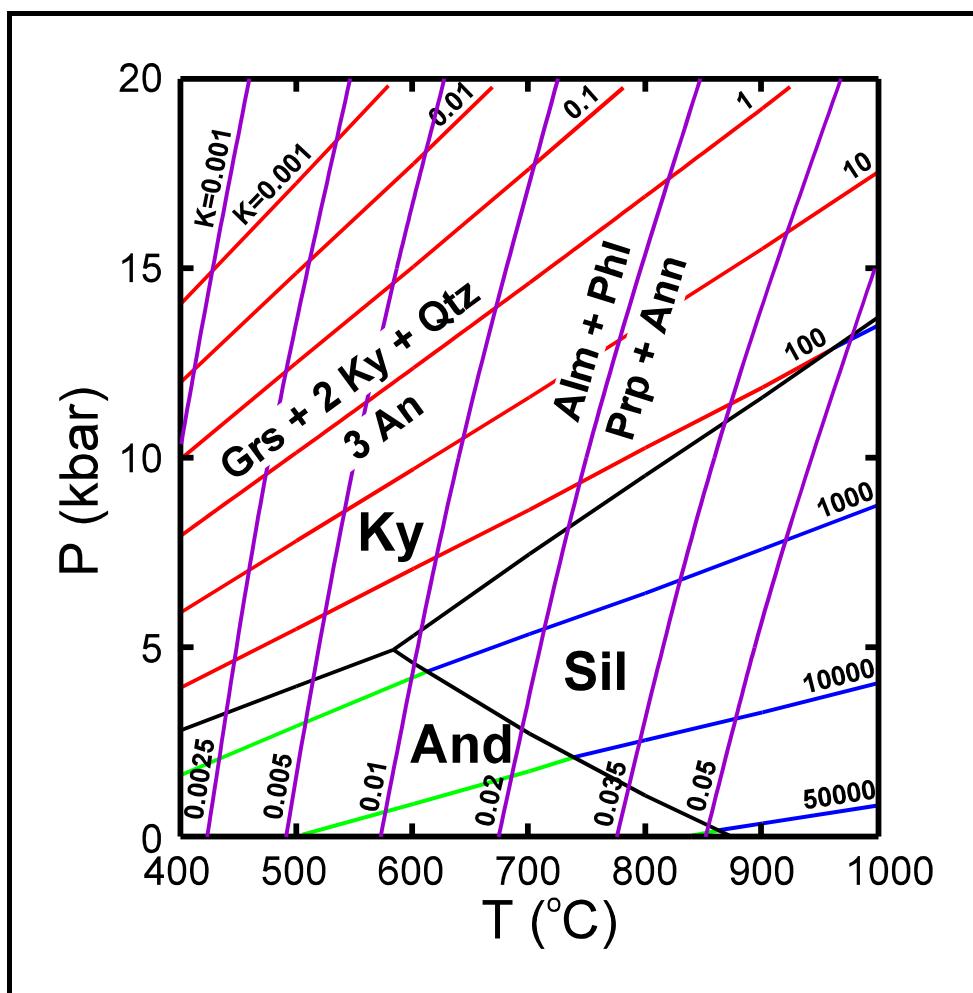


Figura 5. Proyección P-T de secciones isot-K_{eq} para los equilibrios GASP (con distena, sillimanita y andalucita) y GARB. Nótese que las curvas son prácticamente líneas.

GENERALIZACIÓN DE LOS RESULTADOS: TERMÓMETROS Y BARÓMETROS COMÚNMENTE UTILIZADOS

De las relaciones anteriores puede concluirse que los **buenos termómetros** deben presentar, *bajos incrementos de volumen de reacción* (idealmente, $\Delta V_r(P,T,X) = 0$) y *fuertes incrementos de entalpía de reacción*. Los **equilibrios de intercambio** entre componentes con volúmenes molares similares, como el equilibrio de intercambio Fe-Mg entre biotita y granate, son, por tanto, buenos termómetros. De hecho, la mayor parte de los equilibrios termométricos utilizados son de este tipo (**Tabla 1**). Debe notarse que los equilibrios más apropiados según este criterio son los termómetros de intercambio isotópico (e.g., partición $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ entre silicatos), ya que los

incrementos de volumen asociados a este tipo de equilibrios pueden considerarse nulos (y en consecuencia la pendiente dP/dT es infinita). No obstante, la aplicabilidad de estos equilibrios en rocas de grado medio y alto es problemática, ya que las temperaturas de bloqueo isotópico asociadas suelen ser muy inferiores a las temperaturas máximas alcanzadas por las rocas.

Tabla 1.- Termómetros de intercambio

Granate-Biotita	$Fe_3Al_2Si_3O_{12} + KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 = Mg_3Al_2Si_3O_{12} + KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	Thompson (1976b); Goldman y Albee (1977); Ferry y Spear (1978); Hodges y Spear (1982); Perchuk y Larent'eva (1983); Ganguly y Saxena (1984); Indares y Martignole (1985); Hoinkes (1986); Berman (1990); Williams y Grambling (1990); Bhattacharya et al. (1992).
Granate-Cordierita	$2Fe_3Al_2Si_3O_{12} + 3Mg_2Al_4Si_5O_{18} = 2Mg_3Al_2Si_3O_{12} + 3Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	Currie (1971); Hensen y Green (1973); Thompson (1976b); Holdaway y Lee (1977); Martignole y Sisi (1981); Perchuk y Larent'eva (1983); Bhattacharya et al. (1988).
Granate-Clinopiroxeno	$Fe_3Al_2Si_3O_{12} + 3CaMgSi_2O_6 = Mg_3Al_2Si_3O_{12} + 3CaFeSi_2O_6$	Råheim y Green (1974); Mori y Green (1978); Ellis y Green (1979); Saxena (1979); Ganguly (1979); Dahl (1980); Powell (1985); Krogh (1988); Pattison y Newton (1989); Ganguly y Bhattacharya (1987); Carswell y Harley (1990); Green y Adam (1991); Perkins y Vielzeuf (1992).
Granate-Ortopiroxeno	$Fe_3Al_2Si_3O_{12} + 3MgSiO_3 = Mg_3Al_2Si_3O_{12} + 3FeSiO_3$	Mori y Green (1978); Dahl (1979); Harley (1984a); Sen y Bhattacharya (1984); Lee y Ganguly (1986, 1987); Carswell y Harley (1990); Bhattacharya et al., (1991).
Granate-Olivino	$2Mg_3Al_2Si_3O_{12} + 3Fe_2SiO_4 = 2Fe_3Al_2Si_3O_{12} + 3Mg_2SiO_4$	Kawasaki (1977); O'Neil y Wood (1979, 1980); Carswell y Harley (1990).
Granate-Hornblenda	$4Mg_3Al_2Si_3O_{12} + 2NaCa_2Fe_4Al_3Si_6O_{22}(OH)_2 = 4Fe_3Al_2Si_3O_{12} + 2NaCa_2Mg_4Al_3Si_6O_{22}(OH)_2$	Graham y Powell (1984).
Granate-Clorita	$5Mg_3Al_2Si_3O_{12} + 3Fe_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 = 5Fe_3Al_2Si_3O_{12} + 3MgsAl_2Si_3O_{10}(OH)_8$	Dickenson y Hewitt (1986); Laird (1988); Grambling (1990).
Granate-Fengita	$Mg_3Al_2Si_3O_{12} + 3KFeAlSi_4O_{10}(OH)_2 = Fe_3Al_2Si_3O_{12} + 3KMgAlSi_4O_{10}(OH)_2$	Krogh y Råheim (1978); Green y Hellman (1982); Hynes y Forest (1988); Carswell y Harley (1990).
Ortopiroxeno-Clinopiroxeno	$MgSiO_3 + CaFeSi_2O_6 = FeSiO_3 + CaMgSi_2O_6$	Stephenson (1984); Docka et al. (1986).
Ortopiroxeno-Biotita	$3MgSiO_3 + KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 = 3Fe_2SiO_3 + KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	Fornarev y Kolnitov (1986); Sengupta et al. (1990).
Olivino-Espinela	$Mg_2SiO_4 + 2FeAl_2O_4 = Fe_2SiO_4 + 2MgAl_2O_4$	Engi (1983).
Cordierita-Espinela	$Mg_2Al_4Si_5O_{18} + 2FeAl_2O_4 = Fe_2Al_4Si_5O_{18} + 2MgAl_2O_4$	Vielzeuf (1983).
Olivino-Ortopiroxeno	$Mg_2SiO_4 + 2FeSiO_3 = Fe_2SiO_4 + 2MgSiO_3$	Docka et al. (1986); Carswell y Harley (1990).
Olivino-Clinopiroxeno	$Mg_2SiO_4 + 2CaFeSi_2O_6 = Fe_2SiO_4 + 2CaMgSi_2O_6$	Perkins y Vielzeuf (1992).
Granate-Ilmenita	$Fe_3Al_2Si_3O_{12} + 3MnTiO_3 =$	Pounceby et al. (1987a y b).

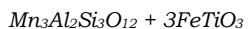


Tabla 1.- Termómetros de intercambio (continuación)		
Ortopiroxeno-Ilmenita	$MgTiO_3 + FeSiO_3 = FeTiO_3 + MgSiO_3$	Docka et al. (1986).
Clinopiroxeno-Ilmenita	$MgTiO_3 + CaFeSi_2O_6 = FeTiO_3 + CaMgSi_2O_6$	Docka et al. (1986).
Olivino-Ilmenita	$2MgTiO_3 + Fe_2SiO_4 = 2FeTiO_3 + Mg_2SiO_4$	Docka et al. (1986).
Magnetita-Ilmenita	$Fe_3O_4 + FeTiO_3 = Fe_2TiO_4 + Fe_2O_3$	Buddington y Lindsley (1964); Powell y Powell (1977a); Spencer y Lindsley (1981); Stormer (1983); Andersen (1988); Andersen y Lindsley (1988); Lindsley et al. (1990); Ghiorso y Sack (1991)
Biotita-Moscovita	$KMg_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2 + KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2 = K(Mg_2Al)(Al_2Si_2)O_{10}(OH)_2 + K(MgAl)Si_4O_{10}(OH)_2$	Hoisch (1989).
Plagioclasa-Moscovita	$KAlSi_3O_8 + NaAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2 = NaAlSi_3O_8 + KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$	Green y Ustdansky (1986).
Plagioclasa-Clinopiroxeno	$NaAlSi_3O_8 + CaAl_2SiO_6 = CaAl_2Si_2O_8 + NaAlSi_2O_6$	Anovitz (1991).
Plagioclasa-Anfibol	$NaCa_2Mg_5AlSi_7O_{22}(OH)_2 + NaAlSi_3O_8 = Na(NaCa)Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + CaAl_2Si_2O_8$ $NaCa_2Mg_5AlSi_7O_{22}(OH)_2 + 4SiO_2 = Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + NaAlSi_3O_8$ (reacción de transferencia neta)	Spear (1980); Blundy y Holland (1990); Holland y Blundy (1994).

Además de los equilibrios de intercambio entre dos fases con distintas estructuras, las **relaciones de solvus** en sistemas binarios y ternarios también se utilizan con fines termométricos. La descripción termodinámica de las relaciones de solvus se presenta en los Temas 3 y 5 del programa propuesto para Petrogénesis Metamórfica I. Acercamiento Termodinámico, por lo que no se considerará aquí en detalle. En esencia, el tipo de reacción y las relaciones termodinámicas son las mismas, aunque los componentes moleculares se mezclan en dos soluciones sólidas parciales coexistentes, que pueden presentar la misma estructura (i.e., *relaciones de solvus s.s.*) o estructuras distintas (i.e., *relaciones de laguna composicional*). Cuando las estructuras de las dos fases son idénticas (e.g., en feldespatos ternarios de alta temperatura), los estados estándar para las dos fases son los mismos, por lo que sólo existe una única superficie G-X con inflexiones y las ecuaciones se simplifican: partiendo de la condición de equilibrio entre dos fases, $\mu_i^\alpha(P,T,X)=\mu_i^\beta(P,T,X)$, se llega a $a_i^\alpha(P,T,X)=a_i^\beta(P,T,X)$ ya que $\mu_i^{\alpha,\alpha}(P,T)=\mu_i^{\alpha,\beta}(P,T)$. Esto no ocurre cuando las estructuras son distintas (e.g., laguna composicional entre orto y clinopiroxeno), en cuyo caso existe una superficie G-X, con o sin inflexiones, por cada fase. Los termómetros de tipo solvus y de tipo laguna composicional más importantes se enumeran en la **Tabla 2**.

Tabla 2.- Termómetros solvus y laguna composicional.

Dos piroxenos	Distribución de Ca y Mg entre orto y clinopiroxeno	Referencias abundantes. e.g., Wood y Banno (1973); Lindsley et al. (1981); Kretz (1982); Lindsley (1983); Davidson (1985); Davidson y Lindsley (1985). Finnerty y Boyd (1984) y Carswell y Gibb (1987) discuten gran parte de los calibrados
Calcita-Dolomita	Distribución de Ca y Mg entre calcita y dolomita	Goldsmith y Heard (1961); Goldsmith y Newton (1969); Gordon y Greenwood (1970); Walther y Helgeson (1980); Anovitz y Essene (1982, 1987); Powell et al. (1984).
Dos feldespatos binarios y ternarios	Distribución de Na y K (\pm Ca) entre feldespato alcalino y plagioclasa	Barth (1962); Saxena (1973); Stormer (1975); Whitney y Stormer (1977); Powell y Powell (1977b); Brown y Parsons (1981, 1985); Haselton et al. (1983); Ghiorso (1984); Green y Ustdansky (1986); Fuhrman y Lindsley (1988); Elkins y Grove (1990).
Moscovita-Paragonita	Distribución de Na y K entre moscovita y paragonita	Eugster et al. (1972); Chatterjee y Froese (1975); Chatterjee y Flux (1986a y b).

Por otro lado, los **buenos barómetros** deben presentar bajos incrementos de entalpía y entropía de reacción y fuertes incrementos de volumen de reacción. Los **equilibrios de transferencia neta sólido-sólido** (i.e., que no impliquen componentes de la fase fluida) suelen presentar bajos incrementos de entalpía y entropía de reacción. Desafortunadamente, la mayor parte de las reacciones sólido-sólido presentan también incrementos de volumen bajos debido a la naturaleza condensada de las fases, y por lo tanto son débilmente dependientes de P. No obstante, existen suficientes equilibrios que pueden ser utilizados con fines barométricos, como los equilibrios GASP, ya que presentan incrementos de volumen de reacción suficientes como para ser dependientes de P, aunque también presentarán una cierta dependencia de T (i.e., los valores de $\Delta H_r^\circ(P,T)$ no se aproximan a 0). Una lista de equilibrios de transferencia neta calibrados con fines barométricos se presenta en la **Tabla 3**.

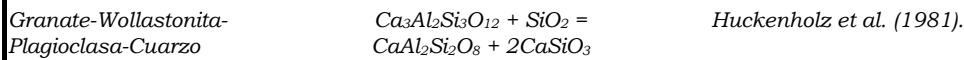
Tabla 3.- Barómetros de transferencia neta.

Granate-Plagioclasa-Cuarzo-Silicato de Al (GASP)	$Ca_3Al_2Si_3O_{12} + 2Al_2SiO_5 + SiO_2 = CaAl_2Si_2O_8$	Ghent (1976); Ghent et al. (1979); Newton y Haselton (1981); Hodges y Spear (1982); Ganguly y Saxena (1984); Hodges y Royden (1984); Lang y Rice (1985); Powell y Holland (1988); Koziol y Newton (1988); McKenna y Hodges (1988); Koziol (1989); Koziol y Newton (1989), Berman (1990).
Granate-Cordierita-Silicato de Al-Cuarzo	$2Mg_3Al_2Si_3O_{12} + 4Al_2SiO_5 + 5SiO_2 = 3Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (y la reacción en el subsistema de Mg)	Currie (1971); Hensen y Green (1973); Weisbrod (1973); Thompson (1976b); Tracy et al. (1976); Hensen (1977); Holdaway y Lee (1977); Newton y Wood (1979); Martignole y Sisi (1981); Lonker (1981); Aranovich y Podlesskii (1983); Bhattacharya y Sen (1985); Mukhopadhyay et al. (1991).
Ortopiroxeno-Granate-Cordierita-Cuarzo	$2Mg_3Al_2Si_3O_{12} + 3SiO_2 = Mg_2Al_4Si_5O_{18} + 2Mg_2Si_2O_6$	Harris y Holland (1984).
Ortopiroxeno-Silicato de Al-Cordierita-Cuarzo	$Mg_2Si_2O_6 + 2Al_2SiO_5 + SiO_2 = Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	Harris y Holland (1984).
Granate-Plagioclasa-Moscovita-Biotita	$Ca_3Al_2Si_3O_{12} + Fe_3Al_2Si_3O_{12} + KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 = 3CaAl_2Si_2O_8 + KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ (y la reacción en el subsistema de Mg)	Ghent y Stout (1981); Hodges y Royden (1984); Hodges y Crowley (1985); Lang y Rice (1985); Powell y Holland (1988); Hosich (1990, 1991).
Granate-Plagioclasa-Moscovita-Cuarzo	$2Ca_3Al_2Si_3O_{12} + Fe_3Al_2Si_3O_{12} + 3KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 6SiO_2 = 6CaAl_2Si_2O_8 + 3K(FeAl)Si_4O_{10}(OH)_2$ (y la reacción en el subsistema de Mg)	Hodges y Crowley (1985); Hosich (1990, 1991).
Granate-Moscovita-Cuarzo-Silicato de Al	$Fe_3Al_2Si_3O_{12} + 3KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 4SiO_2 = 4Al_2SiO_5 + 3K(FeAl)Si_4O_{10}(OH)_2$ (y la reacción en el subsistema de Mg)	Hodges y Crowley (1985); Hosich (1991).
Granate-Moscovita-Biotita-Silicato de Al-Cuarzo	$Fe_3Al_2Si_3O_{12} + KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 = KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 + 2Al_2SiO_5 + SiO_2$ (y la reacción en el subsistema de Mg)	Hodges y Crowley (1985); Holdaway et al. (1988); Hosich (1991).
Fengita-Feldespato-K-Biotita-Cuarzo	$3K(MgAl)Si_4O_{10}(OH)_2 = 2KAlSi_3O_8 + KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 + 3SiO_2 + 2H_2O$	Velde (1965, 1967); Powell y Evans (1983); Massone y Schreyer (1987); Bucher-Nurminen (1987).
Granate-Plagioclasa-Hornblenda-Cuarzo	$3NaAlSi_3O_8 + 6CaAl_2Si_2O_8 + 3Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2 = 3NaCa_2(Mg,Fe)_4Al_3Si_6O_{22}(OH)_2 + 2Ca_3Al_2Si_3O_{12} + (Mg,Fe)_3Al_2Si_3O_{12} + 18SiO_2$ $6CaAl_2Si_2O_8 + 3Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2 = 3Ca_2(Mg,Fe)_4Al_2Si_3O_{22}(OH)_2 + 2Ca_3Al_2Si_3O_{12} + (Mg,Fe)_3Al_2Si_3O_{12} + 5SiO_2$	Kohn y Spear (1989).
Granate-Plagioclasa-Olivino	$3Fe_2SiO_4 + 3CaAl_2Si_2O_8 = Ca_3Al_2Si_3O_{12} + 2Fe_3Al_2Si_3O_{12}$	Wood (1975); Bohlen et al., (1983a y c)
Granate-Ortopiroxeno	$Mg_3Al_2Si_3O_{12} = Mg_2Si_2O_6 + MgAl_2SiO_6$	Carswell y Harley (1990).
Granate-Plagioclasa-Ortopiroxeno-Cuarzo (GAES y GAFS)	$6MgSiO_3 + 3CaAl_2Si_2O_8 = 2Mg_3Al_2Si_3O_{12} + Ca_3Al_2Si_3O_{12} + 3SiO_2$	Wood (1975); Perkins y Newton (1981); Newton y Perlins (1982); Bohlen et al. (1980, 1983a); Perkins y Chipera (1985); Bhattacharya et al.

(y la reacción en el subsistema de Fe) (1991); Eckert et al. (1991); Faulhaber y Raith (1991).

Tabla 3.- Barómetros de transferencia neta (continuación).

Granate-Plagioclasa-Clinopiroxeno-Cuarzo (GADS y GAHS)	$3CaMgSi_2O_6 + 3CaAl_2Si_2O_8 = Mg_3Al_2Si_3O_{12} + 2Ca_3Al_2Si_3O_{12} + 3SiO_2$ (y la reacción en el subsistema de Fe)	Newton y Perlins (1982); Perkins (1987); Holland y Powell (1988); Moetecher et al (1988); Eckert et al. (1991).
Granate-Plagioclasa-Ortopiroxeno-Clinopiroxeno-Cuarzo	$Mg_3Al_2Si_3O_{12} + CaMgSi_2O_6 + SiO_2 = 2Mg_2Si_2O_6 + CaAl_2Si_2O_8$ (y la reacción en el subsistema de Fe)	Paria et al. (1988).
Plagioclasa-Clinopiroxeno-Cuarzo	$NaAlSi_3O_8 = NaAlSi_2O_6 + SiO_2$	Johannes et al. (1971); Essene et al. (1972); Hays y Bell (1973); Holland (1980); Hemingway et al. (1981); Newton (1983); Gasparik (1984); Liou et al. (1987); Carswell y Harley (1990); Anovitz (1991).
Plagioclasa-Clinopiroxeno-Cuarzo	$CaAl_2Si_2O_8 = CaAl_2SiO_6 + SiO_2$	Newton (1983); Gasparik (1984); Gasparik y Lindsley (1980); Anovitz (1991).
Olivino-Ortopiroxeno-Cuarzo	$2FeSiO_3 = Fe_2SiO_4 + SiO_2$	Bohlen et al. (1980); Bohlen y Boetcher (1981); Newton (1983).
Olivino-Granate-Plagioclase	$Ca_3Al_2Si_3O_{12} + 2Mg_3Al_2Si_3O_{12} = 3CaAl_2Si_2O_8 + 3Mg_2SiO_4$ (y la reacción en el subsistema de Fe)	Johnson y Essene (1982); Bohlen et al. (1983); Perkins y Chipera (1985).
Granate-Espinela-Silicato de Al-Cuarzo	$Fe_3Al_2Si_3O_{12} + 2Al_2SiO_5 = 3FeAl_2O_4 + 5SiO_2$	Bohlen et al. (1986).
Granate-Espinela-Silicato de Al-Corindón	$Fe_3Al_2Si_3O_{12} + 5Al_2O_3 = 3FeAl_2O_4 + 3Al_2SiO_5$	Shulters y Bohlen (1989).
Granate-Plagioclasa-Rutilo-Ilmenita-Cuarzo (GRIPS)	$Ca_3Al_2Si_3O_{12} + 2Fe_3Al_2Si_3O_{12} + 6TiO_2 = 3CaAl_2Si_2O_8 + 3SiO_2 + 6FeTiO_3$	Bohlen y Liotta (1986); Anovitz y Essene (1987).
Granate-Rutilo-Ilmenita-Silicato de Al-Cuarzo (GRAIL)	$Fe_3Al_2Si_3O_{12} + 3TiO_2 = Al_2SiO_5 + 2SiO_2 + 3FeTiO_3$	Bohlen et al. (1983b). Ghent y Stout (1984).
Granate-Esfena-Rutilo-Plagioclase-Cuarzo	$CaAl_2Si_2O_8 + 2CaTiSiO_5 = Ca_3Al_2Si_3O_{12} + 2TiO_2 + SiO_2$	Ghent y Stout (1984).
Granate-Esfena-Ilmenita-Cuarzo	$Fe_3Al_2Si_3O_{12} + 3CaTiSiO_5 = Ca_3Al_2Si_3O_{12} + 3FeTiO_3 + SiO_2$	Essene y Bohlen (1985).
Granate-Esfena-Magnetita-Plagioclasa-Cuarzo	$4Fe_3Al_2Si_3O_{12} + 6CaTiSiO_5 = Ca_3Al_2Si_3O_{12} + 3CaAl_2Si_2O_8 + 6Fe_2TiO_4 + 9SiO_2$	Essene y Bohlen (1985).
Granate-Ilmenita-Magnetita-Silicato de Al-Cuarzo	$Fe_3Al_2Si_3O_{12} + 3FeTiO_3 = 3Fe_2TiO_4 + 2SiO_2 + Al_2SiO_5$	Bohlen y Liotta (1986).
Granate-Ilmenita-Magnetita-Plagioclasa-Cuarzo	$Ca_3Al_2Si_3O_{12} + 2Fe_3Al_2Si_3O_{12} + 6FeTiO_3 = 6Fe_2TiO_4 + 3CaAl_2Si_2O_8 + 3SiO_2$	Bohlen y Liotta (1986).
Esfena-Distena-Plagioclase-Rutilo	$CaTiSiO_5 + Al_2SiO_5 = CaAl_2Si_2O_8 + TiO_2$	Manning y Bohlen (1991).



APLICACIONES Y LIMITACIONES DE LA GEOTERMOBAROMETRIA

SIMPLIFICACIONES DE LA ECUACIÓN TERMOBAROMÉTRICA FUNDAMENTAL

La ecuación (33) es una ecuación *no lineal* en T y P debido a la consideración de las funciones de capacidad calorífica (C_p), de expansión térmica isobárica (α) y de compresibilidad isoterma (β). No obstante, el análisis de las superficies P-T-K_{eq} calculadas para los equilibrios GARB y GASP mediante la ecuación (33) presentado más arriba indica relaciones prácticamente lineales. Esto se debe a que los efectos de ΔC_{pr} , $\Delta\alpha_r$ y $\Delta\beta_r$ sobre las ecuaciones respectivas (33) son muy débiles.

De hecho, muchas reacciones sólido-sólido conllevan incrementos ΔC_p pequeños, por lo que puede asumirse:

$$\Delta C_{pr} = 0 \quad (46)$$

sin que se introduzcan errores importantes en los cálculos. Esto es así porque, aunque C_p para cada componente de fase es una función fuertemente dependiente de T, esta propiedad es aproximadamente aditiva. Es conocido desde hace tiempo que el valor C_p de una fase sólida pura es aproximadamente igual a la suma de sus óxidos constitutivos. Las diferencias entre esta suma y los valores reales se relacionan con las diferencias entre el volumen de la fase pura y la suma de los volúmenes de los óxidos (se han desarrollado distintas correcciones de volumen para calcular C_p de fases complejas). Esta característica hace que los valores de C_p de los reactantes se compensen con los de los productos en una reacción sólido-sólido balanceada, aproximándose el valor de ΔC_{pr} a 0. Sin embargo, lo mismo no puede decirse de las reacciones sólido-fluido.

Por otra parte, la dependencia P-T del volumen de los sólidos es muy débil, y los incrementos de volumen en reacciones sólido-sólido son casi independientes de P y T para los rangos de estas variables encontrados en la corteza. Por tanto, podemos considerar:

$$\Delta V_r(P, T) \equiv Constante \quad (47)$$

lo que equivale a considerar $\alpha=0$ y $\beta=0$, y la integral de volumen en la ecuación (26) queda (notando que, generalmente, $P>>1$ bar):

$$\int_1^P \Delta V_r^o(P, T) dP = \Delta V_r^o(1,298) \cdot (P - 1) \approx \Delta V_r^o(1,298) \cdot P \quad (48)$$

(cf. eqs. 28 y 33).

Con estas simplificaciones la ecuación (33) queda, para reacciones sólido-sólido:

$$O = \Delta H_r^o(1,298) - T \cdot \Delta S_r^o(1,298) + P \cdot \Delta V_r^o(1,298) + R \cdot T \cdot \ln K_{eq} \quad (49)$$

que es la ecuación de una recta en el espacio P-T. Despejando para T y P llegamos a:

$$T = \frac{\Delta H_r^o(1,298) + P \cdot \Delta V_r^o(1,298)}{\Delta S_r^o(1,298) - R \cdot \ln K_{eq}} \quad (50)$$

$$P = \frac{-\Delta H_r^o(1,298) + \Delta S_r^o(1,298) - R \cdot T \cdot \ln K_{eq}}{\Delta V_r^o(1,298)} \quad (51)$$

La mayoría de los calibrados termobarométricos disponibles responden a estas ecuaciones. Con estas ecuaciones, conocida K_{eq} y dada una estimación independiente de P o T, la obtención de la temperatura o de la presión, respectivamente, es un problema francamente sencillo. No obstante, hay que señalar que en muchos calibrados las ecuaciones (50) y (51) no pueden aplicarse directamente ya que los modelos de actividad utilizados no son ideales y, en consecuencia, K_{eq} es dependiente de T y/o P. En estos casos es necesario escribir explícitamente la dependencia P-T de K_{eq} y despejar. En general, la energía libre parcial molar de mezcla en exceso de los componentes (i.e., $R \cdot T \cdot \ln y$) se modeliza mediante ecuaciones lineales en T y P (ver más adelante), por lo que no es necesario recurrir a métodos numéricos para solucionar las ecuaciones (50) y (51).

CALIBRADOS DE EQUILIBRIOS TERMOBAROMÉTRICOS

Una calibración implica obtener los incrementos de las propiedades termodinámicas de la reacción entre las fases puras que permiten reproducir la dependencia P-T-X de la constante de equilibrio observada en sistemas experimentales y/o naturales. Por lo general, los calibrados presentan restricciones de aplicabilidad resultantes de los rangos P-T-X bajo los que se han analizado experimental o empíricamente los sistemas. Un elemental sentido de precaución sugiere calificar con reservas los resultados obtenidos a partir de extrapolaciones de los calibrados, ya que la linearidad de la ecuación (49) es una *simplificación* aplicable a rangos P-T-X determinados.

Para exemplificar los métodos de calibrado y evaluar la significación de las constantes que aparecen en las ecuaciones propuestas en la literatura y sus limitaciones de aplicabilidad, seguiremos considerando los dos ejemplos anteriormente utilizados, el equilibrio de intercambio FeMg₁ biotita-granate (termómetro GARB) y el equilibrio de transferencia neta entre los componentes Al₂SiO₅, anortita, grosularia y SiO₂ en las fase aluminosilicato, plagioclasa, granate y cuarzo (barómetro GASP).

TERMOMETRÍA EN BASE A EQUILIBRIOS DE INTERCAMBIO

Equilibrios de Intercambio

El termómetro basado en la reacción de intercambio Fe-Mg entre granate y biotita, puede expresarse mediante la reacción entre los componentes de fase almandino (alm), piropo (prp), annita (ann) y flogopita (phl) (ec. 37; ver Tabla 1 para referencias). Ambas soluciones sólidas pueden describirse mediante modelos de mezcla generales, de tipo iónico multiposicional, para los que la actividad se define como (Tema 3 del programa de Petrogénesis Metamórfica I. Aproximación Termodinámica)⁵:

$$a_k = \prod [(X_i \cdot \gamma_i)]^{n_i} \quad (52)$$

donde el producto aplica a todas las posiciones estructurales donde ocurre la mezcla, X_i y γ_i son las fracciones molares y coeficientes de actividad *posicionales*, respectivamente, de los componentes elementales en las distintas posiciones estructurales, y n_i es la multiplicidad de estas

⁵Por simplicidad se omite la consideración de las interacciones energéticas recíprocas (i.e., interposicionales), que dan lugar al coeficiente de actividad recíproco γ_k^a, que multiplica al producto de la ecuación (52).

posiciones. Si aplicamos estos modelos de solución generales a granate y biotita, las actividades de almandino y annita, por ejemplo, son:

$$a_{alm}^{Grt} = \left[(X_{Fe} \cdot \gamma_{Fe})^3 \right]^{VIII} \left[(X_{Al} \cdot \gamma_{Al})^2 \right]^{VI} \left[(X_{Si} \cdot \gamma_{Si})^3 \right]^{IV} \quad (53)$$

$$a_{ann}^{Bt} = \frac{1}{0.25 \cdot 0.75^3} \cdot \left[(X_K \cdot \gamma_K) \right]^{XII} \left[(X_{Fe} \cdot \gamma_{Fe})^3 \right]^{VI} \left[(X_{Al} \cdot \gamma_{Al}) \right]^{T2} \cdot \\ \cdot \left[(X_{Si} \cdot \gamma_{Si})^3 \right]^{T1} \left[(X_{OH} \cdot \gamma_{OH})^2 \right] \quad (54)$$

donde la mezcla se produce en todas las posiciones estructurales, indicadas por la coordinación en números romanos⁶, excepto en las ocupadas por el oxígeno. Si se sustituyen las expresiones (53) y (54), y las expresiones equivalentes para las actividades de piropo y flogopita, en la ecuación (23) para el equilibrio de intercambio biotita-granate (ec. 37), reajustando y simplificando, obtenemos:

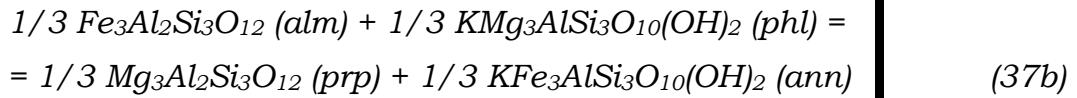
$$\Delta G_r^o(P, T) = -RT \ln \left(\frac{a_{ppr} a_{ann}}{a_{alm} a_{phl}} \right) = \\ = -RT \ln \left(\frac{\left(X_{Mg}^{VIII} \right)^{Grt} \left(X_{Fe}^{VI} \right)^{Bt}}{\left(X_{Fe}^{VIII} \right)^{Grt} \left(X_{Mg}^{VI} \right)^{Bt}} \cdot \frac{\left(\gamma_{Mg}^{VIII} \right)^{Grt} \left(\gamma_{Fe}^{VI} \right)^{Bt}}{\left(\gamma_{Fe}^{VIII} \right)^{Grt} \left(\gamma_{Mg}^{VI} \right)^{Bt}} \right)^3 \quad (55)$$

En este punto, merecen destacarse dos aspectos de las reacciones de intercambio.

En primer lugar, las actividades posicionales de los componentes elementales que no están implicados directamente en la reacción de intercambio se cancelan, por lo que no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio. Esta simplificación es una ventaja en el tratamiento de este tipo de equilibrios, que no ocurre en el caso de las reacciones de transferencia neta.

⁶T1 y T2 representan dos posiciones tetraédricas distinguibles en la biotita, una con multiplicidad 1 ocupada por Al y otra con multiplicidad 3 ocupada por silicio. La distinción de estas posiciones hace que el producto $\prod (X_i \gamma_k)^{Bt}$ deba ser multiplicado por el factor corrector $1 / [(0.25) \cdot (0.75)^3]$, necesario para que la actividad de la annita pura sea igual a 1 (Tema 3 del programa de Petrogénesis Metamórfica I. Aproximación Termodinámica).

En segundo lugar, el balance estequiométrico de la reacción de intercambio condiciona el hecho de que todos los términos de K_{eq} están elevados a una misma potencia, que es igual a los moles de iones intercambiados (en este caso 3). Por tanto, puede recurrirse a una simplificación ulterior si consideramos un mol de ión intercambiado, esto es reescribiendo la reacción de intercambio (37):



de manera que los exponentes, i.e., las multiplicidades de las posiciones estructurales (en este caso 3) y los coeficientes estequiométricos de los componentes moleculares (en este caso 1/3), se cancelan:

$$\begin{aligned} \Delta G_r^o(P, T) &= -RT \ln \left(\frac{\left(a_{prp}\right)^{1/3} \left(a_{ann}\right)^{1/3}}{\left(a_{alm}\right)^{1/3} \left(a_{phl}\right)^{1/3}} \right) = \\ &= -RT \ln \left(\left(\frac{\left(X_{Mg}^{VIII}\right)^{Grt} \left(X_{Fe}^{VI}\right)^{Bt}}{\left(X_{Fe}^{VIII}\right)^{Grt} \left(X_{Mg}^{VI}\right)^{Bt}} \cdot \frac{\left(\gamma_{Mg}^{VIII}\right)^{Grt} \left(\gamma_{Fe}^{VI}\right)^{Bt}}{\left(\gamma_{Fe}^{VIII}\right)^{Grt} \left(\gamma_{Mg}^{VI}\right)^{Bt}} \right)^3 \right)^{1/3} \end{aligned} \quad (56)$$

y los términos de la constante de equilibrio aparecen con exponente 1. Esta cancelación de los exponentes en los términos de K_{eq} afecta a cualquier reacción de intercambio, incluso en el caso de que las multiplicidades de las posiciones estructurales y los coeficientes estequiométricos de los componentes moleculares sean distintos en las dos fases, como por ejemplo en el caso del intercambio Fe-Mg entre granate y clinopiroxeno (diópsido-hedenbergita; ver **Tabla 1**):



Constante de Equilibrio y Coeficiente de Reparto

La simplificación de K_{eq} realizada anteriormente es conveniente desde el punto de vista del tratamiento analítico de los equilibrios⁷, ya que permite identificar la parte ideal de la constante de equilibrio con el **coeficiente de distribución o reparto** K_D de dos componentes entre dos fases. Para el intercambio Fe-Mg entre biotita y granate, y teniendo en cuenta que $X_k = n_k / \Sigma n_k$, la ecuación (56) queda:

$$\begin{aligned} \Delta G_r^o(P, T) &= -RT \ln \left(\frac{\left(X_{Mg}^{VIII} \right)^{Grt} \left(X_{Fe}^{VI} \right)^{Bt}}{\left(X_{Fe}^{VIII} \right)^{Grt} \left(X_{Mg}^{VI} \right)^{Bt}} \cdot \frac{\left(\gamma_{Mg}^{VIII} \right)^{Grt} \left(\gamma_{Fe}^{VI} \right)^{Bt}}{\left(\gamma_{Fe}^{VIII} \right)^{Grt} \left(\gamma_{Mg}^{VI} \right)^{Bt}} \right) = \\ &= -RT \ln \left(\left(\frac{\left(X_{Mg}^{VIII} \right)^{Grt} / \left(X_{Fe}^{VIII} \right)^{Grt}}{\left(X_{Mg}^{VI} \right)^{Bt} / \left(X_{Fe}^{VI} \right)^{Bt}} \right) \cdot K_\gamma \right) = -RT \ln \left(\frac{\left(Mg/Fe \right)^{Grt}}{\left(Mg/Fe \right)^{Bt}} \right) \cdot K_\gamma \quad (58) \\ &= -RT \ln(K_D \cdot K_\gamma) \end{aligned}$$

donde K_γ es el producto de los coeficientes de actividad posicionales.

Nótese que si la reacción de intercambio se define como en (37), con tres moles de ión intercambiado, entonces la relación entre la constante de equilibrio y el coeficiente de reparto es $K_{eq}=K_D^3$. Las propiedades termodinámicas de granate y biotita son tales que el granate fracciona preferentemente el Fe respecto de la biotita. En consecuencia, los valores de K_D serán siempre menores de 1 si la reacción de intercambio se escribe como en (37), ya que $(Mg/Fe)^{Grt} < (Mg/Fe)^{Bt}$ (o $X_{Mg}^{Grt} < X_{Mg}^{Bt}$). Sin embargo, debe notarse que si la reacción de intercambio se escribe en sentido contrario que en la ecuación (37), los valores de K_D serán mayores de 1, i.e., iguales al inverso del K_D para la reacción escrita como en (37)⁸. El incremento de

⁷Nótese que al reescribir las reacciones de intercambio en términos de un mol de ión intercambiado se modifica la función K_{eq} y también el incremento de energía libre de reacción entre los componentes moleculares puros $\Delta G_r^o(P, T)$, ya que las funciones de estado (i.e., energía libre, entalpía, entropía, volúmen, etc) de cada componente molecular deben multiplicarse por sus respectivos coeficientes estequiométricos (i.e., 1/3 para almandino y piropo y 1 para diópsido y hedenbergita en el caso del equilibrio Fe-Mg entre granate y clinopiroxeno).

⁸Valores de $K_D < 1$ y $K_D > 1$ (i.e., cambios en el signo de $\ln K_D$) para una reacción de intercambio escrita de forma única pueden darse si el sistema es azeotrópico (Tema 3), resultado del comportamiento no ideal de una o las dos fases.

energía libre de la reacción entre los componentes puros ($\Delta G_r^\circ(P,T)$) presentará en cualquier caso el mismo valor absoluto, pero el signo variará en función de cómo se escriba la reacción.

En la expresión (58), el coeficiente de reparto K_D se ha expresado de formas distintas, llegándose a la formulación más simple como una razón de las razones Mg/Fe de cada fase. No obstante, esta formulación no es siempre posible. En el caso anterior puede llegarse a ella porque los elementos Fe y Mg se encuentran en una única posición estructural en las fases biotita (posición octaédrica) y granate (posición cúbica distorsionada). Sin embargo, cuando esto no es así la identificación de la parte ideal de K_{eq} con K_D no es posible. Este punto puede clarificarse considerando la reacción de intercambio Fe-Mg entre granate y clinopiroxeno (57). La fórmula unidad ideal del clinopiroxeno es $\text{Ca}^{[M2]}(\text{Fe},\text{Mg})^{[M1]}\text{Si}_2\text{O}_6$, de manera que Ca y (Fe,Mg) están restringidos a dos posiciones estructurales no equivalentes (M1 y M2). Siguiendo la argumentación anterior tenemos:

$$K_D^{\text{Grt}-\text{Cpx}} = \frac{(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Grt}}}{(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Cpx}}} \quad (59)$$

Sin embargo, los piroxenos naturales son, generalmente, deficitarios en Ca, y la posición M2 está parcialmente ocupada por (Fe,Mg), por lo que $\text{Fe}^{[M1]} \neq \text{Fe}_{\text{total}}$ y $\text{Mg}^{[M1]} \neq \text{Mg}_{\text{total}}$, y por lo tanto $K_{eq} \neq K_D$:

$$K_{eq}^{\text{Grt}-\text{Cpx}} = \frac{(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Grt}}}{(\text{Mg}/\text{Fe})^{[M1],\text{Cpx}}} \neq K_D^{\text{Grt}-\text{Cpx}} = \frac{(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Grt}}}{(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{total,Cpx}}} \quad (60)$$

Es interesante considerar aquí la fraccionación entre dos fases de un componente diluido (e.g., traza) que sigue la ley de Henry. Este comentario se introduce por la posible utilidad en termobarometría de equilibrios entre soluciones diluidas, que a priori presentan menos problemas teóricos al poder ser considerados los coeficientes de actividad de los componentes diluidos como constantes (ley de Henry). La denominada *ley de distribución de Nernst* para la fraccionación de un componente diluido puede ser derivada como un caso especial de la expresión de K_D . Así, en el caso de soluciones binarias que intercambian dos componentes 1 y 2, el coeficiente de reparto puede escribirse como:

$$K_D = \frac{(X_1/X_2)^\alpha}{(X_1/X_2)^\beta} = \frac{(X_1/(1-X_1))^\alpha}{(X_1/(1-X_1))^\beta} \quad (61)$$

Si uno de los componentes intercambiados (e.g., el componente 1) está diluido en las dos fases, entonces $(1-X_1) \approx 1$ y $K_D \approx X_1^\alpha / X_1^\beta$. Por otro lado, si se obedece la ley de Henry, $\gamma_1 = \text{constante}$, y $\gamma_2 = 1$, por lo que, para condiciones P-T fijas:

$$\frac{X_1^\alpha}{X_1^\beta} = \frac{K_{eq}}{K_\gamma} \equiv \text{Constante} \quad (61)$$

que es la ley de distribución de Nernst. Dado que K_γ no varía con la composición, la partición de elementos en traza ofrece claras ventajas respecto de la partición de elementos mayores, cuyo comportamiento es generalmente no ideal, por lo que existen dificultades para definir las dependencias P-T-X de sus coeficientes de actividad. Sin embargo, hay que notar que en el caso de soluciones multicomponentes, γ_1 puede no ser constante bajo concentraciones diluidas si varían las proporciones de otros componentes. El efecto de las variaciones compositionales del solvente sobre el coeficiente de actividad, y sobre la fraccionación, de un componente traza será pronunciada si los componentes del solvente se comportan de forma no ideal (i.e., no siguen la ley de Raoult). Por tanto, la ley de distribución de Nerst, y su posible aplicación en termobarometría, es solamente válida para soluciones binarias, o para soluciones multicomponentes que se comporten como binarias, esto es, aquellas en las que las proporciones de los componentes del solvente se mantengan fijas.

Fraccionación Elemental entre Granate y Biotita

La fraccionación elemental entre dos fases puede evaluarse gráficamente considerando la expresión del coeficiente de reparto como la razón de razones elementales en las dos fases (i.e., como en las ecuaciones 58 y 59). Para el intercambio Fe-Mg entre granate y biotita, obtenemos a partir de (58):

$$\left(\frac{\text{Mg}}{\text{Fe}}\right)^{\text{Grt}} = K_D^{\text{Grt-Bt}} \left(\frac{\text{Mg}}{\text{Fe}}\right)^{\text{Bt}} \quad (62)$$

Esta relación representa una recta en el espacio $(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Grt}} - (\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Bt}}$, cuya pendiente es igual a K_D y su intersección en el origen es = 0 (**Figura 6a**). Por tanto, la proyección en un diagrama $(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Grt}} - (\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Bt}}$ de rocas *equilibradas a la misma presión y temperatura* definirá una recta *si las fases se comportan como soluciones sólidas ideales*, y la proyección de rocas equilibradas a distinta temperatura o presiones definirá distintas rectas.

Relaciones lineales a P y T constantes también se obtienen en diagramas $\ln(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Grt}} - \ln(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Bt}}$ (**Figura 6b**). En estos diagramas, la intersección para valores de la abcisa = 0 (i.e., $(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Bt}}=1$) corresponden a los valores de $\ln K_D$, como puede apreciarse tomando logaritmos naturales en (62):

$$\ln\left(\frac{\text{Mg}}{\text{Fe}}\right)^{\text{Grt}} = \ln K_D^{\text{Grt-Bt}} + \ln\left(\frac{\text{Mg}}{\text{Fe}}\right)^{\text{Bt}} \quad (63)$$

Como hemos visto más arriba, la partición de elementos entre dos fases es fuertemente dependiente de T, y en menor medida de P. Como regla general, la partición decrece a medida que T aumenta, de manera que el coeficiente de reparto K_D (y K_{eq}) tiende a 1, y $\ln K_D$ tiende a 0. Esto se debe a que la distinción energética entre los dos elementos decrece con la temperatura, y las dos fases tienden a presentar razones elementales más próximas (en el límite $T=\infty$, la razón elemental de las fases es idéntica e igual a la del sistema). En consecuencia, la pendiente de las rectas en un diagrama $(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Grt}} - (\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Bt}}$ tiende a 1 a medida que la temperatura de equilibramiento aumenta. En la **Figura 6a y b** se han representado varias rectas correspondientes a distintos valores de K_D , menores de 1 para el caso en que la reacción de intercambio se escriba como en (37), y mayores de 1 para el caso en que se escriba en sentido contrario.

Los diagramas representados en la **Figura 6a y b** son de aplicación general ya que resultan de la definición general de K_D . Para el caso más restrictivo de *soluciones binarias*, la definición de K_D puede reescribirse a partir de la ecuación (58), teniendo en cuenta que $X_{\text{Fe}}^\alpha = 1 - X_{\text{Mg}}^\alpha$:

$$K_D = \frac{X_{\text{Mg}}^{\text{Grt}} \cdot X_{\text{Fe}}^{\text{Bt}}}{X_{\text{Fe}}^{\text{Grt}} \cdot X_{\text{Mg}}^{\text{Bt}}} = \frac{X_{\text{Mg}}^{\text{Grt}} (1 - X_{\text{Mg}}^{\text{Bt}})}{(1 - X_{\text{Mg}}^{\text{Grt}}) \cdot X_{\text{Mg}}^{\text{Bt}}} \quad (64)$$

Reordenando, obtenemos:

$$X_{\text{Mg}}^{\text{Grt}} = \frac{K_D \cdot X_{\text{Mg}}^{\text{Bt}}}{(K_D - 1) \cdot X_{\text{Mg}}^{\text{Bt}} + 1} \quad (65)$$

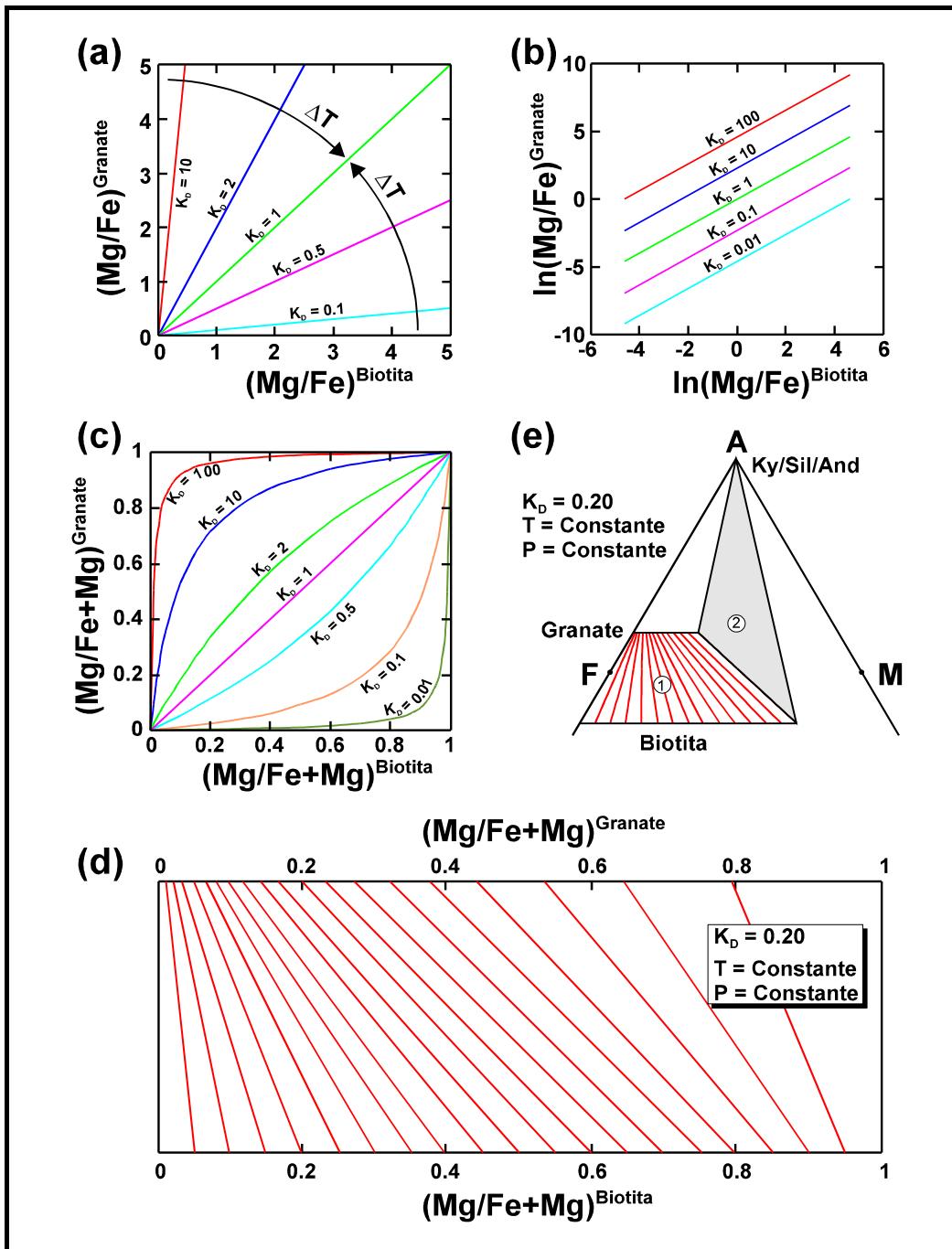


Figura 6. Distintas formas de representar la fraccionación elemental entre dos fases, ilustrada por el intercambio Fe-Mg entre granate y biotita. **(a)** y **(b)** Diagramas $(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Grt}}-(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Bt}}$ y $\ln(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Grt}}-\ln(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Bt}}$ para valores distintos de K_D (i.e., a P y/o T variables). **(c)** Diagrama de Rozzeboom $X_{\text{Mg}}^{\text{Grt}}-X_{\text{Mg}}^{\text{Bt}}$ para soluciones binarias Fe-Mg. **(d)** y **(e)** Diagrama de intercambio recíproco y proyección AFM para condiciones P-T constantes bajo las cuales K_D es constante. Nótese que los valores de $K_D > 1$ en las figuras (a), (b) y (c) corresponden a la reacción de intercambio escrita en sentido contrario a la ecuación (37).

La representación gráfica de la expresión (65) en un diagrama $X_{\text{Mg}}^{\text{Grt}} - X_{\text{Mg}}^{\text{Bt}}$ ($X_{\text{Mg}} = \text{Mg}/(\text{Fe}+\text{Mg})$) resulta en curvas cóncavas hacia arriba para $K_D < 1$ y cóncavas hacia abajo para $K_D > 1$, ambas simétricas respecto de la diagonal ortogonal a la línea correspondiente a $K_D = 1$ (**Figura 6c**). Estas curvas son las encontradas en el caso de partición entre *soluciones ideales* (i.e., $K_\gamma = 1$). Si una o las dos soluciones son *no ideales*, las relaciones de equilibrio de intercambio también vendrán definidas por curvas, pero serán asimétricas respecto de la diagonal anteriormente mencionada debido a que K_D no es constante a P y T fijas, sino que depende de la razón Mg/Fe de las fases (i.e., de roca). Esto se debe a que K_γ depende de la composición (i.e., razón Mg/Fe) a P y T fijas cuando las soluciones son no ideales, por lo que K_D debe variar proporcionalmente a K_γ para mantener $K_{\text{eq}} (= K_D \cdot K_\gamma)$ constante P y T fijas.

Las relaciones anteriores para mezclas binarias pueden representarse también en *diagramas de intercambio recíproco* y en proyecciones de fases apropiadas como la *proyección AFM*, (**Figuras 6d y e**, respectivamente). Ambos tipos de diagramas son similares, ya que representan la composición de fases coexistentes a P y T fijas mediante *líneas de compatibilidad*. Sin embargo, en el primero de ellos no existen limitaciones composicionales a la coexistencia de las dos fases (i.e., las líneas de compatibilidad se distribuyen por todo el espacio $\text{Mg}/(\text{Fe}+\text{Mg})^{\text{roca}}$). Por el contrario, en los diagramas de fases de tipo AFM la composición de las fases depende de las asociaciones de fases estables para distintas composiciones de las rocas a P y T fijas. Así, rocas cuyas composiciones se proyecten en el campo difásico Grt-Bt (campo 1 en la Figura 6e) presentarán composiciones de granate y biotita variables en función de la composición de la roca, mientras que rocas cuyas composiciones se proyecten en el campo trifásico Grt-Bt-Als (campo 2 en la Figura 6e) presentarán composiciones de granate y biotita fijas, independientemente de la composición de la roca (resultado de la regla de las fases). Por otra parte, la proyección de fases coexistentes en rocas coincidirá con las relaciones de partición descritas por las ecuaciones (64) y (65) e ilustradas en las Figuras 6d y 6e si las soluciones son binarias e ideales. En caso de soluciones no ideales, la distribución de las líneas de compatibilidad será igualmente en forma de abanico, aunque K_D no será constante a P y T fijas, sino que variará con la composición del sistema por las mismas razones que han sido expuestas anteriormente.

Para el caso más general de soluciones multicomponentes, K_D no puede ser definida como en la ecuación (64) al ser una función de variables composicionales adicionales (e.g., $X_{\text{Ca}}^{\text{Grt}}$; $X_{\text{Al}}^{[\text{VI}],\text{Bt}}$, además de $X_{\text{Mg}}^{\text{Grt}}$ y $X_{\text{Mg}}^{\text{Bt}}$) y por lo tanto $X_{\text{Mg}}^{\text{Grt}}$ no queda definida de manera única para un valor dado de $X_{\text{Mg}}^{\text{Bt}}$ como en la ecuación (65). La proyección de datos de partición entre fases de este tipo definirá también curvas en diagramas $X_{\text{Mg}}^{\text{Grt}} - X_{\text{Mg}}^{\text{Bt}}$, cuya

asimetría dependerá de las variaciones en otros componentes y del grado de no idealidad de las soluciones. El efecto de componentes adicionales también dependerá de la naturaleza de la no idealidad de la mezcla de estos elementos. Como demostró el trabajo pionero de Kretz (1959), este efecto suele ser sistemático, esto es, K_D varía de forma sistemática con las variaciones en los componentes adicionales. Por ejemplo, la mezcla de Ca y Mn en granates ricos en Fe+Mg es no ideal, y es conocido el efecto de las variaciones de estos elementos sobre el K_D entre granate y biotita (**Figura 7a**): a medida que Ca+Mn aumenta K_D disminuye de forma lineal⁹. Esta dependencia lineal puede ser explicada por modelos de solución simétricos para el granate, en combinación con interacciones energéticas casi ideales entre Fe y Mg en las dos fases (e.g. Ganguly y Saxena, 1987, p.140).

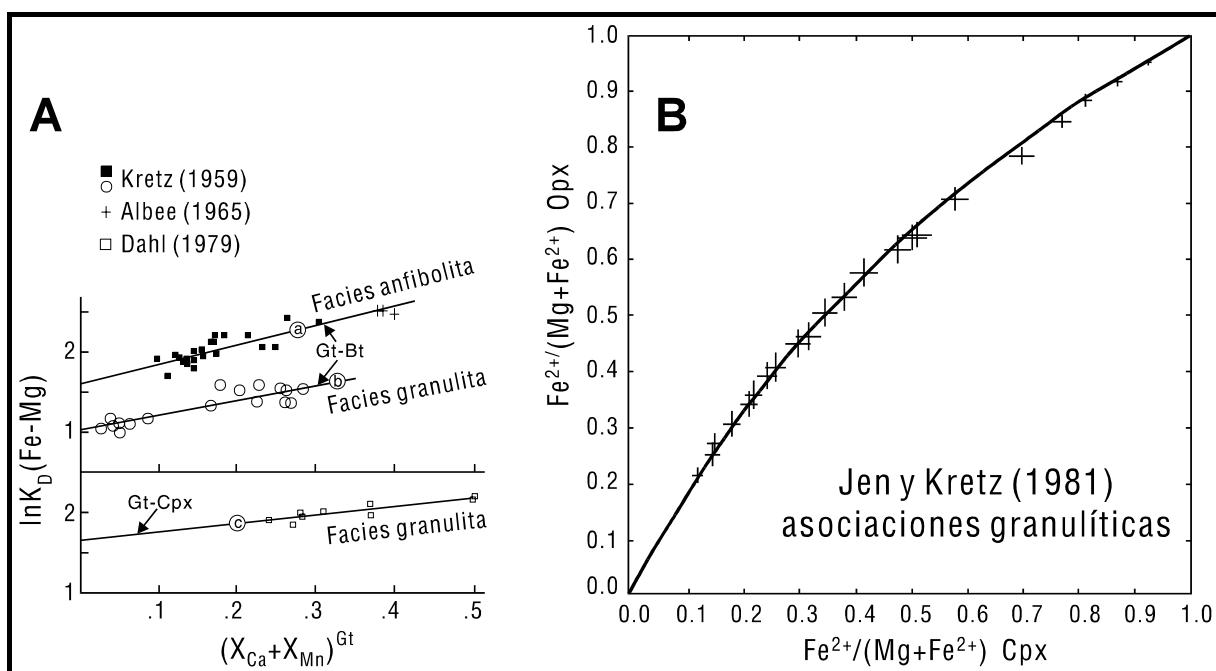


Figura 7. a) Efecto sistemático de la variación en la concentración de Ca+Mn en el granate sobre el $K_D(Fe-Mg)^{Grt-Bt/Cpx}$ en rocas de grado medio y alto; este efecto indica un comportamiento no ideal del granate. (nótese que $K_D = (Fe/Mg)^{Grt}/(Fe/Mg)^{Bt/Cpx}$, i.e., el inverso del definido a partir de la ecuación 37). b) Distribución Fe-Mg entre clinopiroxeno y ortopiroxeno de asociaciones granulíticas (Jen y Kretz, 1981); el buen ajuste de los datos a la curva sugiere que las rocas se equilibraron bajo condiciones P-T similares. Figuras reproducidas de Ganguly y Saxena (1987).

⁹Nótese que en la Figura 7, tomada de Kretz, 1959, K_D está definido a partir de la reacción de intercambio escrita en sentido contrario a la ecuación (37).

La evaluación de las irregularidades en la distribución de elementos entre fases coexistentes en las rocas, respecto de las relaciones predecibles del comportamiento ideal, necesita considerar los efectos de:

- la proyección de muestras equilibradas a distintas presiones y/o temperaturas,
- la proyección de muestras con asociaciones de fases en desequilibrio,
- la dispersión analítica.

El análisis de estos puntos en series de rocas puede llevarse a cabo si se dispone de modelos de solución que permitan calcular K_γ , ya que en el equilibrio y a P y T fijas debe cumplirse que $K_D \cdot K_\gamma = \text{constante}$. Si un conjunto de rocas proyectadas en diagramas como los de la Figura 6 se ajustan, dentro del error analítico, a líneas o curvas que cumplen la condición $K_D \cdot K_\gamma = \text{constante}$, puede asegurarse que están equilibradas bajo rangos P-T suficientemente restringidos (**Figura 7b**). En general, la dispersión analítica no puede utilizarse como argumento para justificar los desajustes de las muestras a las curvas calculadas bajo la condición $K_D \cdot K_\gamma = \text{constante}$. Si estos desajustes ocurren, es necesario concluir que los modelos de mezcla utilizados no describen bien las soluciones implicadas en los equilibrios, que las muestras no están equilibradas en rangos de P-T restringidos, o que las muestras presentan asociaciones en desequilibrio.

Una evaluación cualitativa del grado en que las rocas representan el equilibrio bajo condiciones de P y T fijas puede obtenerse a partir de la observación de cruces de líneas de compatibilidad en diagramas de fases del tipo AFM (y de intercambio recíproco), o, si las soluciones sólidas que participan en los equilibrios son casi-ideales, a partir de los diagramas de las Figuras 6a, 6b y 6c.

Calibrados del Termómetro de Intercambio entre Granate y Biotita

Los calibrados experimentales del equilibrio de intercambio Fe-Mg entre biotita y granate han sido realizados por Ferry y Spear (1978) y Perchuk y Laurent'eva (1983). Aunque existen dos calibrados empíricos previos, propuestos por Thompson (1976) y Goldman y Albee (1977), es conveniente comenzar la presente exposición por los calibrados experimentales, particularizando en el realizado por Ferry y Spear (1978) ya que es el utilizado más comúnmente.

Ferry y Spear (1978) llevaron a cabo experimentos de equilibramiento de mezclas de granate almandínico de composición conocida y constante ($\text{prp}_{10}\text{alm}_{90}$) y biotita en la proporción 49:1 en el sistema *pseudobinario Fe-Mg*. Las condiciones experimentales fueron isobáricas (2070 bar), a

temperaturas entre 550 y 800 °C. Debido a la elevada proporción de granate respecto de biotita, el intercambio Fe-Mg entre las dos fases durante los experimentos no modifica de forma efectiva la composición de granate, que permanece constante. Este diseño condiciona que durante los experimentos sólo varíe la composición de la biotita, que en equilibrio es también rica en Fe. Así, la variación del coeficiente de reparto K_D observada en cada experimento, desde el inicio del mismo (en desequilibrio, donde $K_D=K_D^{\text{deseq}}$) hasta su final (en equilibrio aproximado, donde $K_D=K_D^{\text{eq}}$), se debe exclusivamente a las variaciones en la composición de la biotita. Los experimentos de equilibramiento a cada presión y temperatura se realizaron de forma que K_D^{eq} se approximó desde los dos lados de la reacción, esto es, partiendo de composiciones iniciales de biotita contrastadas de forma que se obtuviesen valores de $K_D^{\text{deseq}} > K_D^{\text{eq}}$ (i.e., en un lado de la reacción) y $K_D^{\text{deseq}} < K_D^{\text{eq}}$ (en el lado opuesto).

Los resultados experimentales de Ferry y Spear (1978) se presentan en la **Figura 8a** en un diagrama $\ln K_D - 1/T$. Este tipo de diagrama es conveniente para representar los resultados experimentales *isobáricos* ya que, según las ecuaciones (35) y (41), $\ln K_{\text{eq}}$ es una función de $1/T$ a P constante. Si las soluciones sólidas son ideales ($K_\gamma=1$; $K_{\text{eq}}=K_D$) en el rango $P-T-X$ de los experimentos y se cumple que $\Delta C_p \approx 0$ (ec. 46) y $\Delta V_r^\circ(P,T) \equiv \text{constante}$ (ec. 47), entonces los resultados experimentales deben ajustarse a una línea. Como puede apreciarse en la **Figura 8a**, este es el procedimiento seguido por Ferry y Spear (1978), que ajustan los datos experimentales a la recta:

$$\ln K_D = \frac{-2109}{T} + 0.782 \quad (66)^{10}$$

Comparando la ecuación (66) con la ecuación (49), obtenemos:

$$\Delta S_r^\circ(1,298)/3 \cdot R = 0.782 \quad (67)$$

$$[-\Delta H_r^\circ(1,298) - P \cdot \Delta V_r^\circ(1,298)] / 3 \cdot R = -2109 \quad (68)$$

¹⁰La ecuación correspondiente al calibrado experimental de Perchuk y Larent'eva (1983) es: $\ln K_D = 3947.5/T - 2.868$. Estos autores utilizaron fases naturales desviadas del sistema pseudobinario Fe-Mg, por lo que las estimaciones de T llevan implicitas desviaciones de la idealidad debidas a la presencia de otros componentes, aunque debe tenerse en cuenta que las cantidades de Ca y Mn de los granates usados por estos autores en los experimentos son bajas.

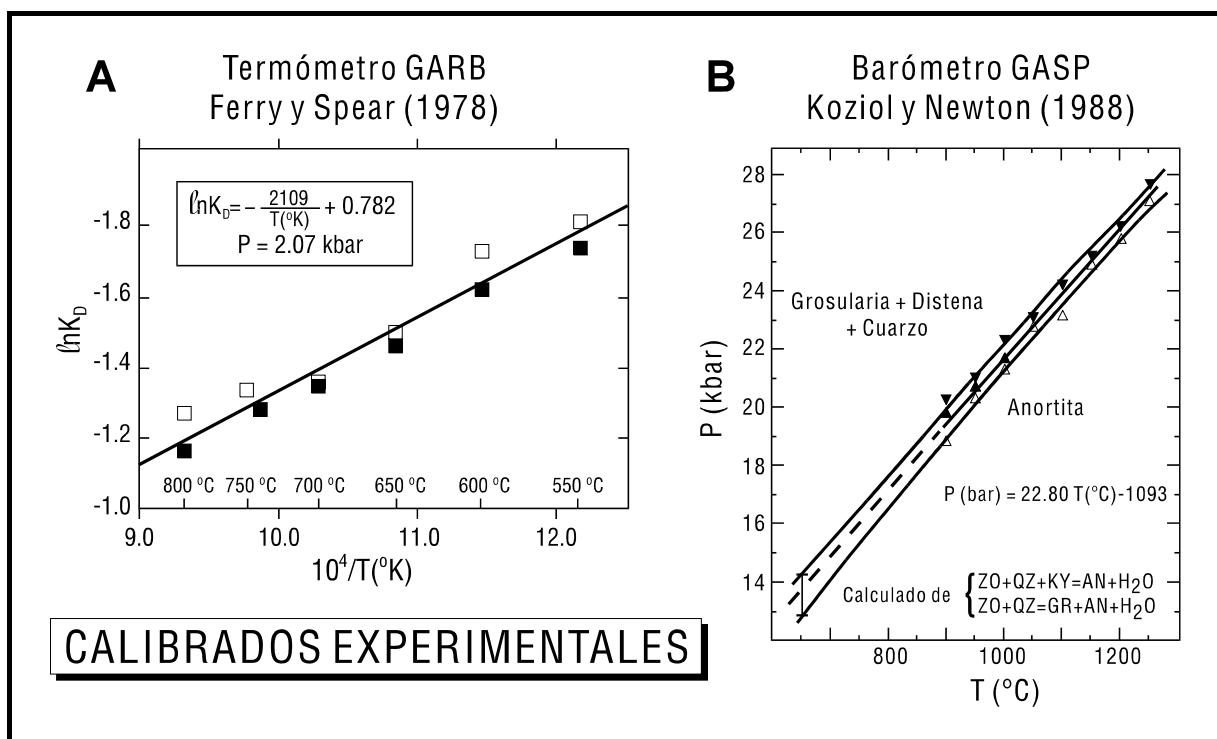


Figura 8. Calibrados experimentales a) del termómetro GARB (Ferry y Spear, 1978) y b) del barómetro GASP (Koziol y Newton, 1988).

donde T es la temperatura absoluta y el factor 3 aparece ya que la ecuación (49) está escrita en función de K_{eq} , y la reacción de intercambio se considera como en la ecuación (37), de manera que $K_{eq}=K_D^3$. De las ecuaciones (67) y (68) pueden deducirse los incrementos de las propiedades termodinámicas de la reacción de intercambio, teniendo en cuenta que la presión de los experimentos es 2070 bar y que el incremento de volumen de la reacción entre los componentes puros es $0.238 \text{ J}/(\text{bar}\cdot\text{mol})$:

$$\Delta S_r^\circ(1,298) = 3 \cdot R \cdot 0.782 = 19.51 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}) \quad (69)$$

$$\Delta H_r^\circ(1,298) = 3 \cdot R \cdot 2109 - 2070 \cdot 0.238 = 52112 \text{ J/mol} \quad (70)$$

($R=1.9872 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}=8.3143 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$). Sustituyendo estos valores en la ecuación (49), el calibrado de Ferry y Spear (1978) es:

$$O = 52112 - 19.51 \cdot T(K) + 0.238 \cdot P(\text{bar}) + 3 \cdot R \cdot T \cdot \ln K_D \quad (71)$$

que, despejando para T, queda:

$$T_{FS}({}^{\circ}\text{C}) = \frac{52112 + 0.238 \cdot P(\text{bar})}{19.51 - 24.943 \cdot \ln K_D} - 273.15 \quad (72)$$

En la **Figura 9** se presenta la solución gráfica de este calibrado.

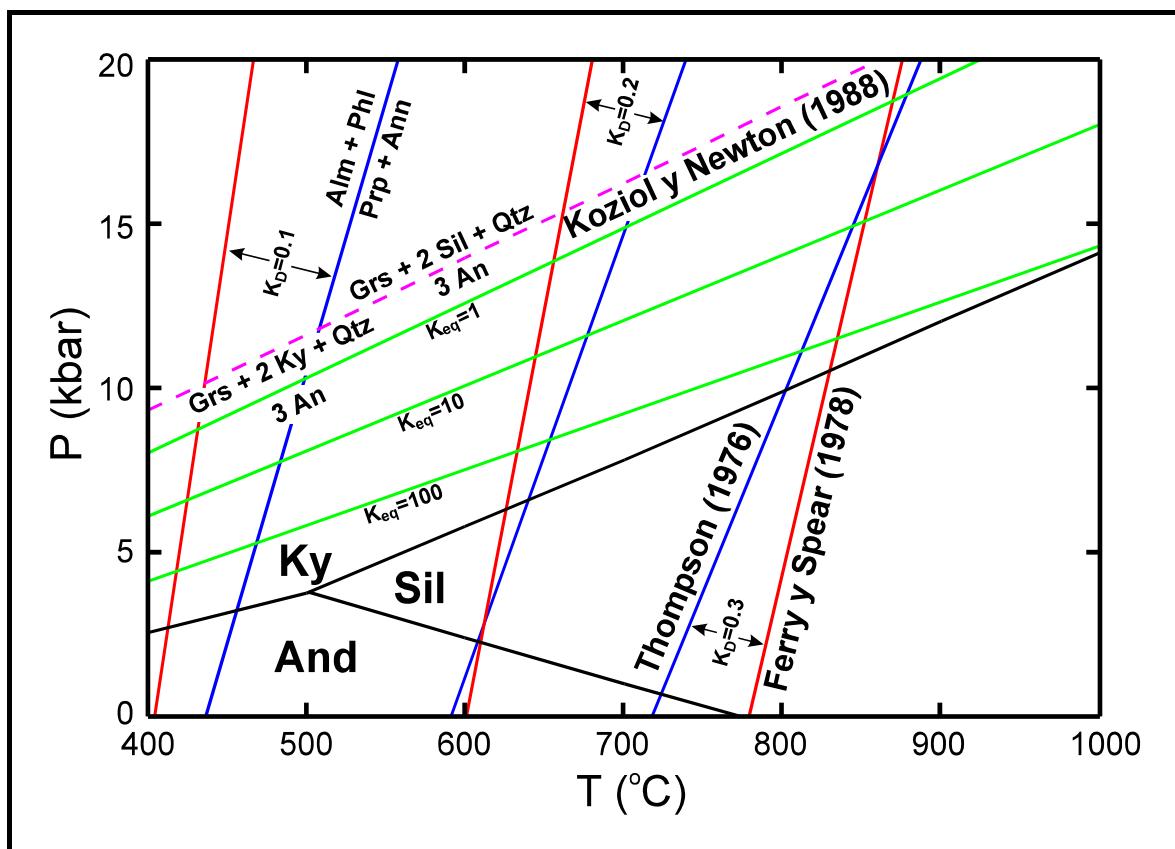


Figura 9. Soluciones de algunos calibrados del termómetro GARB (Thompson, 1976, empírico; Ferry y Spear, 1978, experimental) y barómetro GASP (Koziol y Newton, 1988; experimental). Nótese que, por comparación con la Figura 5, en este caso se ha representado K_D en lugar de K_{eq} ($= K_D^3$) para el termómetro, y que la proyección del equilibrio GASP entre las fases puras con sillimanita es metaestable. Los campos de estabilidad de los polimorfos de Al_2SiO_5 según Holdaway (1971).

Puede apreciarse que las isopletas de K_D son líneas con fuerte pendiente dP/dT . La función que define las pendientes es dependiente del K_D :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_r^o(1,298) - 3 \cdot R \cdot \ln K_D}{\Delta V_r^o(1,298)} = \frac{19.51 - 24.943 \cdot \ln K_D}{0.238} \quad (73)$$

variando entre 323 bar/grado para $K_D=0.1$ hasta 208 bar/grado para $K_D=0.3$. Esto implica que el termómetro es poco sensible a la presión de equilibrio asumida. Por otra parte, podemos apreciar la similitud de este calibrado con los resultados presentados en la **Figura 5**, donde la ecuación que describe el equilibrio no es lineal en P y T ya que incluye los incrementos de capacidad calorífica, de expansión térmica y de compresibilidad.

La aplicación de la ecuación (72) a rocas naturales debe ceñirse a las condiciones experimentales, i.e., entre 550 y 800 °C, a bajas presiones y composiciones de granate y biotita dentro del sistema pseudobinario Fe-Mg y con razones $(Mg/Fe)^{roca}$ bajas. Debido a la escasa dependencia de P, las extrapolaciones en la presión asumida de equilibrio no son problemáticas. Las extrapolaciones en temperatura no son problemáticas a alta T, ya que la coexistencia de granate+biotita en sistemas ricos en Fe rara vez supera los 800 °C. Las extrapolaciones a baja T son menos fiables ya que no queda garantizada la dependencia lineal entre $\ln K_D$ y $1/T$ y las soluciones Fe-Mg se desvían más fuertemente de la idealidad. En este sentido, parece que la suposición de comportamiento ideal de las soluciones en el sistema pseudobinario Fe-Mg es apropiada para la biotita, aunque no para el granate (e.g., Ganguly y Saxena, 1984, 1987).

La extrapolación en la composición de las fases es, claramente, la fuente de errores más importantes en la estimación de la temperatura de equilibrio. Esto es debido al comportamiento no ideal de mezclas cuaternarias Ca-Mn-Fe-Mg en el granate y Al-Ti-Fe-Mg (en las posiciones octaédricas) en la biotita. Ferry y Spear (1978) recomiendan el uso de su calibrado siempre que estos componentes adicionales se encuentre en baja proporción, en concreto $X_{Ca}^{Grt} + X_{Mn}^{Grt} < 0.2$ y $X_{Al}^{[VI],Bt} + X_{Ti}^{[VI],Bt} < 0.15$.

Antes de considerar el efecto de otros componentes, conviene describir brevemente el calibrado empírico de Thompson (1976), ya que ilustra los métodos de calibración empírica más comúnmente utilizados.

Thompson (1976) calibró el equilibrio de intercambio Fe-Mg entre biotita y granate a partir del conocimiento del K_D de asociaciones naturales cuyas temperaturas de equilibrio eran conocidas o *asumidas* por el autor (entre 500 y 700 °C). La ecuación termométrica se obtiene mediante un análisis de regresión lineal de $\ln K_D$ sobre $1/T$, que en este caso resulta en la ecuación ($r=0.976$):

$$\ln K_D = \frac{2739.67}{T} - 1.560 \quad (74)$$

en que la reacción de intercambio se escribe en sentido contrario al de la ecuación (37). Por esta razón, los signos de las constantes en la ecuación (74) son los contrarios a los encontrados por Ferry y Spear (1978), aunque los valores absolutos son similares (cf. eq. 66).

Comparando las ecuaciones (74) y (49), y teniendo en cuenta que $K_{eq}=K_D^3$, se pueden extraer los valores de las funciones termodinámicas molares mediante el procedimiento seguido para el calibrado de Ferry y Spear (1978) anteriormente discutido: $\Delta H_r(1,298)=-68334.72 \text{ J/mol}$, $\Delta S_r(1,298)=-38.11 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ y $\Delta V_r(1,298)=-0.5837 \text{ J/bar}\cdot\text{mol}$. Debe notarse que la aproximación empírica de Thompson (1976) considera implícitamente los efectos de componentes adicionales en solución, y las correspondientes desviaciones de la idealidad de las fases, ya que las fases naturales analizadas contienen cantidades apreciables de otros componentes que sustituyen a Fe y Mg. Por esta razón, *los valores extraídos para los incrementos de las propiedades termodinámicas no pueden hacerse equivalentes a los correspondientes valores de reacción entre los componentes puros*. En sentido estricto, estos valores corresponden a los incrementos de las propiedades termodinámicas de reacción entre los componentes puros más los incrementos respectivos de las propiedades termodinámicas *de exceso* de reacción. Sustituyendo los valores anteriores en la ecuación (49), y dividiendo por $3\cdot R$ para simplificar, obtenemos:

$$O = -2739.646 + 1.560\cdot T - 0.0234\cdot P + T \cdot \ln K_D \quad (75)$$

que puede solucionarse para T (P en bar):

$$T_{Th} (^{\circ}\text{C}) = \frac{2739.646 + 0.0234 \cdot P}{1.560 + \ln K_D} - 273.15 \quad (76)$$

En la **Figura 9** se presenta la solución gráfica de este calibrado. En este caso, las isopletas de K_D son líneas con pendiente dP/dT menores que las correspondientes al calibrado de Ferry y Spear (1978), debido a los distintos valores inferidos para los incrementos de entropía y, sobre todo, de volumen de reacción. La pendiente dP/dT calculada a partir de:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_r(1,298) - 3 \cdot R \cdot \ln K_D}{\Delta V_r(1,298)} = \frac{-38.11 - 3 \cdot R \cdot \ln K_D}{-0.5837} \quad (77)$$

varía entre 164 bar/grado para $K_D=10$ (equivalente a $K_D=0.1$ para la reacción escrita en sentido contrario, como en la ecuación 58) hasta 117 bar/grado para $K_D=3.33$ (equivalente a $K_D=0.3$ para la reacción escrita en sentido contrario). Esto implica que este calibrado es más sensible a la presión de equilibrio asumida que el de Ferry y Spear (1978).

En principio, podría concluirse que el calibrado de Thompson (1976) es más apropiado que el de Ferry y Spear (1978), ya que implícitamente considera el efecto de componentes adicionales y las desviaciones de la idealidad de las soluciones sólidas. No obstante, las temperaturas calculadas con este termómetro llevan asociadas una elevada incertidumbre debido a los errores en las estimaciones independientes de P y T para las asociaciones que sirvieron para su calibrado. A pesar de ello, algunos autores han señalado la validez “geológica” de este calibrado (e.g., Indares y Martignole, 1985, para rocas de alto grado).

Existen un gran número de modificaciones a los calibrados precedentes que introducen correcciones a-X (modelos de actividad) a fin de tener en cuenta las desviaciones de la idealidad de las soluciones sólidas naturales. Estas correcciones se han implementado generalmente al calibrado experimental de Ferry y Spear (1978), ya que las composiciones de las fases utilizadas corresponden al sistema pseudobinario Fe-Mg, y por lo tanto en los parámetros termodinámicos extraídos no existe término de exceso alguno correspondiente a la mezcla de otros componentes. En otras palabras, si las correcciones debidas a la mezcla no ideal de componentes adicionales son necesarias, su formulación analítica debe implementarse sobre ecuaciones que describan el sistema libre de esos componentes adicionales. Si estas correcciones se aplicasen los calibrados de Thompson (1976) o Perchuk y Laurent'eva (1983), que llevan implícitas estas correcciones, se sobrevaloraría el efecto de mezcla no ideal de otros componentes.

Todos los estudios que han analizado el intercambio Fe-Mg entre biotita y granate coinciden en la no-idealidad de ambas fases (ver Ganguly y Saxena, 1987), aunque prácticamente todos ellos se han focalizado en el problema de la solución sólida del granate, considerando que $\gamma_{\text{Fe}^{[VI]},\text{Bt}}=\gamma_{\text{Mg}^{[VI]},\text{Bt}}=1$. Para ilustrar los efectos de otros componentes, consideraremos aquí brevemente algunas de las modificaciones del calibrado de Ferry y Spear (1978) más populares.

Newton y Haselton (1981) y Hodges y Spear (1982) consideran el efecto de la desviación de la idealidad de las soluciones de granate y asumen que el comportamiento de la biotita es ideal. En este caso, podemos expresar la constante de equilibrio para el intercambio como (cf. ec. 55):

$$\ln K_{eq} = \ln(K_D)^3 + \ln\left(\frac{\gamma_{Mg}^{Grt}}{\gamma_{Fe}^{Grt}}\right)^3 \quad (78)$$

Estos autores modelizan el comportamiento no ideal del granate mediante el modelo de solución cuaternaria simétrica de Ganguly y Kennedy (1974) (o de mezcla simple, cf. Ganguly y Saxena, 1987, p.135). Este modelo considera sólo las interacciones binarias y no las multicomponentes en la expresión de la no-idealidad. Según este modelo, el incremento de *energía libre de exceso* de la reacción (por mol de cation intercambiado) es:

$$R \cdot T \cdot \ln(\gamma_{Mg}/\gamma_{Fe})^{Grt} = W_{FeMg}(X_{Fe} - X_{Mg}) + (W_{MgCa} - W_{FeCa}) \cdot X_{Ca} + (W_{MgMn} - W_{FeMn}) \cdot X_{Mn} \quad (79)$$

donde $X_i = i/(Fe+Mg+Ca+Mn)$ y W_{ij} son los parámetros de Margules de interacción binaria simétrica $i-j$ en el sistema cuaternario Ca-Mn-Fe-Mg. Este modelo no es aceptado actualmente debido, sobre todo, a la suposición de interacciones binarias simétricas. Newton y Haselton (1981) y Hodges y Spear (1982) consideran todos los parámetros de Margules = 0 excepto el parámetro de interacción entre Mg y Ca:

$$\begin{aligned} W_{MgCa} &= 3300 - 1.5 \cdot T \text{ cal/mol de catión} = \\ &= 13807.2 - 6.276 \cdot T \text{ J/mol de catión} \end{aligned} \quad (80)$$

Sustituyendo (80) y (79) en (78), y sustituyendo la expresión resultante en la ecuación (55), junto con los incrementos de las propiedades termodinámicas de la reacción de intercambio extraídos del calibrado de Ferry y Spear (1978), obtenemos la corrección siguiente:

$$O = 12454 - 4.662 \cdot T + 0.057 \cdot P + 3 \cdot R \cdot T \cdot \ln K_D + 3 \cdot (3300 - 1.5 \cdot T) \cdot X_{Ca}^{Grt} \quad (81)$$

y despejando para T:

$$T_{HS} (\text{°C}) = \frac{12454 + 0.057 \cdot P + 3 \cdot 3300 \cdot X_{Ca}^{Grt}}{4.662 - 3 \cdot R \cdot \ln K_D - 4.5 \cdot X_{Ca}^{Grt}} - 273.15 \quad (82)$$

donde las constantes se han expresado en calorías en lugar de en julios ya que es la formulación común en la literatura.

Ganguly y Saxena (1984, 1985), tras un análisis de los datos termodinámicos disponibles sugieren que la mezcla en el sistema binario Fe-Mg es asimétrica, y ofrecen otros valores para los parámetros de Margules de interacción binaria:

$$W_{MgCa} - W_{FeCa} = \Delta W_{Ca} = 3000 \pm 500 \text{ cal/mol de catión} \quad (83)$$

$$W_{MgMn} - W_{FeMn} = \Delta W_{Mn} = 3000 \pm 500 \text{ cal/mol de catión} \quad (84)$$

$$W_{FeMg} = W_{Fe-Mg} \cdot Mg / (Mg+Fe) + W_{Mg-Fe} \cdot (Fe / (Mg+Fe)) \quad (85)$$

$$W_{Fe-Mg} = 200 \text{ cal/mol de catión} \quad (86)$$

$$W_{Mg-Fe} = 2500 \pm 500 \text{ cal/mol de catión} \quad (87)$$

La corrección resultante es:

$$\begin{aligned} O = & 12454 - 4.662 \cdot T + 0.057 \cdot P + 3 \cdot R \cdot T \cdot \ln K_D + \\ & + 3 \cdot [W_{FeMg} \cdot (X_{Fe}^{Grt} - X_{Mg}^{Grt}) + \Delta W_{Ca} \cdot X_{Ca} + \Delta W_{Mn} \cdot X_{Mn}] \end{aligned} \quad (88)$$

de la que hay que despejar para T (con alguna otra modificación, ver Ganguly y Saxena, 1984 y 1985 para más detalles). Los parámetros de mezcla, y por lo tanto la corrección del calibrado, están definidos para composiciones de X_{Ca}^{Grt} y $X_{Mn}^{Grt} < 0.3$, y para valores de $(Fe/Mg)^{Grt} > 3$; en caso contrario la suposición de mezcla asimétrica no ideal entre Fe-Mg no está garantizada, por lo que podría obviarse el parámetro W_{FeMg} en la formulación termométrica (como es el caso de granates ricos en prp de grado alto).

Existen otras correcciones más recientes basadas en modelos de solución más refinados para el granate, entre los que pueden citarse los de Anovitz y Essene (1987), Geiger et al. (1987), Koziol y Newton (1989), Koziol (1990) y Berman (1990). En el caso de **Berman (1990)**, la solución se modeliza mediante un modelo general asimétrico cuaternario, y la ecuación que define el coeficiente de actividad del componente m es un polinomio de tercer grado en la composición expresable como:

$$n \cdot R \cdot T \cdot \ln \gamma_m = \sum_1^p W_{i,j,k} \cdot \left(\frac{Q_m \cdot X_i \cdot X_j \cdot X_k}{X_m} - 2 \cdot X_i \cdot X_j \cdot X_k \right) \quad (89)$$

donde cada parámetro de Margules $W_{i,j,k}$ es una función de P y T: $W^G_{i,j,k} = W^H_{i,j,k} - T \cdot W^S_{i,j,k} + P \cdot W^V_{i,j,k}$ (W^H , W^S y W^V se asumen constantes independientes de P, T y la composición), Q_m es un término que da cuenta del número de i, j y k que son iguales a m, y p es el número de parámetros de mezcla necesarios para una solución dada (número de permutaciones posibles entre i, j y k). Berman (1990) calculó los parámetros ternarios a partir de las interacciones binarias según el modelo de Wohl (1953):

$$W_{i,j,k} = (W_{i,i,j} + W_{i,j,j} + W_{i,i,k} + W_{i,k,k} + W_{j,j,k} + W_{j,k,k})/2 - C_{i,j,k} \quad (90)$$

aunque haciendo el término ternario $C_{i,j,k} = 0$ debido a la ausencia de datos experimentales necesarios para calibrar las interacciones ternarias. La extensión de la ecuación para almandino, por ejemplo, es:

$$\begin{aligned} 3 \cdot R \cdot T \cdot \ln \gamma_{Fe}^{Grt} = & \\ &= W_{112}(-2X_1^2X_2) + W_{122}(-2X_1X_2^2) + W_{113}(X_1^2-2X_1X_3) + W_{133}(2X_1X_3-2X_1X_3^2) + \\ &+ W_{114}(-2X_1^2X_4) + W_{144}(-2X_1X_4^2) + W_{223}(X_2^2-2X_2X_3^2) + W_{233}(2X_2X_3-2X_2X_3^2) + \\ &+ W_{224}(-2X_2^2X_4) + W_{244}(-2X_2X_4^2) + W_{334}(2X_3X_4-2X_3^2X_4) + W_{344}(X_4^2-2X_3X_4^2) + \\ &\quad + W_{123}(X_1X_2-2X_1X_2X_3) + W_{124}(-2X_1X_2X_4) + \\ &\quad + W_{134}(X_1X_4-2X_1X_2X_4) + W_{234}(X_2X_4-2X_2X_3X_4) \end{aligned} \quad (91)$$

donde las X_i se refieren a las fracciones molares de 1=Ca, 2=Mg, 3=Fe, 4=Mn, y $W_{i,j,k}$ como en la ecuación (89). La expresión de γ_{Fe}^{Grt} (91) y la correspondiente para γ_{Mg}^{Grt} deben sustituirse en la ecuación (78), y ésta última a su vez debe sustituirse en la ecuación (55), junto con los incrementos de las propiedades termodinámicas de la reacción de intercambio extraídos del calibrado de Ferry y Spear (1978) para obtener la corrección al termómetro. Nótese que en este caso, los $W_{i,j,k}$ son funciones de P, T y X_i , y el despeje de T es algo más complicado que en los casos anteriores. En principio, esta corrección permite extrapolar el calibrado de Ferry y Spear a cualquier composición de granate.

De la misma manera que para el granate, se han desarrollado expresiones de los coeficientes de actividad para los componentes en solución en la biotita. Estas han sido propuestas a partir del análisis de

datos naturales (Indares y Martignole, 1985; Sengupta et al., 1990; Hoisch, 1991), y experimentales (Patiño Douce et al., 1993). Como ejemplo, consideraremos aquí la corrección de Indares y Martignole (1985)

Estos autores consideran el efecto del Ti y Al^[VI] en la desviación de la idealidad de la biotita, asumiendo un modelo de solución cuaternaria simétrica Fe-Mg-Ti-Al en las posiciones octaédricas (Ganguly y Kennedy, 1974). El cálculo de $\Delta W_{Al^{[VI]},Bt} = W_{Mg-Al} - W_{Fe-Al}$ y $\Delta W_{Ti^{Bt}} = W_{Mg-Ti} - W_{Fe-Ti}$ es empírico, realizado por análisis de regresión sobre muestras de granulitas donde existen estimaciones independientes de P y T. El método es similar al utilizado por Thompson (1976), aunque en este caso la ecuación a la que se ajusta la regresión contiene como incógnitas los parámetros anteriores ($\Delta W_{Al^{[VI]},Bt} = m$, y $\Delta W_{Ti^{Bt}} = n$) y como coeficientes conocidos los incrementos de las propiedades termodinámicas de la reacción entre los componentes puros y los parámetros de mezcla del granate. En base a estos últimos, desarrollan dos formulaciones distintas, siguiendo los modelos de Newton y Haselton (1981) y Hodges y Spear (1982) por una parte (modelo A), y de Ganguly y Saxena (1984) por otra (modelo B). Este último modelo es modificado por Indares y Martignole (1985), quienes sugieren que el parámetro de Margules que describe la no-idealidad de la solución Fe-Mg (i.e. W_{FeMg}) en el granate puede no ser válido para valores de $(Fe/Mg)^{Grt} < 3$, tal y como señalan Ganguly y Saxena (1984), y para condiciones de alta T, por lo que no incluyen este parámetro en la regresión de los datos para obtener su corrección B. Las ecuaciones termométricas son (los parámetros y constantes en calorías):

$$T_{IM,A}(K) = \frac{12454 + 0.057P + 3 \cdot 3300X_{Ca}^{Grt} - 3(454X_{Al^{[VI]}}^{Bt} + 6767X_{Ti}^{Bt})}{4.662 - 3R \ln K_D + 3 \cdot 1.5X_{Ca}^{Grt}} \quad (92)$$

$$T_{IM,B}(K) = \frac{12454 + 0.057P + 3 \cdot 3000(X_{Ca}^{Grt} + X_{Mn}^{Grt}) - 3(1590X_{Al^{[VI]}}^{Bt} + 7451X_{Ti}^{Bt})}{4.662 - 3R \ln K_D} \quad (93)$$

donde los parámetros $\Delta W_{Al^{[VI]},Bt}$ y $\Delta W_{Ti^{Bt}}$ obtenidos en las regresiones son los coeficientes que multiplican a $X_{Al^{[VI]},Bt}$ y $X_{Ti^{Bt}}$, respectivamente, en cada ecuación.

Algunos autores han señalado los buenos resultados obtenidos con estas correcciones (e.g., Bohlen y Lindsley, 1987), aunque existen bastantes

limitaciones en su aplicabilidad. En primer lugar, debe restringirse a condiciones de facies de granulitas. Por otra parte, las correcciones propuestas pueden no ser satisfactorias para describir los efectos del Al y Ti en las biotitas, ya que el rango de variación composicional de las biotitas usadas por Indares y Martignole (1985) en las regresiones es muy limitado para resultar en valores de $\Delta W_{Al^{[VI]},Bt}$ y $\Delta W_{Ti^{Bt}}$ significativos (ver Ganguly y Saxena, 1987, p 238). Así, Sengupta et al. (1990) han evaluado los parámetros $(W_{Mg-Al}-W_{Fe-Al})^{Bt}$ y $(W_{Mg-Ti}-W_{Fe-Ti})^{Bt}$ para el intercambio Fe-Mg entre ortopiroxeno y biotita en granulitas siguiendo la misma técnica que Indares y Martignole (1985), resultando en 3595 cal/mol catión y 4423 cal/mol catión, respectivamente. Estos valores contrastan con los ofrecidos por Indares y Martignole (1985), sobre todo para el caso del modelo A (ver también Hoisch, 1991 y Patiño Douce et al., 1993). Finalmente, las restricciones impuestas por las muestras naturales utilizadas en las regresiones implican que estos calibrados deben aplicarse a rocas en las que $(Fe/Mg)^{Grt} < 3$ y donde el balance del $Al^{[VI]}$ y Ti en la biotita se verifique mediante la sustitución Ti-vacante y di-trioctaédrica (este último aspecto es remarcado por Indares y Martignole, 1985).

A pesar de estas limitaciones, muchos autores han aplicado los calibrados de Indares y Martignole (1985) bajo condiciones P-T-X fuera del rango utilizado en los calibrados, como en rocas de grado medio donde $(Fe/Mg)^{Grt} > 3$, y sin demostrar que la solución de biotita en las posiciones octaédricas se ajusta a las premisas indicadas más arriba.

BATOMETRÍA EN BASE A EQUILIBRIOS DE TRANSFERENCIA NETA: BARÓMETRO GASP

Como se ha indicado más arriba, los equilibrios de transferencia neta sólido-sólido suelen presentar incrementos de volumen de reacción suficientes para ser utilizados como barómetros (Tabla 3). De entre ellos, el basado en el equilibrio entre granate, silicato de Al, cuarzo y plagioclasa (GASP), expresado mediante la reacción de transferencia neta entre los componentes de fase grossularia, silicato de Al, cuarzo, y anortita (ec. 36; ver Tabla 3 para referencias), ha sido uno de los mejor estudiados.

El calibrado de este equilibrio puede abordarse partiendo de la condición (23):

$$\Delta G_r^o(P, T) = -RT \ln \left(\frac{(a_{an})^3}{a_{grs} (a_{als})^2 a_{qtz}} \right) = -RT \ln \left(\frac{(a_{an})^3}{a_{grs}} \right) \quad (94)$$

donde las actividades de los componentes cuarzo y silicato de Al son $a_{qtz}^{Qtz} = a_{als}^{K_y,Sil,And} = 1$ ya que las fases cuarzo y silicato de Al pueden

considerarse puras. La aplicación práctica de este barómetro necesita, por tanto, conocer formulaciones explícitas para $\Delta G_f^\circ(P,T)$ y disponer de modelos de actividad para el granate y la plagioclasa. Abordaremos estos dos aspectos a continuación.

Calibrados del Equilibrio GASP entre las Fases Puras

El calibrado del equilibrio entre las fases puras es el primer estadio en la calibración de una reacción, ya que permiten deducir los incrementos de las propiedades termodinámicas que permite conocer $\Delta G_f^\circ(P,T)$. La reacción entre las fases puras define el límite superior de estabilidad de anortita a alta presión, y su localización en el espacio P-T tiene lugar en el campo de estabilidad de la distena (**Figura 8b**).

Las calibraciones experimentales de la reacción GASP entre las fases puras incluyen los trabajos de Hays (1967), Hariya y Kennedy (1968), Schmid et al. (1978), Goldsmith (1980), Gasparik (1984) y Koziol y Newton (1988). De ellos, el calibrado de Goldsmith (1980) primero, y el de Koziol y Newton (1988) después, han sido los más utilizados para realizar estimaciones de presión. A partir de los datos de **Goldsmith (1980)**, la ecuación que describe la reacción entre las fases puras con distena es:

$$P^o \text{ (bar)} = -2100 + 23.2 \cdot T \text{ (}^\circ\text{C)}, \text{ con distena} \quad (95)$$

De este calibrado y del calibrado experimental de la reacción Ky=Sil de Holdaway (1971), Newton y Haselton (1981) ofrecen la correspondiente ecuación para la reacción con silimanita:

$$P^o \text{ (bar)} = -600 + 23.6 \cdot T \text{ (}^\circ\text{C)}, \text{ con silimanita} \quad (96)^{11}$$

Los experimentos de Goldsmith (1980) fueron conducidos a alta T (>900 °C) por necesidades cinéticas, persiguiendo acotar de manera lo más precisa posible el equilibrio mediante inversiones en la dirección de la reacción. En las aplicaciones prácticas del barómetro GASP, esto introduce una fuente incertidumbre adicional a la del propio calibrado experimental, ya que hay que hacer una extrapolación a temperaturas propias del metamorfismo, generalmente menores de 800 °C. Debido a esta fuente de error, se reconoce

¹¹A partir de una comunicación personal de Newton, Ganguly y Saxena (1984) señalan que esta ecuación es errónea; la expresión que debe utilizarse para el equilibrio con silimanita es (derivada por E. Froese): $P^o \text{ (kbar)} = -1.17 + 0.0238 \cdot T \text{ (C)}$.

una incertidumbre de ± 3 kbar para las presiones calculadas con este calibrado.

Más recientemente, Koziol y Newton (1988) han calibrado la reacción entre las fases puras contando con mejoras técnicas que permiten reducir el error experimental. Además, aunque los experimentos se realizaron a alta P y T (>900 °C y >18 kbar), estos autores localizan un punto de la reacción a baja P y T (650 °C y entre 14-15 kbar, obtenido a partir de los calibrados experimentales de las reacciones $2\text{Zo}+\text{Ky}+\text{Qz}=4\text{An}+\text{H}_2\text{O}$ y $4\text{Zo}+\text{Qz}=5\text{An}+\text{Grs}+2\text{H}_2\text{O}$, **Figura 8b**) que permite reducir sustancialmente la incertidumbre debida a la extrapolación de la reacción entre las fases puras al rango P-T propio del metamorfismo cortical. La incertidumbre asignada por Koziol y Newton (1988) es de ± 650 bar a 600 °C y ± 400 bar a 1000 °C. Los calibrados de la reacción entre las fases puras con distena y silimanita que ofrecen estos autores son (**Figuras 8b y 9**):

$$P^o \text{ (bar)} = -1093 + 22.80 \cdot T \text{ (°C)} \text{ con distena} \quad (97)$$

$$P^o \text{ (bar)} = -25 + 23.41 \cdot T \text{ (°C)} - 0.0001872 \cdot T^2 \text{ (°C)} \text{ con silimanita} \quad (98)$$

En la **Figura 9** puede apreciarse que el equilibrio estable entre las fases puras ocurre en el campo de la distena, y, consecuentemente, el equilibrio con silimanita es metaestable. A partir de las ecuaciones (97) y (98) pueden extraerse los incrementos de las propiedades termodinámicas de las reacciones entre las fases puras. El procedimiento es idéntico al realizado anteriormente para los calibrados del termómetro biotita-granate, esto es, se asume que $\Delta C_{pr} = 0$ y $\Delta V_r(P,T) = \text{constante}$. Como ejemplo, analizaremos la reacción con distena. En primer lugar hay que transformar la ecuación (97) para expresar T en grados Kelvin; despejando T (°C) en (97), sumando 273.15 °C y volviendo a despejar para P obtenemos:

$$P_{ky}^o \text{ (bar)} = -7320.8 + 22.80 \cdot T \text{ (K)} \quad (97b)$$

Considerando que el incremento de volumen para la reacción con distena es $\Delta V_r^o(1,298)=6.605 \text{ J/mol}\cdot\text{bar}$ (calculado a partir de los datos termodinámicos de Holland y Powell, 1990), y teniendo en cuenta que en el equilibrio entre los componentes puros $K_{eq}=1$ (i.e., $R \cdot T \cdot \ln K_{eq}=0$), tenemos, reordenando (97b) y multiplicando por $\Delta V_r^o(1,298)$:

$$\begin{aligned} 0 &= (6.605) \cdot 7320.8 - (6.605) \cdot 22.80 \cdot T + (6.605) \cdot P^0_{ky} + R \cdot T \cdot \ln(1) \\ 0 &= 48353.9 - 150.69 \cdot T + 6.605 \cdot P^0_{ky} \end{aligned} \quad (99)$$

de donde se deduce que $\Delta H_r^\circ(1,298)=48353.9$ J/mol y $\Delta S_r^\circ(1,298)=150.69$ J/mol·K. Sustituyendo estos valores en la ecuación (49) se obtiene la expresión barométrica:

$$0 = 48353.9 - 150.69 \cdot T (K) + 6.605 \cdot P + R \cdot T \cdot \ln K_{eq} \quad (100)$$

que puede despejarse para P si las funciones explícitas de las actividades de grosularia y anortita no dependen de P (lo cual no es el caso, como veremos más adelante). La solución gráfica de este calibrado se presenta en la **Figura 9**. Puede apreciarse que las isopletas de K_{eq} son líneas con pendiente dP/dT baja:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_r^\circ(1,298) - R \cdot \ln K_{eq}}{\Delta V_r^\circ(1,298)} = \frac{150.69 - 8.3143 \cdot \ln K_{eq}}{6.605} \quad (101)$$

que varía de 22.8 bar/grado para $K_{eq}=1$ hasta 11.2 bar/grado para $K_{eq}=10000$ (en este caso el equilibrio con distena es metaestable, como se ilustra en la **Figura 5**, por lo que no ha sido representado en la **Figura 9**). Un procedimiento idéntico puede seguirse para las reacciones con sillimanita y andalucita (ver **Figura 5**, donde la función que describe el equilibrio no es lineal en P y T ya que incluye los incrementos de capacidad calorífica, expansión térmica y compresibilidad isotermica).

De la ecuación (100) puede deducirse que el aumento de presión (a T constante) implica disminuir el valor de K_{eq} (**Figuras 5 y 9**), lo que supone aumentar los valores $X_{Ca^{Grt}}$, disminuir X_{an} , o ambos. Esto es lo que ocurre en las rocas naturales, donde se observa que a medida que aumenta la presión de equilibramiento, el granate es más rico en grosularia y la plagioclasa en albita. No obstante, este criterio cualitativo no es aplicable en sentido estricto ya que, en sistemas naturales multivariantes la composición de las fases es dependiente de P, T y de la *composición del sistema*. Así, rocas ricas en Ca presentarán granate y plagioclasa ricos en Ca, y es posible encontrar rocas equilibradas bajo las mismas condiciones P-T con composiciones de las fases contrastadas, aunque la constante de equilibrio debe ser la misma.

Modelos de Actividad de Granate y Plagioclasa

Ghent (1976) mostró la aplicabilidad del barómetro GASP en asociaciones metapelíticas de medio y alto grado, si bien, ante la ausencia de modelos de solución asequibles para el granate y plagioclasa consideró un comportamiento ideal para ambas fases (i.e., $a_{grs}=X_{Ca}^{Grt}$ y $a_{an}=X_{an}$). Este autor indicó que los datos experimentales obtenidos por Ganguly y Kennedy (1974) en granates naturales y por Orville (1972) en plagioclasa indican que las actividades de grosularia en concentraciones diluidas y de anortita y albita son mayores que sus fracciones molares. Aunque la no consideración de estos comportamientos no ideales supone infraestimar las estimaciones de P en el primer caso (granate) y sobreestimarlas en el segundo (plagioclasa), Ghent (1976) sugirió que ambos efectos parecen cancelarse mutuamente, por lo que las estimaciones realizadas por Ghent (1976) considerando las soluciones ideales en distintas asociaciones naturales coinciden aproximadamente con las predecibles a partir de los campos de estabilidad de los polimorfos de Al_2SiO_5 . Con posterioridad a Ghent (1976), la mayoría de las aplicaciones de este barómetro han considerado modelos de mezcla no ideales.

La solución sólida de granate suele describirse mediante modelos de mezcla generales, de tipo iónico multiposicional, como los presentados más arriba (ec. 53). En estos modelos, la función de actividad de la grosularia que debe sustituirse en la ecuación (94) es:

$$a_{grs}=X_{grs}^3 \cdot \gamma_{grs}^3 \quad (102)$$

ya que la multiplicidad de la posición estructural donde se mezcla el Ca es 3, según se ha definido la reacción en la ecuación (36).

Lo mismo puede decirse de la solución sólida de plagioclasa, aunque en este caso existen complicaciones adicionales derivadas de su estado de ordenamiento y del principio de *Al-avoidance*. Según este principio, la mezcla en las posiciones tetraédricas no es completamente azarosa, de forma que la estructura de la plagioclasa no presentaría enlaces Al-O-Al encadenados, lo cual supone modificar la expresión de la entropía de mezcla iónica ideal (Kerrick y Darken, 1975; Tema 3). Ejemplos de modelos de soluciones binaria (ab-or) y ternaria (ab-an-or) son Saxena y Ribbe (1972), Newton et al. (1980), Newton y Haselton (1981), Hodges y Spear (1982), Ghiorso (1984), Green y Ustdansky (1986), Fuhrman y Lindsley (1988) y Elkins y Grove (1990). En el caso del modelo de Fuhrman y Lindsley (1988), la expresión de a_{an} es:

$$\begin{aligned}
 a_{an} = & [X_{an} \cdot (1 + X_{an})^2 / 4] \cdot \\
 & \cdot \exp\{(W_{or-ab}[X_{ab}X_{or}(0.5-X_{an}-2X_{ab})] + W_{ab-or}[X_{ab}X_{or}(0.5-X_{an}-2X_{or})] + \\
 & + W_{or-an}[2X_{or}X_{an}(1-X_{an})+X_{ab}X_{or}(0.5-X_{an})] + W_{an-or}[X_{or}^2(1-2X_{an})+X_{ab}X_{or}(0.5-X_{an})] + \\
 & + W_{ab-an}[2X_{ab}X_{an}(1-X_{an}) + X_{ab}X_{or}(0.5-X_{an})] + W_{an-ab}[X_{ab}^2(1-2X_{an}) + X_{ab}X_{or}(0.5-X_{an})] + \\
 & + W_{or-ab-an}[X_{or}X_{ab}(1-2X_{an})]) / (R \cdot T)\} \\
 & (103)
 \end{aligned}$$

donde los valores de los parámetros de Margules W son funciones de P y T: $W^G = W^H \cdot T \cdot W^S + P \cdot W^V$ (W^H , W^S y W^V se asumen constantes independientes de P, T y la composición). Como puede apreciarse, en este modelo de mezcla las relaciones a-X no son del tipo $a_i = X_i \cdot \gamma_i$. Esto se debe a que el término *ideal* de la actividad de la anortita, que es el primer factor del lado derecho de la expresión que multiplica al exponencial (i.e., al coeficiente de actividad), resulta del principio de *Al-avoidance* mencionado anteriormente.

La utilización de modelos de mezcla como el anterior, donde la actividad de los componentes depende explícitamente de P y T, hace necesario despejar P de la función de K_{eq} para obtener una solución de presión.

SOLUCIONES P-T SIMULTÁNEAS

Como hemos visto más arriba, existe un número elevado de potenciales equilibrios que pueden ser utilizados para obtener información P-T en asociaciones de fases determinadas en equilibrio (eq. 34). Por esta razón, el procedimiento más habitual en termobarometría no es la estimación de T conocida P mediante la ecuación (50), o viceversa mediante la ecuación (51), sino la *estimación simultánea de P y T* a partir de dos equilibrios. Este procedimiento, que es claramente mucho más ventajoso por cuanto las condiciones P-T quedan definidas de manera única, supone solucionar dos ecuaciones del tipo (49), una vez se disponga de modelos de solución para las fases implicadas. Los criterios discutidos anteriormente para considerar la adecuación de los posibles equilibrios entre componentes de las fases de una roca con fines termométricos y barométricos siguen siendo válidos para el caso de soluciones simultáneas. Así, es conveniente seleccionar dos equilibrios con pendientes dP/dT fuertemente contrastadas para minimizar la incertidumbre asociada a la intersección, que resulta de la incertidumbre en la estimación de las constantes de equilibrio. En este sentido, la utilización del termómetro GARB y el barómetro GASP en metapelitas está completamente justificada. En las **Tablas 1-3** se enumeran un gran número de equilibrios que han sido calibrados con fines termobarométricos. La mayoría de estos equilibrios pueden aplicarse en rocas de composición común, por lo que es generalmente posible obtener soluciones P-T únicas.

El método de la solución simultánea presenta un problema de aplicación importante:

*es necesario asumir que **los dos** equilibrios seleccionados se bloquearon bajo las mismas condiciones P-T.*

El cumplimiento de las condiciones para suponer el equilibrio en rocas naturales enumeradas más arriba permite confiar en la significación geológica de una solución simultánea. En estos casos, las soluciones P-T simultáneas se identifican con las condiciones de **pico térmico** sufridas por las rocas, ya que los impedimentos cinéticos para alcanzar el equilibrio están minimizados.

No obstante, esta situación dista mucho de ser general, ya que las distintas reacciones que han operado en una roca presentan condiciones de bloqueo P-T diferentes. Así, los equilibrios de transferencia neta (i.e., barómetros) suelen presentar temperaturas efectivas de bloqueo más elevadas que los equilibrios de intercambio (i.e., termómetros), ya que la energía de activación necesaria para que progresen los primeros es más elevada que para los segundos (el intercambio de dos elementos no implica reordenamiento de las estructuras). Si esta situación se da en una roca, por ejemplo en una roca de grado medio o alto que sufre un enfriamiento lento, es obvio que la solución simultánea obtenida carece de significado geológico alguno (i.e., no es un punto de la trayectoria P-T de la roca).

Otro problema fundamental en la aplicación práctica de la termobarometría es la elección de calibrados y modelos de solución. La elección se complica si se tiene en cuenta que es posible obtener un elevado número de formulaciones analíticas simplemente combinando distintos modelos de solución. Los ejemplos de calibrados/correcciones del termómetro GARB y del barómetro GASP presentados más arriba ilustran claramente el problema. Estos dos equilibrios pueden solucionarse actualmente con más de 10 calibrados/correcciones distintas, por lo que el número de soluciones P-T simultáneas posibles es muy elevado. Además, en no pocos casos, la aplicación de todos ellos a rocas naturales resulta en temperaturas y presiones, o soluciones simultáneas P-T, dispares. ¿Qué hacer entonces?

La elección de un calibrado y de modelos de actividad es una decisión que debe basarse en criterios objetivos, entre los cuales el más importante es el que incluye todas las limitaciones intrínsecas de cada calibrado/corrección. En base a este criterio, el petrólogo suele poder decidir considerando los rangos P-T-X bajo los que el calibrado/corrección fue

obtenido. Sin embargo, dentro de estas limitaciones intrínsecas se encuentra el grado de fiabilidad que se otorga a los modelos y parámetros termodinámicos (experimentales y/o empíricos) que describen las soluciones sólidas. Este aspecto, es generalmente difícil de evaluar por el petrólogo no especialista, que suele confiar su decisión en base a otros criterios como información geológica adicional, consistencia inter-muestra, o, simplemente, su intuición geológica. Este problema es grave, ya que en muchos casos la elección entre distintos calibrados/correcciones resta valor al objetivo fundamental de la termobarometría, que no es otro que la obtención de una estimación P-T cuantitativa e independiente.

La termobarometría es una técnica sencilla de aplicar, pero sus resultados no son siempre fáciles de interpretar.

EJEMPLOS

Como ejemplo de cálculos termobarométricos, abordaremos un caso clásico de la literatura. Se trata de metapelitas del monte Moosilauke en New Hampshire, USA. Este área ha sido objeto de estudios detallados, y es un buen caso de estudio ya que se piensa que las condiciones metamórficas sufridas están muy cerca del punto triple de los silicatos de Al (e.g., Hodges y Spear, 1982).

Una de las muestras estudiadas por Hodges y Spear (1982), presenta las siguientes fases: granate ($X_{\text{alm}}=0.732$, $X_{\text{prp}}=0.099$, $X_{\text{grs}}=0.030$, $X_{\text{sps}}=0.139$), biotita ($X_{\text{Fe}}^{[\text{VI}]}=0.399$, $X_{\text{Mg}}^{[\text{VI}]}=0.405$, $X_{\text{Al}}^{[\text{VI}]}=0.168$, $X_{\text{Ti}}^{[\text{VI}]}=0.025$), plagioclasa ($X_{\text{ab}}=0.832$, $X_{\text{an}}=0.142$, $X_{\text{or}}=0.026$), además de cuarzo, moscovita, clorita, estaurolita, sillimanita, ilmenita y grafito. En la **Figura 10** se representan las soluciones para distintos calibrados/correcciones del termómetro GARB y del barómetro GASP. Puede apreciarse que la dispersión en las presiones y temperaturas calculadas a partir de un único conjunto de composiciones de fases coexistentes es elevada. Si se excluye el calibrado de Thompson (1976), la dispersión en las curvas del termómetro GARB se debe exclusivamente a las distintas correcciones de actividad. La dispersión en las curvas del barómetro GASP se debe tanto a la utilización de los calibrados experimentales de Goldsmith (1980) y Koziol y Newton (1988) como de distintas correcciones de actividad. En conjunto, el rango de temperaturas y presiones calculadas es de ≈ 100 °C y ≈ 4 kbar (**Figura 10**), lo cual representa, claramente, un resultado bastante ambiguo.

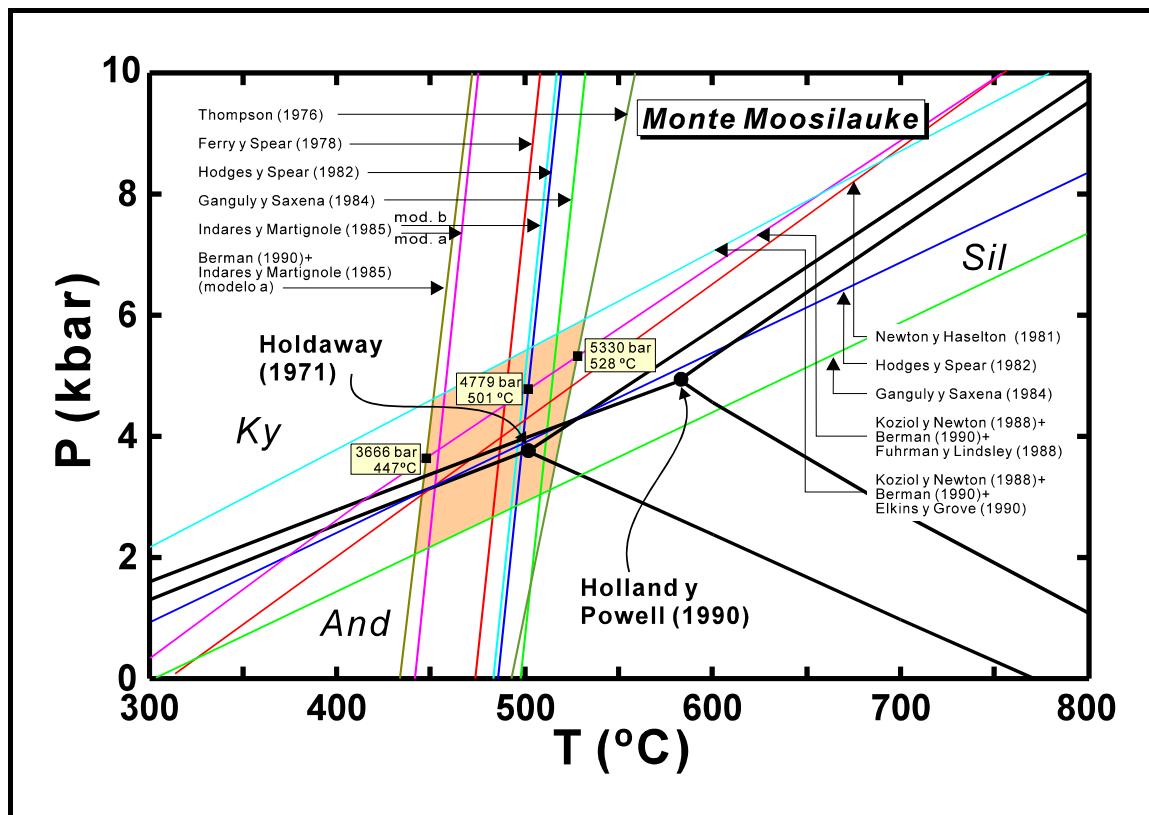


Figura 10. Soluciones de algunos calibrados/correcciones del termómetro GARB y barómetro GASP para la muestra 90A de Hodges y Spear (1982) del monte Moosilauke (New Hampshire, USA). Los campos de estabilidad de los polimorfos de Al_2SiO_5 según Holdaway (1971) y Holland y Powell (1990). Nótese la dispersión en las presiones y temperaturas calculadas a partir de un único conjunto de composiciones minerales. El polígono sombreado denota el rango de condiciones P-T calculadas, que se distribuyen alrededor del punto triple de Holdaway (1971).

Ante esta dispersión, ¿que calibrado/corrección ofrece el resultado más exacto? Como se ha comentado más arriba, esta no es una cuestión fácil de resolver. Los calibrados/correcciones de Thompson (1976), Hodges y Spear (1982), Indares y Martignole (1985) se basan en inferencias empíricas sobre las condiciones de equilibramiento de rocas naturales, por lo que están sujetos a un grado de incertidumbre elevado. En este sentido, es de notar que las correcciones de actividad de Hodges y Spear (1982) para el termómetro GARB y el barómetro GASP se basan precisamente en la suposición de que las rocas del monte Moosilauke se equilibraron en las cercanías del punto triple de los silicatos de Al. Estos autores asumieron las condiciones P-T del punto triple de Holdaway (1971), por lo que no es de extrañar que éste último y la correspondiente solución simultánea estén muy próximos (**Figura 10**). En el caso de que tal suposición sea incorrecta,

ya sea porque las rocas no se hubiesen equilibrado en las cercanías del punto triple, o porque el diagrama de Holdaway (1971) fuese incorrecto, la corrección de Hodges y Spear (1982) no ofrecería garantía de fiabilidad alguna. Por estas razones, es conveniente conceder más fiabilidad a los calibrados/correcciones basados en datos experimentales y cuya consistencia inter-muestra e inter-área haya sido constatada. Este aspecto dista mucho de estar solucionado, incluso para equilibrios muy estudiados como el termómetro GARB y el barómetro GASP.

PRECISIÓN Y EXACTITUD EN TERMOBAROMETRÍA

Una correcta interpretación de los datos P-T estimados en una roca necesita de una evaluación de la incertidumbre inherente a los cálculos. Esta incertidumbre resulta de la propagación de los errores asociados a los distintos parámetros que deben conocerse para solucionar la ecuación (49) para P o T. Por tanto, dependiendo de la exactitud con la que se conozcan los parámetros anteriores así será la incertidumbre de una estimación de P o T. La transmisión de errores ha sido considerada más arriba de manera cualitativa, al evaluar el efecto del error en la estimación de K_{eq} sobre los cálculos de temperatura (a P constante) en reacciones con entalpías de reacción contrastadas.

No se pretende aquí revisar en detalle el cálculo de errores propagados, que ha sido tratado en sus diversos aspectos por Powell (1985), Hodges y Crowley (1985), Hodges y McKenna (1987), McKenna y Hodges (1988), Kohn y Spear (1991a y b) y Powell y Holland (1985, 1988, 1994). El objetivo a cubrir es ofrecer una visión general de los factores que controlan la incertidumbre en las estimaciones termobarométricas, y presentar algunos cálculos sencillos.

FUENTES DE INCERTIDUMBRE

Las fuentes de incertidumbre inherentes a los cálculos termobarométricos son:

- Errores en las propiedades termodinámicas de reacción.
- Imprecisiones en la determinación de la composición mineral.

- Imperfecciones en los modelos de solución, debido al conocimiento muy limitado del comportamiento de las soluciones sólidas.
- Heterogeneidad composicional debida a la ausencia de equilibrio perfecto.
- Errores en las estimaciones independientes de temperatura (para barómetros) y de presión (para termómetros).

La estimación de los errores en las **propiedades termodinámicas** de reacción depende del método por el cual se calculen las mismas. Las propiedades termodinámicas de reacción pueden obtenerse directamente, a partir de calibrados experimentales o empíricos de la reacción como los presentados más arriba. En este caso, los métodos de regresión permiten obtener estimaciones del error en los incrementos de entalpía y entropía de reacción (el incremento de volumen de reacción se debe conocer previamente). Generalmente, el error en la entalpía de reacción es el más elevado. Alternativamente, las propiedades termodinámicas de reacción pueden calcularse a partir de las propiedades de las fases puras. De nuevo, la entalpía molar es la propiedad peor conocida, ya que se determina a partir de experimentos de calorimetría, o mediante métodos de regresión sobre datos experimentales de equilibrios de fases (i.e., bases de datos internamente consistentes). En cambio, el volumen molar puede determinarse con bastante precisión a partir del volumen de la celdilla unidad obtenido mediante estudios de difracción de RX. Así mismo, la entropía molar también puede conocerse con bastante precisión, ya que su componente térmico (entropía de la tercera ley) se obtiene del conocimiento de la capacidad calorífica, que puede estimarse con bastante exactitud, y su componente configuracional, de existir es estimable con métodos de difracción de RX. Los errores en las propiedades termodinámicas pueden considerarse pequeños en el caso de bastantes fases puras comunes que han sido profusamente estudiadas. Las bases de datos termodinámicos suelen ofrecer los errores asociados a estas propiedades. En general, la incertidumbre en el cálculo de T y P debido a los errores en las propiedades termodinámicas de reacción es mayor de unas decenas de grados y unas centenas de bares.

Los errores en la estimación de la **composición mineral** derivados de defectos en la instrumentación analítica pueden ser importantes en algunos casos (e.g., calibración defectuosa), aunque generalmente son pequeños para los elementos mayores de las fases ($<\pm 2\%$ relativo) debido a la excelente reproducibilidad de aparatos tales como la microsonda electrónica. Sin

embargo, el error en el cálculo de la fórmula estructural, necesaria para evaluar las proporciones molares de los componentes, puede ser elevado si no se dispone de análisis completos en fases de hierro e hidratadas. Esta fuente de error es común debido a que la mayor parte de los análisis se obtienen actualmente con microsonda electrónica, que no permite una estimación independiente de Fe^{3+} , Fe^{2+} y H^+ .

Las imperfecciones de los **modelos de solución** disponibles para las soluciones sólidas constituyen la fuente de error más importante en las estimaciones termobarométricas en rocas. En apartados precedentes hemos tenido ocasión de comprobar la fuerte dispersión en los resultados termobarométricos que resultan de la consideración de distintos modelos de solución (Figura 10). En este sentido Holland y Powell (1990, p.110) señalan: "...geobarometry is less precise than its practitioners would have us believe, and the problem usually lies not with the calibrations or with the thermodynamic data used for the equilibria but with poorly-known activity-composition relations for the end-members in the mineral phase". Este error es difícilmente cuantificable, debido a la dificultad en la descripción del comportamiento energético de soluciones sólidas complejas. Incluso en soluciones sólidas relativamente simples y que han sido muy estudiadas, como el granate, los errores debidos a las imperfecciones de los modelos de solución son elevados. Como indican Koziol y Newton (1989, p. 423): "An error in the activity coefficient of a garnet component, specially a dilute component such as grossular or pyrope in garnets from pelitic rocks, can make a large difference in the calculated activity of that component, which translates into sizable errors in the calculated temperatures and pressures of recrystallization of natural assemblages". En fases más complejas (e.g., biotita, piroxenos, anfíboles), este tipo de error es mucho más importante, ya que los modelos de solución disponibles aplican en sistemas simples, esto es, cuando las fases presentan un número limitado de componentes, y en no pocos casos se recurre a la consideración de comportamiento ideal (e.g., como hemos visto anteriormente para la biotita en el termómetro GARB).

El error debido al grado de **heterogeneidad composicional** en las fases es el resultado del grado de equilibrio que presente la roca. Dejando aparte las zonaciones minerales progradas, estas heterogeneidades composicionales se desarrollan generalmente en fases que se reequilibran con facilidad durante la sección retrógrada de la trayectoria P-T (e.g., biotita). Como se ha indicado previamente, en estos casos no existe garantía de que las composiciones seleccionadas representen composiciones de equilibrio. Es necesario por tanto realizar análisis detallados de la heterogeneidad composicional, para deducir posibles composiciones equilibradas en estadios sucesivos. La magnitud de este error depende de la heterogeneidad

composicional, y en consecuencia, de la historia metamórfica de la región estudiada y de la selección de las muestras. En algunos casos, como en las unidades alpujárrides de las zonas internas de las Cordilleras Béticas, esta fuente de error es la más importante (García-Casco, 1993).

Finalmente, el error en las **estimaciones independientes de T** (para barómetros) **y de P** (para termómetros) puede ser importante dependiendo de los equilibrios (o métodos alternativos) de estimación. Si se utilizan equilibrios de fases, la estimación de estos errores es complicada, ya que todos los equilibrios son en mayor o menor medida dependientes de P y T. En consecuencia, estamos ante un ciclo irresoluble: no puede conocerse P sin conocer previamente T, y para ello debemos conocer P. Esta situación se resuelve si la técnica termobarométrica utilizada es la *solución simultánea* de dos equilibrios. La intersección define de manera única la temperatura a la que debe calcularse el barómetro y la presión a la que debe calcularse el termómetro, lo cual permite estimar los errores de P y T en la intersección.

De esta breve consideración, puede concluirse que la segunda y tercera fuentes de error enumeradas son las más importantes en la mayor parte de los casos prácticos, particularmente si las asociaciones de fases se acercan al equilibrio.

ECUACIÓN DE PROPAGACIÓN DEL ERROR

La ecuación básica de transmisión de errores estadísticos es:

$$\sigma_y^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial Y}{\partial X_i} \right) \left(\frac{\partial Y}{\partial X_j} \right) \sigma_{X_i} \sigma_{X_j} \rho_{X_i X_j} \quad (104)$$

donde Y es la variable dependiente para la que calculamos el error propagado, $X_{i(=1..n)}$ y $X_{j(=1..n)}$ son las variables independientes de Y ($Y=f(X_1, X_2, \dots, X_n)$), σ_{X_i} y σ_{X_j} son las desviaciones estándar (i.e., error) de las variables independientes X_i y X_j , y $\rho_{X_i X_j}$ es el coeficiente de correlación entre X_i y X_j .

Consideremos como ejemplo el error transmitido en la estimación de T mediante un termómetro. Partiendo de la ecuación termométrica general simplificada (50):

$$T = \frac{\Delta H_r^o(1,298) + P \cdot \Delta V_r^o(1,298)}{\Delta S_r^o(1,298) - R \cdot \ln K_{eq}} \quad (50)$$

donde se asume que $\Delta C_{Pr} = \Delta \alpha_r = \Delta \beta_r = 0$, apreciamos que T es una función de 5 variables (R es constante y sin error). La expansión de la ecuación (104) considerando errores en las cinco variables, y notando que $\rho x_i x_i = 1$, resulta en:

$$\sigma_T^2 = \left[\begin{array}{l} \left(\frac{d}{d\Delta H} T \right)^2 \cdot \sigma_{\Delta H}^2 + \left(\frac{d}{d\Delta H} T \right) \cdot \left(\frac{d}{dP} T \right) \cdot \sigma_{\Delta H} \cdot \sigma_{P \cdot \rho} \Delta HP + \left(\frac{d}{d\Delta H} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\Delta V} T \right) \cdot \sigma_{\Delta H} \cdot \sigma_{\Delta V \cdot \rho} \Delta H \Delta V \dots \\ + \left(\frac{d}{d\Delta H} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\Delta S} T \right) \cdot \sigma_{\Delta H} \cdot \sigma_{\Delta S \cdot \rho} \Delta H \Delta S + \left(\frac{d}{d\Delta H} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\ln K} T \right) \cdot \sigma_{\Delta H} \cdot \sigma_{\ln K \cdot \rho} \Delta H \ln K \\ + \left[\begin{array}{l} \left(\frac{d}{dP} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\Delta H} T \right) \cdot \sigma_{P \cdot \sigma} \Delta H \cdot \rho P \Delta H + \left(\frac{d}{dP} T \right)^2 \cdot \sigma_P^2 + \left(\frac{d}{dP} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\Delta V} T \right) \cdot \sigma_{P \cdot \sigma} \Delta V \cdot \rho P \Delta V \dots \\ + \left(\frac{d}{dP} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\Delta S} T \right) \cdot \sigma_{P \cdot \sigma} \Delta S \cdot \rho P \Delta S + \left(\frac{d}{dP} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\ln K} T \right) \cdot \sigma_{P \cdot \sigma} \ln K \cdot \rho P \ln K \end{array} \right] \dots \\ + \left[\begin{array}{l} \left(\frac{d}{d\Delta V} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\Delta H} T \right) \cdot \sigma_{\Delta V} \cdot \sigma_{\Delta H \cdot \rho} \Delta V \Delta H + \left(\frac{d}{d\Delta V} T \right) \cdot \left(\frac{d}{dP} T \right) \cdot \sigma_{\Delta V} \cdot \sigma_{P \cdot \rho} \Delta VP + \left(\frac{d}{d\Delta V} T \right)^2 \cdot \sigma_{\Delta V}^2 \dots \\ + \left(\frac{d}{d\Delta V} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\Delta S} T \right) \cdot \sigma_{\Delta V} \cdot \sigma_{\Delta S \cdot \rho} \Delta V \Delta S + \left(\frac{d}{d\Delta V} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\ln K} T \right) \cdot \sigma_{\Delta V} \cdot \sigma_{\ln K \cdot \rho} \Delta V \ln K \end{array} \right] \dots \\ + \left[\begin{array}{l} \left(\frac{d}{d\Delta S} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\Delta H} T \right) \cdot \sigma_{\Delta S} \cdot \sigma_{\Delta H \cdot \rho} \Delta S \Delta H + \left(\frac{d}{d\Delta S} T \right) \cdot \left(\frac{d}{dP} T \right) \cdot \sigma_{\Delta S} \cdot \sigma_{P \cdot \rho} \Delta SP \dots \\ + \left(\frac{d}{d\Delta S} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\Delta V} T \right) \cdot \sigma_{\Delta S} \cdot \sigma_{\Delta V \cdot \rho} \Delta S \Delta V + \left(\frac{d}{d\Delta S} T \right)^2 \cdot \sigma_{\Delta S}^2 \dots \\ + \left(\frac{d}{d\Delta S} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\ln K} T \right) \cdot \sigma_{\Delta S} \cdot \sigma_{\ln K \cdot \rho} \Delta S \ln K \end{array} \right] \dots \\ + \left[\begin{array}{l} \left(\frac{d}{d\ln K} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\Delta H} T \right) \cdot \sigma_{\ln K} \cdot \sigma_{\Delta H \cdot \rho} \ln K \Delta H + \left(\frac{d}{d\ln K} T \right) \cdot \left(\frac{d}{dP} T \right) \cdot \sigma_{\ln K} \cdot \sigma_{P \cdot \rho} \ln K P \dots \\ + \left(\frac{d}{d\ln K} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\Delta V} T \right) \cdot \sigma_{\ln K} \cdot \sigma_{\Delta V \cdot \rho} \ln K \Delta V + \left(\frac{d}{d\ln K} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\Delta S} T \right) \cdot \sigma_{\ln K} \cdot \sigma_{\Delta S \cdot \rho} \ln K \Delta S \dots \\ + \left(\frac{d}{d\ln K} T \right)^2 \cdot \sigma_{\ln K}^2 \end{array} \right] \end{array} \right] \quad (105)$$

que agrupando términos queda:

$$\begin{aligned}
 \sigma_T^2 = & \left(\frac{d}{d\Delta H} T \right)^2 \cdot \sigma_{\Delta H}^2 + 2 \cdot \left(\frac{d}{d\Delta H} T \right) \cdot \left(\frac{d}{dP} T \right) \cdot \sigma_{\Delta H} \cdot \sigma_P \cdot \rho_{\Delta HP} + 2 \cdot \left(\frac{d}{d\Delta H} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\Delta V} T \right) \cdot \sigma_{\Delta H} \cdot \sigma_V \cdot \rho_{\Delta HV} \cdots \\
 & + 2 \cdot \left(\frac{d}{d\Delta H} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\Delta S} T \right) \cdot \sigma_{\Delta H} \cdot \sigma_{\Delta S} \cdot \rho_{\Delta HS} + 2 \cdot \left(\frac{d}{d\Delta H} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\ln K} T \right) \cdot \sigma_{\Delta H} \cdot \sigma_{\ln K} \cdot \rho_{\Delta H \ln K} \cdots \\
 & + \left(\frac{d}{dP} T \right)^2 \cdot \sigma_P^2 + 2 \cdot \left(\frac{d}{dP} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\Delta V} T \right) \cdot \sigma_P \cdot \sigma_V \cdot \rho_{PV} + 2 \cdot \left(\frac{d}{dP} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\Delta S} T \right) \cdot \sigma_P \cdot \sigma_S \cdot \rho_{PS} \cdots \\
 & + 2 \cdot \left(\frac{d}{dP} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\ln K} T \right) \cdot \sigma_P \cdot \sigma_{\ln K} \cdot \rho_{P \ln K} + \left(\frac{d}{d\Delta V} T \right)^2 \cdot \sigma_{\Delta V}^2 + 2 \cdot \left(\frac{d}{d\Delta V} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\Delta S} T \right) \cdot \sigma_{\Delta V} \cdot \sigma_S \cdot \rho_{\Delta VS} \cdots \\
 & + 2 \cdot \left(\frac{d}{d\Delta V} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\ln K} T \right) \cdot \sigma_{\Delta V} \cdot \sigma_{\ln K} \cdot \rho_{V \ln K} + \left(\frac{d}{d\Delta S} T \right)^2 \cdot \sigma_{\Delta S}^2 + 2 \cdot \left(\frac{d}{d\Delta S} T \right) \cdot \left(\frac{d}{d\ln K} T \right) \cdot \sigma_{\Delta S} \cdot \sigma_{\ln K} \cdot \rho_{S \ln K} \cdots \\
 & + \left(\frac{d}{d\ln K} T \right)^2 \cdot \sigma_{\ln K}^2
 \end{aligned} \tag{106}$$

Teniendo en cuenta que las derivadas parciales de la función de temperatura son:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial T}{\partial \Delta H_r^o} \right) &= \frac{1}{\Delta S_r^o - R \cdot \ln K} \\
 \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right) &= \frac{\Delta V_r^o}{\Delta S_r^o - R \cdot \ln K} \\
 \left(\frac{\partial T}{\partial \Delta V_r^o} \right) &= \frac{P}{\Delta S_r^o - R \cdot \ln K} \\
 \left(\frac{\partial T}{\partial \Delta S_r^o} \right) &= \frac{-(\Delta H_r^o + P \cdot \Delta V_r^o)}{(\Delta S_r^o - R \cdot \ln K)^2} \\
 \left(\frac{\partial T}{\partial \ln K} \right) &= \frac{(\Delta H_r^o + P \cdot \Delta V_r^o) \cdot R}{(\Delta S_r^o - R \cdot \ln K)^2}
 \end{aligned} \tag{107}$$

y disponiendo de estimaciones para σ_{xi} y ρ_{xixj} , pueden obtenerse las soluciones para el error transmitido en la estimación de temperatura. Como puede suponerse, esto no es un problema sencillo, pero la ecuación de transmisión de error puede simplificarse considerablemente si consideramos que las variables no muestran correlación alguna, ya que entonces $(\rho_{xixj})_{i \neq j} = 0$. En este caso, la ecuación resultante es:

$$\sigma_T^2 = \left(\frac{\partial T}{\partial \Delta H} \right)^2 \sigma_{\Delta H}^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)^2 \sigma_P^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial \Delta V} \right)^2 \sigma_{\Delta V}^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial \Delta S} \right)^2 \sigma_{\Delta S}^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial \ln K} \right)^2 \sigma_{\ln K}^2 \quad (108)$$

Aunque en el caso más general las variables termodinámicas $\Delta H_r^\circ(1,298)$, $\Delta S_r^\circ(1,298)$ y $\Delta V_r^\circ(1,298)$ presentan correlaciones distintas de cero¹², la ecuación (107) puede asumirse como una aproximación aceptable.

La estimación de la incertidumbre en los incrementos de las propiedades termodinámicas se puede obtener directamente de los estudios experimentales de calibración de los equilibrios, o a partir de las bases de datos internamente consistentes. La incertidumbre en la presión suele asumirse en función de la exactitud con la que se crea se ha estimado. En general, puede considerarse en torno a $\pm 1\text{kbar}$. La estimación de $\sigma_{\ln K}$ es más complicada, ya que debe realizarse aplicando la ecuación de transmisión de error (104) a la definición de $\ln K$:

$$\ln K_{eq} = \ln \prod_{k=1}^m (a_k^j)^{v_k^j} = \ln \prod_{k=1}^m (x_k^j)^{v_k^j} + \ln \prod_{k=1}^m (\gamma_k^j)^{v_k^j} \quad (25b)$$

(ver la ecuación 25). El cálculo del error en $\ln K$ ($\sigma_{\ln K}$) es complicado si las soluciones sólidas no son ideales, particularmente si los modelos de solución son tan complejos como los presentados más arriba para el granate y plagioclasa (ecuaciones 91 y 103, respectivamente). No obstante, el cálculo se simplifica si las soluciones sólidas son ideales, de forma que $\gamma_k^j=1$. En este caso el error transmitido en $\ln K$ es:

$$\sigma_{\ln K}^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \ln K}{\partial X_i} \right)_{X_{j,j \neq i}}^2 \cdot \sigma_{X_i}^2 \quad (109)$$

donde X_i son las fracciones molares de los componentes implicados en la reacción y σ_{X_i} son los errores estándar asignados a cada fracción molar. En esta ecuación se ha considerado que las X_i no presentan correlación ($\rho_{XiXj}=0$), lo cual significa que no existen dependencias entre las incertidumbres en las concentraciones de los componentes. Esta simplificación está justificada siempre que en la expresión de la constante de equilibrio aparezca un componente por cada fase (e.g., equilibrio GASP). En caso contrario, existirán correlaciones entre las fracciones molares de los componentes de una misma fase, ya que éstas se calculan a partir de normalizaciones

¹²Esto se debe a que algunas variables se extraen a partir de otras. Por ejemplo, la estimación de $\Delta H_r^\circ(1,298)$ y $\Delta S_r^\circ(1,298)$ a partir de datos experimentales se realiza previo conocimiento de $\Delta V_r^\circ(1,298)$.

atómicas (fórmulas estructurales) en las que la proporción de cada elemento depende de la del resto de elementos. Así, en las reacciones de intercambio como el equilibrio GARB existen correlaciones entre las fracciones molares de almandino y piropo por una parte (o Fe^{Grt} y Mg^{Grt} si se utiliza la expresión de K_D) y annita y flogopita (o Fe^{Grt} y Mg^{Grt}) por otra. Sin embargo, para los propósitos de la presente exposición se asumirá que $\rho_{\text{xi}x_j}=0$. Aunque la estimación σ_{xi} puede realizarse aplicando de nuevo la ecuación de transmisión de errores a la definición de las fracciones molares X_i , es práctica común asumir una incertidumbre relacionada con el error instrumental (e.g., en torno a 3% relativo).

La **Figura 11** muestra las bandas de error calculadas para el termómetro GARB (calibrado de Ferry y Spear, 1978, con los modelos de solución de Berman, 1990, para granate y de Indares y Martignole, 1985, para biotita) y barómetro GASP (calibrado de Koziol y Newton, 1988, con los modelos de solución de Berman, 1990, para granate y de Fuhrman y Lindsley, 1988, para plagioclasa) para la misma muestra que en la **Figura 10**. En estos cálculos se han aplicado las ecuaciones de transmisión de error (108) y (109), considerando una incertidumbre en P de 1 kbar, de 50 K para en T , de 3% relativo en las concentraciones atómicas de los elementos y de 20% relativo en los parámetros de margules de los modelos de solución utilizados. Los errores en los incrementos de las propiedades termodinámicas de reacción se han considerado implícitamente sólo para el equilibrio GASP, asumiendo una incertidumbre de 500 bares para P^o (presión para el equilibrio entre las fases puras a T de interés) y de 0.1% relativo en el volumen de las fases puras.

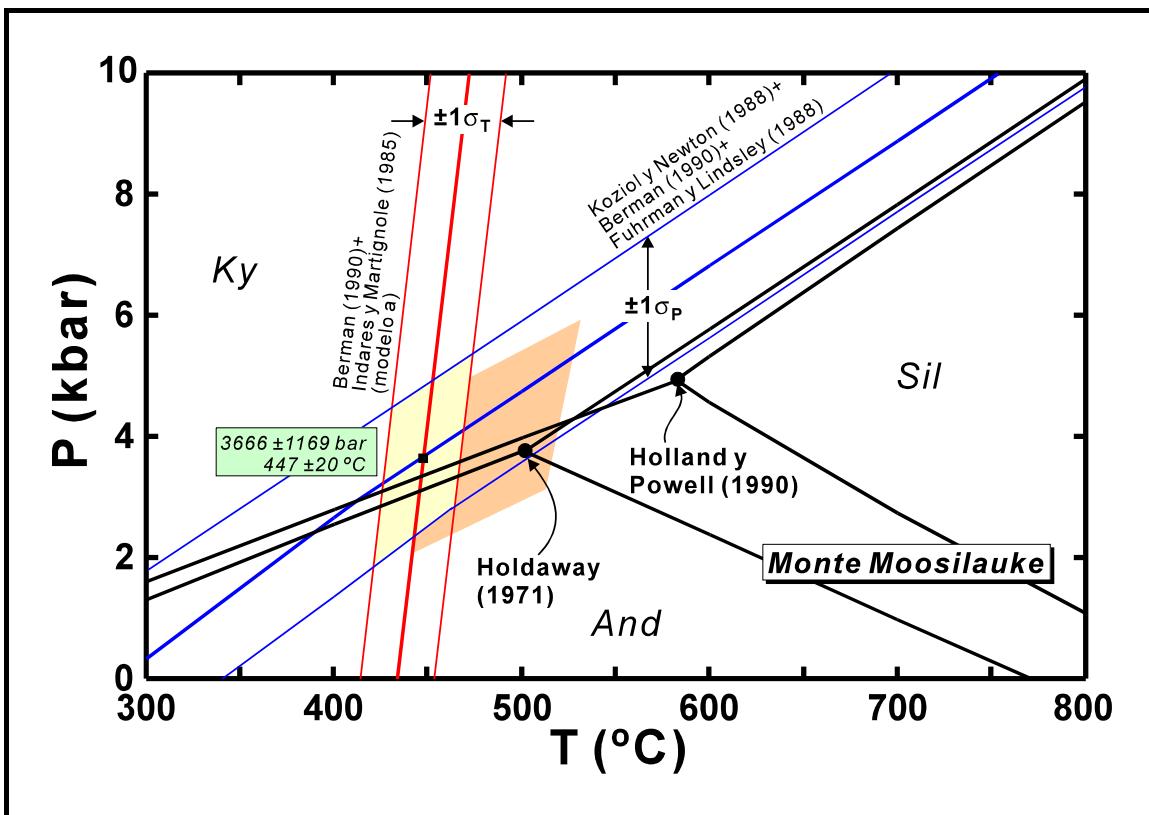


Figura 11. Bandas de error para el termómetro GARB (calibrado de Ferry y Spear, 1978, con los modelos de solución de Berman, 1990, para granate y de Indares y Martignole, 1985, para biotita) y barómetro GASP (calibrado de Kozloly y Newton, 1988, con los modelos de solución de Berman, 1990, para granate y de Fuhrman y Lindsley, 1988, para plagioclasa) para la muestra 90A de Hodges y Spear (1982) del monte Moosilauke (New Hampshire, USA). Se indica además la solución P-T simultánea y las incertidumbres respectivas. El polígono sombreado y los campos de estabilidad de los polimorfos de Al_2SiO_5 como en la Figura 10.

Los errores transmitidos en T y P son cercanos a $\pm 20^\circ\text{C}$ y $\pm 1\text{kbar}$, respectivamente. Resultados similares se obtienen considerando otros calibrados/correcciones de los equilibrios. Puede apreciarse que esta incertidumbre es menor que la resultante de la aplicación de distintos calibrados/correcciones, particularmente por lo que respecta a la temperatura.

De hecho, en los cálculos anteriores se ha considerado un error en los parámetros de margules (asumiendo que no existen correlaciones entre los mismos) que da cuenta de la imperfección de los modelos de solución usados, pero *no se ha considerado error alguno asociado a la elección de los calibrados/modelos de solución*. Este error, que da cuenta de la dispersión de soluciones de T y P, es un error *no estadístico* (i.e., no gaussiano), por lo que no puede tratarse mediante la ecuación de transmisión de errores

estadísticos. Esto mismo aplica para el error resultante de la heterogeneidad composicional de la muestra debida al mayor o menor grado de equilibrio que presente la asociación de fases. Su naturaleza no estadística es clara si se tiene en cuenta que este error da cuenta de la incertidumbre introducida por el petrólogo al hacer una **interpretación** de los datos que le permita la **elección** de una composición particular. Estos errores no estadísticos deben sumarse al error estadístico calculado con la ecuación de propagación de errores:

$$\sigma_{T-total}^2 = \sigma_{T-estadistico}^2 + \sigma_{T-calibrado/corrección}^2 + \sigma_{T-heterogeneidad}^2 \quad (110)$$

Kohn y Spear (1991b) han analizado el efecto de la elección de distintos modelos de solución para distintos barómetros y de la heterogeneidad composicional de las fases. Estos autores concluyen que el error transmitido es fuertemente dependiente del equilibrio del que se trate y de las condiciones P-T de la muestra. Por ejemplo, comparando los barómetros GASP y GRAIL (ver Tabla 3), Kohn y Spear (1991b) concluyen que el primero de ellos es más sensible al modelo de solución elegido a bajas presiones, mientras que a presiones elevadas el barómetro GRAIL es más sensible. El rango de incertidumbre que ofrecen para cuatro barómetros es ± 50 - 1500 bares. La magnitud de la incertidumbre debida a la heterogeneidad composicional depende del grado de desequilibrio de la roca. Para muestras que pueden considerarse cercanas al equilibrio, Kohn y Spear (1991b) indican un rango de ± 150 - 500 bares.

La **Figura 12** ilustra gráficamente los resultados de Kohn y Spear (1991b) para la presión y temperatura calculadas en una metapelita con el barómetro GASP y el termómetro GARB. Las elipses representan errores estadísticos y los paralelogramos representan errores no estadísticos. La ellipse pequeña es el error transmitido debido a la precisión en el análisis de las fases (± 150 bares). La ellipse alargada representa el error transmitido por los errores en los incrementos de las propiedades termodinámicas de las reacciones, que en este caso son los errores en las calibraciones experimentales (± 1700 bares). El paralelogramo pequeño oscuro representa el error no estadístico resultante de la heterogeneidad composicional de la muestra (± 500 bares), y el paralelogramo más grande representa el error no estadístico resultante de la elección de modelos de solución (± 900 bares). La consideración de todas las fuentes de error resulta en una incertidumbre de ± 3100 bares, lo cual es un error considerable si se tiene en cuenta que corresponde a ± 11 km.

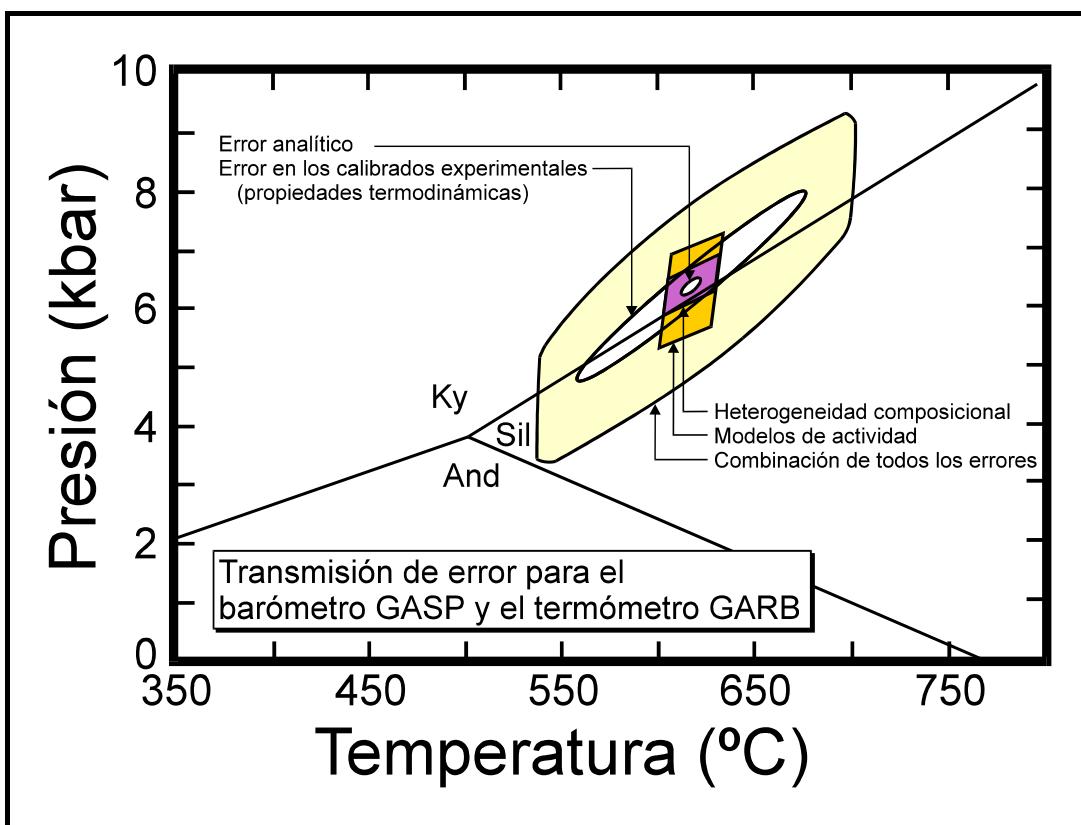


Figura 12. Diagrama P-T con indicación de las incertidumbres calculadas en la aplicación del barómetro GASP y termómetro GARB. Las elipses blancas pequeña y grande representan los errores estadísticos propagados debidos a la precisión analítica y a los errores en las calibraciones de los equilibrios (i.e., incertidumbre en las propiedades termodinámicas de los componentes puros), respectivamente. Los paralelogramos oscuros pequeño y grande representan las incertidumbres no estadísticas debidas a la elección de un conjunto de composiciones (i.e., heterogeneidad composicional) y de los modelos de solución, respectivamente. La región sombreada más grande representa la combinación de todos los errores. Figura tomada de Kohn y Spear (1991b).

TERMOBAROMETRÍA BASADA EN EL MÉTODO DEL MULTIEQUILIBRIO

BASES DE DATOS INTERNAMENTE CONSISTENTES

Como se ha indicado más arriba, cualquier reacción, tanto de intercambio como de transferencia neta balanceada que pueda escribirse entre los componentes de las fases presentes en una asociación es potencialmente utilizable como termómetro y/o barómetro. Puede imaginarse que en los sistemas donde coexisten un elevado número de fases

solución sólida complejas el número de equilibrios potenciales es elevado (ecuación 34), y el cálculo de todos constituye un problema en la práctica. No obstante, es interesante considerar las intersecciones entre un elevado número de equilibrios para extraer información P-T, ya que al mismo tiempo podemos extraer información sobre el grado de equilibramiento de la roca. Este método se denomina del **multiequilibrio**.

El problema práctico de resolver un número elevado de equilibrios y sus intersecciones en una roca se resuelve utilizando programas de ordenador diseñados a tal efecto. Estos programas deben utilizar bases de datos termodinámicos que incluyan las propiedades de un gran número de fases puras y rutinas de cálculo de modelos de actividad. Actualmente, estas bases de datos son, en su mayoría, **internamente consistentes** (e.g., Helgeson et al., 1978; Berman et al., 1985; Berman, 1988; Powell y Holland, 1985, 1988; Holland y Powell, 1985, 1990). Esto significa que las propiedades termodinámicas de las fases puras se obtienen mediante métodos matemáticos de regresión, utilizando simultáneamente los resultados experimentales sobre un gran número de equilibrios. De esta forma, las propiedades termodinámicas calculadas para las fases puras son dependientes unas de otras, y llevan asociadas una incertidumbre calculable con los propios métodos de regresión. Esto permite clasificar las fases en niveles de fiabilidad, que son función de las incertidumbres asociadas a sus propiedades termodinámicas.

En el proceso de extracción de datos se eligen determinados modelos de solución, que puede ser ideales o no, por lo que los datos termodinámicos extraídos también dependen de los modelos de solución utilizados. En consecuencia, cuando se utilizan estas bases de datos deben utilizarse los modelos de solución con los que se trajeron.

INCERTIDUMBRE

El caso más simple de aplicación del método del multiequilibrio que puede considerarse es aquel en que existen sólo **dos equilibrios independientes** de entre todos los posibles. En este caso, todos los equilibrios (independientes y dependientes) intersectarán en un punto P-T debido a las dependencias lineales existentes. La información obtenida, por tanto, es idéntica a la obtenida de una solución P-T simultánea entre un par de equilibrios, y el error en la estimación P-T es evaluable a partir de la ecuación de transmisión de error.

En la situación más general, el número de equilibrios independientes suele ser mayor de dos. En este caso, si se cumplen *tres condiciones*:

- Los datos termodinámicos son perfectos

- Los datos composicionales de las fases (i.e., análisis) son perfectos
- Todas las fases minerales se equilibraron a la misma temperatura y presión

todos los equilibrios intersectarán en un punto P-T único. Este caso representa el **caso perfecto** de solución P-T múltiple.

Si alguna de las condiciones anteriores no se cumple, entonces existirán varias intersecciones P-T, cuyo número es:

$$n^{\circ} \text{ de intersecciones} = \frac{r!}{2!(r-2)!} \quad (111)$$

donde r es el número de equilibrios obtenible para cada caso concreto mediante la ecuación (34).

La obtención de una solución simultánea múltiple para estos **casos imperfectos** implica entonces promediar todas las intersecciones P-T simultáneas. Existen distintas estrategias para tratar este problema. Así, Powell y Holland (1988; programa **THERMOCALC**) consideran sólo las intersecciones entre un conjunto de reacciones linealmente independientes. Esta estrategia permite reducir considerablemente el número de intersecciones a calcular y, además, seleccionar los equilibrios con menor incertidumbre y con menor sensibilidad a los errores en los datos necesarios para solucionar las ecuaciones, esto es, los equilibrios con los valores de $\Delta H_r^\circ(P,T)$, $\Delta S_r^\circ(P,T)$ y $\Delta V_r^\circ(P,T)$ más elevados y los de $\ln K_{eq}$ más bajos. Sin embargo, es difícil derivar una estrategia general para seleccionar un conjunto óptimo de reacciones linealmente independientes puesto que la incertidumbre en las actividades de los componentes que intervienen en las reacciones es la fuente de error más importante, y estos errores se transmiten con distinta magnitud debido a los variables coeficientes de reacción de cada componente en cada reacción. Más aún, los resultados numéricos obtenidos de esta manera (tanto la estimación P-T como el error en la estimación) son dependientes de los distintos posibles conjuntos de equilibrios linealmente independientes seleccionados.

Para evitar este problema, Berman (1991; programa **TWEEQU**) sugiere utilizar todas las intersecciones posibles. No obstante, esta estrategia presenta problemas de tratamiento estadístico, ya que debido a las dependencias lineales, muchas de las intersecciones son indiferentes, esto es, se consideran más de una vez. Por ejemplo, una única intersección de la que emanan 3 reacciones, dos independientes y una dependiente, es considerada 3 veces. Por tanto, esta intersección condicionará más el

resultado que una intersección entre dos equilibrios. No obstante, el problema de promediar un punto P-T a partir de un sistema de ecuaciones (equilibrios) sobreestimado se aborda ponderando las intersecciones con factores que dan un mayor peso a las intersecciones con menor incertidumbre. Este factor se calcula a partir de las propiedades termodinámicas de cada reacción y del ángulo que forman cada par de reacciones en el espacio P-T:

$$\text{factor de ponderación para cada intersección} = \beta \cdot W_i \cdot W_j \quad (111)$$

donde β es el ángulo agudo formado por las dos reacciones i y j, y W_i y W_j son factores de ponderación calculados a partir de las propiedades termodinámicas de las reacciones i y j:

$$W_i = \frac{\Delta S_i^o \cdot \Delta V_i^o}{\ln K'_i} \quad (112)$$

donde $\ln K'_i$ difiere de la constante de equilibrio en que las actividades no son elevadas a los coeficientes de reacción de cada componente. Es claro que los factores de ponderación dan mayor peso a las intersecciones entre reacciones con altos incrementos de entropía y volumen y bajos valores de $\ln K_{eq}$, y cuyo ángulo de intersección es elevado (las intersecciones con menor incertidumbre serán aquellas en que $\beta = 90^\circ$). Una vez ponderadas todas las intersecciones, puede calcularse un punto P-T promedio y la desviación estándar asociada, que es una estimación de la dispersión de las intersecciones. Estas desviaciones estándar no representan incertidumbres válidas estadísticamente, ya que no son calculadas mediante técnicas de transmisión de error.

De hecho, Powell y Holland (1994) han puesto en evidencia recientemente la inconsistencia del tratamiento estadístico de Berman (1991). Esta inconsistencia resulta, esencialmente, de la no consideración de la transmisión de errores correlacionados entre pares de constantes de equilibrio que comparten componentes, de forma que cualquier variación aleatoria en las actividades de esos componentes afecta a la posición P-T de ambas reacciones. Como consecuencia de ello, las intersecciones P-T utilizadas para obtener un resultado P-T promediado están también correlacionadas, lo cual debe tenerse en cuenta en los cálculos. La técnica de Powell y Holland (1994), basada en la ecuación de transmisión de errores correlacionados y en los métodos de mínimos cuadrados, permite obtener

soluciones P-T únicas que son independientes del conjunto de equilibrios linealmente independientes utilizado. No obstante, estos autores reconocen que el método de Berman (1991) ofrece generalmente resultados P-T consistentes con su método.

Por otra parte, el programa **TWEEQU** permite utilizar modelos de solución no ideales para algunas fases, mientras que el programa **THERMOCALC** admite valores absolutos de actividades de los componentes seleccionados para un cálculo determinado, pero no permite variar la actividad como función de P-T-X. De hecho, estos autores recomiendan el uso de modelos de solución ideales uni- o multi-posicionales para todas las fases de interés, ya que estos modelos fueron los usados en la extracción de la base de datos termodinámicos. Las incertidumbres en las actividades de los componentes son tratadas internamente por el programa mediante técnicas de propagación de error, asumiendo un error del 1 % relativo sobre los porcentuales en peso de los óxidos y tratando de manera distinta el caso de componentes mayoritarios y minoritarios debido al impacto que la incertidumbre en la actividad de un elemento minoritario tiene sobre los cálculos (ver Powell y Holland, 1988, p.177-180 y su Apéndice D).

EJEMPLOS

Como puede suponerse, la aplicación práctica del método del multiequilibrio a rocas naturales rara vez (por no decir nunca) resulta en el caso perfecto, en el que todas las reacciones intersectan en un único punto P-T. El caso imperfecto es la regla, por lo que podría cuestionarse la validez del método. No obstante, el grado de desviación del caso perfecto permite analizar la validez de los datos termodinámicos y composicionales, y evaluar el grado de equilibrio de la muestra. Desafortunadamente, este análisis se ve impedido por razonamientos circulares, de forma que puede no ser posible llegar a deducir cual o cuales de las condiciones anteriores es la fuente de la discrepancia en los resultados para un cálculo dado. Sin embargo, cuando este análisis se aplica a un conjunto de rocas, y los resultados se comparan, las tres fuentes potenciales de error pueden ser discriminadas con cierta seguridad.

Así, es posible identificar equilibrios con fuertes errores sistemáticos, que pueden deberse a la participación de fases cuyas propiedades termodinámicas estándar y/o modelos de mezcla sean imperfectos. Con el fin de reducir la incertidumbre en las condiciones P-T promediadas, estas fases deben eliminarse de la asociación de fases analizada, lo cual reduce el número de equilibrios independientes y de soluciones P-T simultáneas. Es claro que este método permitirá realizar una estimación del grado de

equilibrioamiento de las rocas a medida que las propiedades termodinámicas estándar y los modelos de actividad de las fases se conozcan mejor, y los métodos analíticos se perfeccionen.

Para ejemplificar las aplicaciones de este método, hemos utilizado la muestra 90A de Hodges y Spear (1982) anteriormente considerada en la aplicación del termómetro GARB y barómetro GASP. Para realizar los cálculos se ha utilizado el programa **TWEEQU** de Berman (1991) ya que dispone de salidas gráficas. Como se indicó más arriba, en esta muestra coexisten granate, biotita, plagioclasa, cuarzo, moscovita, clorita, estaurolita, silimanita, ilmenita y grafito, y puede asumirse además una fase fluida. La base de datos de Berman (1991) contiene las propiedades termodinámicas de un gran número de componentes de estas fases, aunque no todos. Por ejemplo, no contiene los datos de los términos extremos Mg-estaurolita y Fe-clorita. Para el sistema K-Na-Ca-Fe-Mg-Al-Si-H, un conjunto de componentes de fase apropiados para el presente caso es: almandino, piropo, grosularia, annita, flogopita, albita, anortita, moscovita, paragonita, cuarzo (alfa), silimanita y H₂O. Aunque es posible incluir Fe-estaurolita y Mg-clorita (clinocloro), se ha preferido excluirlos para evitar un excesivo número de reacciones que dificultaría la inspección visual de los resultados y dado que sus propiedades termodinámicas no son bien conocidas (lo cual induce a errores sistemáticos).

El número total de equilibrios en este sistema es 13, representados en el diagrama P-T de la **Figura 13** considerando que la fracción molar de H₂O en el fluido es ¹¹³. El número total de intersecciones es 78, pero de ellas, 8 no se consideran ya que se proyectan fuera de la ventana P-T de la Figura 13, y 19 se excluyen debido a paralelismo entre pares de reacciones (con ángulos agudos menores de 20°). Puede apreciarse que existe una fuerte dispersión de las intersecciones, lo cual podría interpretarse como el resultado de la ausencia de equilibrio en la roca. No obstante, la presión y la temperatura medias calculadas, P=4080±1346 bar y 550±50 °C, son próximas al punto triple de los silicatos de Al, como se deduce de la aplicación de la termobarometría convencional.

¹³La fugacidad H₂O se calcula mediante la ecuación de estado de Haar et al. (1984), y las actividades de los componentes del granate, plagioclasa, biotita y moscovita mediante los modelos de Berman (1990), Furhman y Lindsley (1988), McMullin et al. (1991), Chatterjee y Froese (1975), respectivamente.

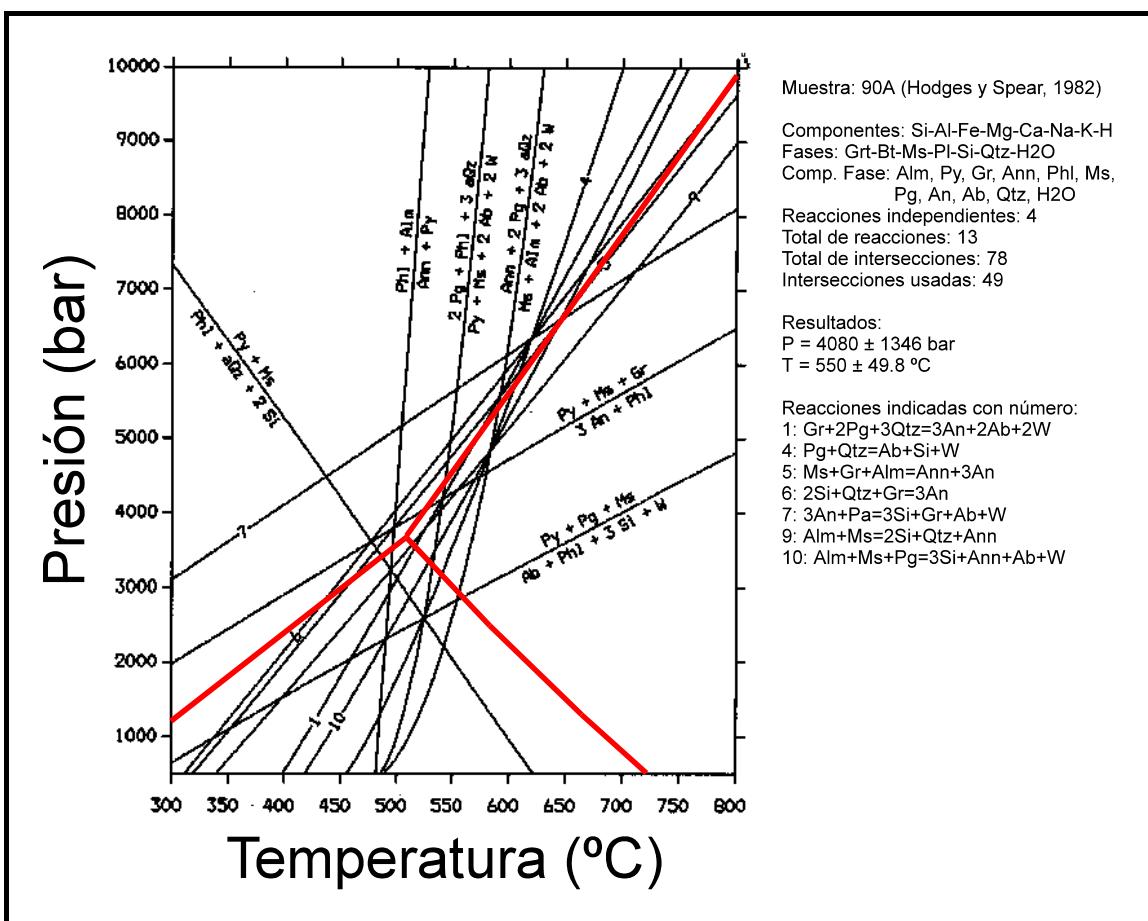


Figura 13. Resultados de TWEEQU para la muestra 90A de Hodges y Spear (1982) considerando que la fase fluida presenta $X_{H_2O}=1$. Las líneas discontinuas representan los campos de estabilidad de los polimorfos de Al_2SiO_5 .

Existen muchas posibles fuentes que podrían explicar la dispersión de las intersecciones P-T en los cálculos anteriores, pero una de ellas es que la suposición de que la fase acuosa presenta $X_{H_2O}=1$ no es correcta. De hecho, esto es así ya que la mera presencia de grafito en la muestra garantiza que el fluido no pudo estar compuesto exclusivamente por agua, sino por mezclas de H_2O , CO_2 y CH_4 como componentes mayoritarios. Dado que es difícil hacer una estimación a priori de la composición del fluido a la presión y temperatura de interés, es conveniente excluir la fase fluida y el componente H_2O de los cálculos. En este caso, el número total de reacciones se reduce a 6 y el número de intersecciones a 15 (**Figura 14**). Puede apreciarse que la incertidumbre en la estimación del punto P-T promedio es ahora más pequeña, obteniéndose $P=3653\pm284$ bar y 488 ± 9 °C.

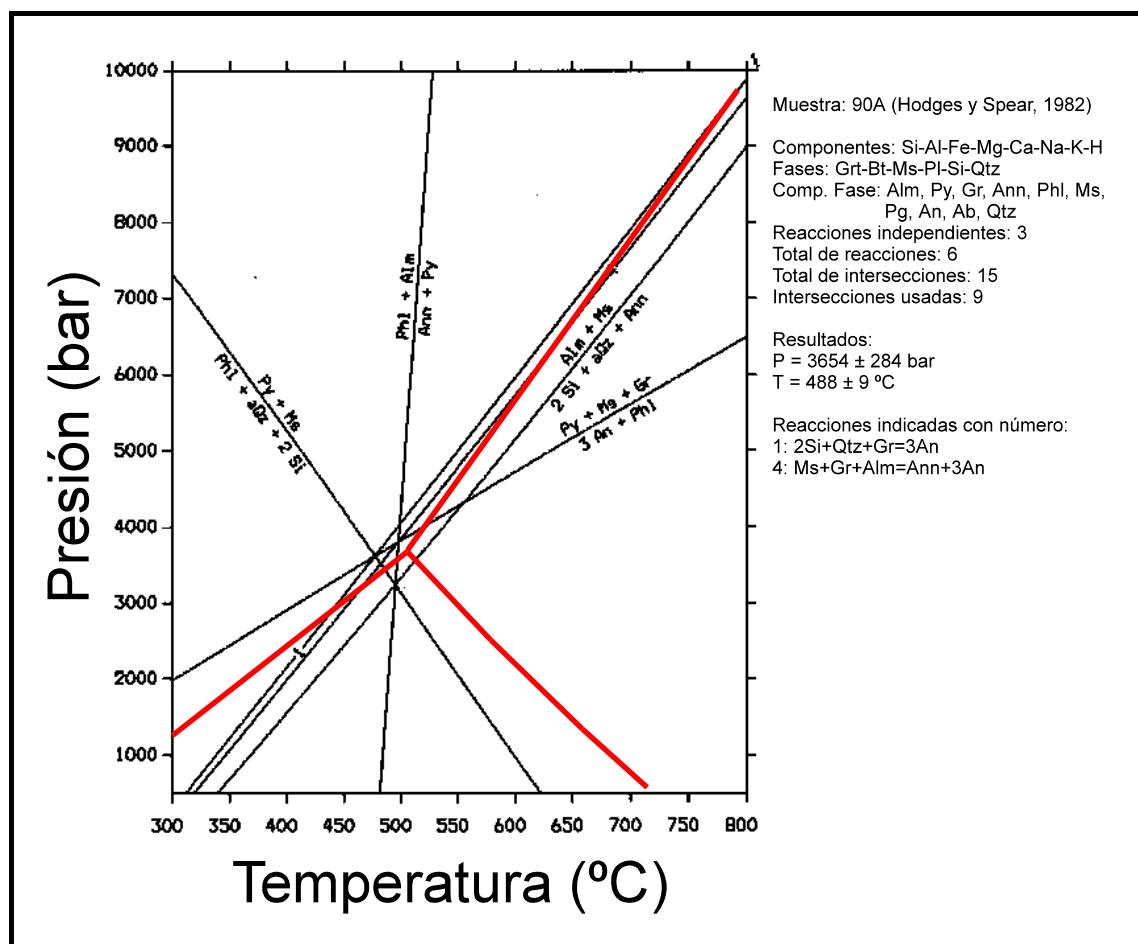


Figura 14. Resultados de TWEEQU para la muestra 90A de Hodges y Spear (1982) excluyendo la fase fluida y el componente H_2O . Las líneas discontinuas representan los campos de estabilidad de los polimorfos de Al_2SiO_5 .

Estos resultados son similares a los obtenidos con la termobarometría convencional, y sugieren que la roca se equilibró en las cercanías del punto triple de los silicatos de Al. Así, aunque podría pensarse que la reducción de la incertidumbre en el punto P-T calculado es en parte debida a que se ha reducido el número de equilibrios, debe concluirse que la suposición de equilibrio entre las fases sólidas y un fluido de composición rica en H_2O es falsa. Este mismo tipo de razonamiento podría aplicarse a otros casos en que se encuentren fuertes desviaciones en las intersecciones debidas a uno o varios componentes de fase cualesquiera, incluidos los de las fases sólidas. En estos casos habría que concluir que las composiciones de estas fases no están equilibradas con el resto de las fases sólidas.

CÁLCULO DE TRAYECTORIAS P-T CON MÉTODOS TERMOBAROMÉTRICOS

El objetivo de la termobarometría es el cálculo de las condiciones P-T de equilibramiento de una roca. En principio, estas condiciones son las correspondientes al pico térmico de la historia P-T sufrida, ya que a medida que la temperatura aumenta las reacciones proceden más fácilmente y permiten el equilibramiento de la roca. Sin embargo, los métodos discutidos más arriba pueden aplicarse para calcular cualquier punto P-T de la historia de la roca, siempre que las composiciones utilizadas en los cálculos representen estadios de equilibramiento previos o posteriores al pico térmico.

Así, en rocas cuyas fases presenten heterogeneidades composicionales que reflejen parte de su historia reaccional, es posible aplicar las técnicas termobarométricas para extraer la correspondiente sección de su historia P-T. Para analizar esta aplicación de la termobarometría consideraremos dos situaciones, una en grado bajo o medio y otra en grado alto, ya que las heterogeneidades composicionales respectivas reflejan las historias prograda y retrógrada, respectivamente, de las rocas.

TRAYECTORIAS EN GRADO BAJO Y MEDIO: INCLUSIONES EN PORFIODOBLASTOS

En rocas que han sufrido temperaturas moderadas, las heterogeneidades composicionales más significativas son zonaciones de fases que presentan dificultades de reequilibrio a medida que crecen. Esto se debe a que los coeficientes de difusión volumétrica de los elementos que definen la zonación son bajos para la temperatura del metamorfismo (la dependencia del coeficiente de difusión respecto de T es exponencial). En consecuencia, la zonación es generalmente concéntrica (de crecimiento) y refleja la historia reaccional asociada al crecimiento de la fase en cuestión. Si en una roca se encuentran varias fases zonadas (e.g., granate y plagioclasa), es posible correlacionar sus composiciones con estadios sucesivos de su historia P-T, que pueden ser descifrados con las técnicas termobarométricas.

Sin embargo, los resultados P-T así obtenidos son inciertos ya que se basan en la decisión del petrólogo de correlacionar conjuntos de composiciones. Una situación más apropiada para aplicar las técnicas termobarométricas es aquella en la que las fases zonadas presenten inclusiones de otras fases atrapadas durante su crecimiento. Si la composición de las inclusiones varía a lo largo de transversales del porfidoblasto que las incluye, es factible asumir que los conjuntos de composiciones de fases adyacentes representan estadios congelados de la historia reaccional de la roca.

Un excelente ejemplo de aplicación de las técnicas termobarométricas en inclusiones de porfidoblastos fue publicado por St-Onge (1987), en un estudio de metapelitas del orógeno proterozoico de Wopmay, en el escudo canadiense. La secuencia metamórfica va de grado bajo (zona de clorita) a alto (zona de silimanita-feldespato-K, con migmatitas y granitoides sin tectónicos), aunque el estudio de St-Onge (1987) se centra en metapelitas de grado medio con granate, biotita, silimanita, moscovita, plagioclasa y cuarzo, además de distena relictiva. El granate y la plagioclasa aparecen como porfidoblastos zonados, y el primero de ellos presenta inclusiones de distena (en el núcleo), silimanita (en el borde) y de plagioclasa y biotita cuya composición varía a lo largo de transversales de los porfidoblastos de granate (**Figura 15**).

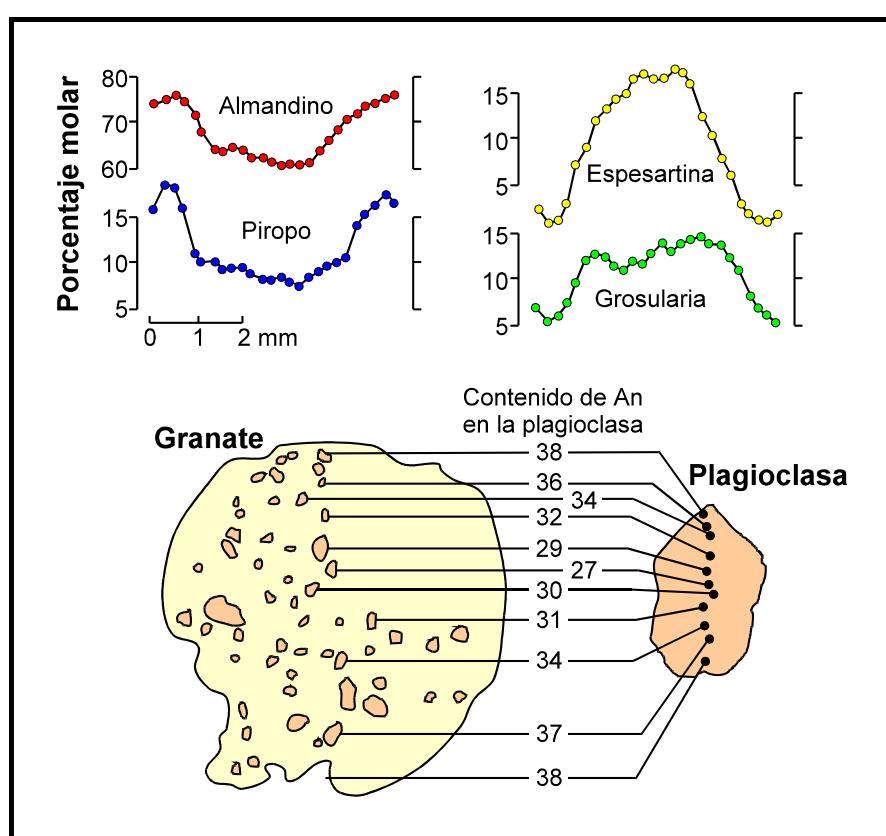


Figura 15. Perfiles de zonación de porfidoblastos granate y plagioclasa y composición de las inclusiones de plagioclasa en granate de metapelitas del orógeno de Wopmay (escudo canadiense, muestra 3 de St-Onge, 1987).

La zonación del granate es concéntrica, típica de crecimiento, como lo atestigua la forma en campana de la distribución de espesartina, que

disminuye hacia el borde (zonación normal). La fracción molar de anortita de la plagioclasa de las inclusiones aumenta progresivamente desde el núcleo hasta el borde de los porfidoblastos de granate, y puede correlacionarse con la zonación de porfidoblastos de plagioclasa. La razón Mg/Fe de las inclusiones de biotita aumenta igualmente de núcleo a borde del granate que las incluye. Estas características permiten concluir que las composiciones de granate, biotita y plagioclasa adyacentes representan composiciones en equilibrio congelado durante el crecimiento del granate, que debió comenzar en el campo de la distena y terminar en el campo de la silimanita.

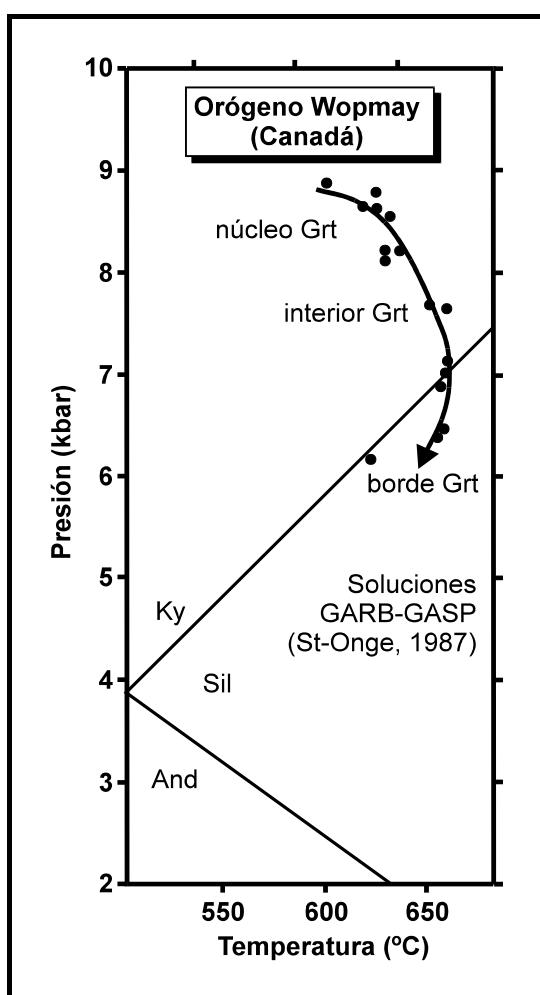


Figura 16. Resultados termobarométricos (GARB y GASP) para las metapelitas del orógeno de Wopmay (escudo canadiense, muestra 3 de St-Onge, 1987), utilizando los datos composicionales del núcleo, interior y borde de porfidoblastos de granate y las inclusiones de biotita y plagioclasa.

La aplicación de la técnica de solución P-T simultánea utilizando los equilibrios GARB y GASP (calibrados de Hodges y Spear, 1982) para una de las muestras estudiadas por St-Onge (1987) se presenta en la **Figura 16**. Estos resultados indican que los núcleos de los granates comenzaron a crecer a unos 9 kbar y 600 °C, en el campo de estabilidad de distena, y finalizaron su crecimiento en torno a 650 °C y 6 kbar, en el campo de estabilidad de silimanita. En conjunto, la proyección de todos los puntos P-T calculados sugieren una trayectoria P-T destral, en el sentido de las agujas del reloj, que es interpretada por St-Onge (1987) como el resultado de la evolución térmica subsiguiente a un evento colisional, en consistencia con los modelos de England y Richardson (1977) e England y Thompson (1984) en los que este tipo de trayectorias se producen por engrosamiento cortical seguido de levantamiento del orógeno por erosión.

TRAYECTORIAS EN GRADO ALTO: NÚCLEO Y BORDE DE PORFIDOBLASTOS

A alta temperatura, los coeficientes de difusión volumétrica de los elementos en la mayoría de las fases de interés geológico son lo suficientemente elevados como para permitir una homogenización completa de las fases, incluidas aquellas que potencialmente presentasen zonaciones de crecimiento desarrolladas durante la trayectoria prograda en grado bajo y medio. Esto es lo generalmente observado en rocas que han sufrido condiciones metamórficas propias de la parte alta de las facies de anfibolitas y de facies de granulitas.

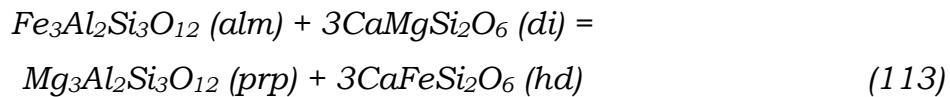
No obstante, durante la trayectoria de enfriamiento (i.e., retrógrada) las asociaciones de pico térmico pueden reaccionar y readjustar su composición. Esta tendencia al reequilibramiento se ve favorecida si durante la trayectoria retrógrada se producen procesos de deformación y/o infiltración de fluidos. Típicamente, las granulitas que han sufrido procesos retrógrados muestran texturas reaccionales como coronas y simplectitas, indicativas del progreso de reacciones de transferencia neta, y algunas fases minerales como piroxenos y granate se encuentran zonadas, con núcleos cuya composición es indicativa de las condiciones de pico térmico y bordes reequilibrados. Generalmente, la composición de estos bordes reequilibrados es el resultado de la intervención de reacciones de transferencia neta y de intercambio. La distribución de la zonación puede ser concéntrica, aunque generalmente es más irregular que en el caso de zonaciones de crecimiento.

En consecuencia, en este tipo de rocas es posible identificar conjuntos de composiciones de fases que representen las condiciones de pico térmico (generalmente en los núcleos) y las condiciones retrógradas (composiciones de borde), e inferir la sección retrógrada de las trayectorias P-T sufridas

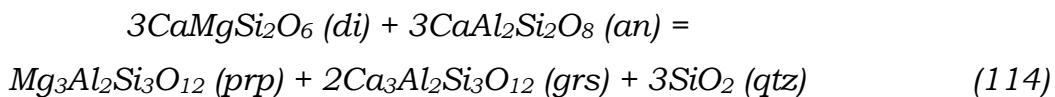
mediante la aplicación de las técnicas termobarométricas. No obstante, existen problemas en la interpretación de los resultados si el método utilizado es el de soluciones P-T simultáneas utilizando las intersecciones de dos equilibrios, ya que es necesario que el bloqueo efectivo de las dos reacciones tenga lugar bajo las mismas condiciones P-T, y esto no está garantizado en la mayor parte de los casos. Durante las trayectorias retrógradas las reacciones de transferencia neta se bloquean a mayor temperatura que las reacciones de intercambio.

Como ejemplo de aplicación de las técnicas termobarométricas en rocas de grado alto que han sufrido reequilibrio post-pico térmico consideraremos las granulitas máficas de la zona más profunda de la unidad de los Casares-Los Reales, en el sector occidental del dominio alpujárride del orógeno Bético-Rifeño. Estas granulitas se encuentran como cuerpos métricos dentro de la secuencia metapelítica, cerca del contacto con los cuerpos ultramáficos de Ronda y Beni-Bouzera (Marruecos). Los datos presentados no han sido publicados ya que se enmarcan dentro de una investigación actualmente en curso. La asociación metamórfica primaria de estas granulitas, assignable a las condiciones de pico térmico, comprende granate, clinopiroxeno, plagioclasa, cuarzo y rutilo. Esta asociación se encuentra parcialmente reemplazada por una asociación secundaria formada por ortopiroxeno (local), anfibol, plagioclasa, biotita e ilmenita. Existen abundantes texturas reaccionales, tales como coronas de anfibol+plagioclasa alrededor de clinopiroxenos y de ortopiroxeno+plagioclasa alrededor de granate, que también presenta simpleteas formadas por ortopiroxeno+plagioclasa+espinela. La composición del granate es rica en piropo y pobre en espesartina, no presentando zonación excepto en los bordes, donde se detecta enriquecimiento en Fe, particularmente en los bordes en contacto con fases ferromagnesianas (Cpx, Opx, Anf, Bt). El clinopiroxeno es esencialmente diopsídico, y presenta contenidos en Al y Na (componentes tschermak y jadeítico) elevados en los núcleos, que descienden en los bordes. El contenido de anortita en la plagioclasa aumenta hacia los bordes. Algunos porfidoblastos de granate presentan inclusiones de cuarzo, plagioclasa y clinopiroxeno. La composición de estas últimas inclusiones no es homogénea, aunque es similar a la que presentan los núcleos de los porfidoblastos respectivos.

Con estos datos, es posible identificar conjuntos de composiciones de núcleo y de borde que permitan deducir las condiciones de pico térmico y retrógradas. Para ello, pueden llevarse a cabo estimaciones termobarométricas con la asociación Grt-Pl-Cpx-Qtz utilizando el equilibrio de intercambio Fe-Mg entre granate y clinopiroxeno (ver Tabla 1 para referencias):

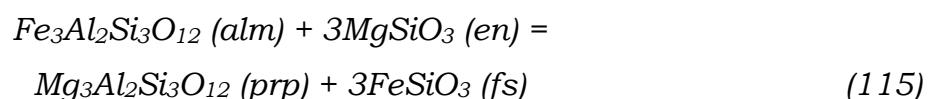


y el equilibrio de transferencia neta (ver Tabla 3 para referencias):



denominado GADS. En la **Figura 17** se muestran los resultados mediante la técnica de solución simultánea utilizando los calibrados y modelos de actividad de Ellis y Green (1979) para el termómetro de intercambio Cpx-Grt y de Newton y Perkins (1982) para el barómetro GADS. Se han proyectado las soluciones simultáneas para cuatro muestras, distinguiéndose conjuntos de composiciones de núcleos (símbolos llenos) y de borde (símbolos vacíos), además de inclusiones en porfidoblastos de granate. Como puede apreciarse, los resultados para núcleos y bordes no son homogéneos en muestras individuales. Las condiciones aparentes para el pico térmico están en torno a 950 °C y 15 kbar. En todas las muestras, las soluciones P-T definen una trayectoria retrógrada aparente aproximadamente lineal y de baja pendiente dP/dT , dominada por enfriamiento, i.e., con escasa pérdida de P (hasta 12 kbar) y fuerte descenso de T (hasta 700°C). La distribución de puntos lineal se corresponde aproximadamente con líneas P-T de barómetro GADS, que en todas las muestras y para todos los conjuntos de composiciones resulta en soluciones similares. Esto significa que las soluciones simultáneas están esencialmente controladas por el termómetro de intercambio Fe-Mg entre clinopiroxeno y granate, que registra bien el reequilibrio retrógrado. Estos resultados infunden cierta sospecha al respecto de su validez: es posible que la reacción de transferencia neta GADS se bloquee de forma efectiva en estadios más tempranos de la evolución retrógrada, en cuyo caso las soluciones simultáneas obtenidas con las composiciones de borde, y la trayectoria P-T carecen de significado alguno.

De hecho, las estimaciones termobarométricas realizadas con la asociación Grt(borde)-Pl(corona)-Opx(corona)-Qtz utilizando el equilibrio de intercambio Fe-Mg entre granate y ortopiroxeno (ver Tabla 1 para referencias):



y el equilibrio de transferencia neta (ver Tabla 3 para referencias):

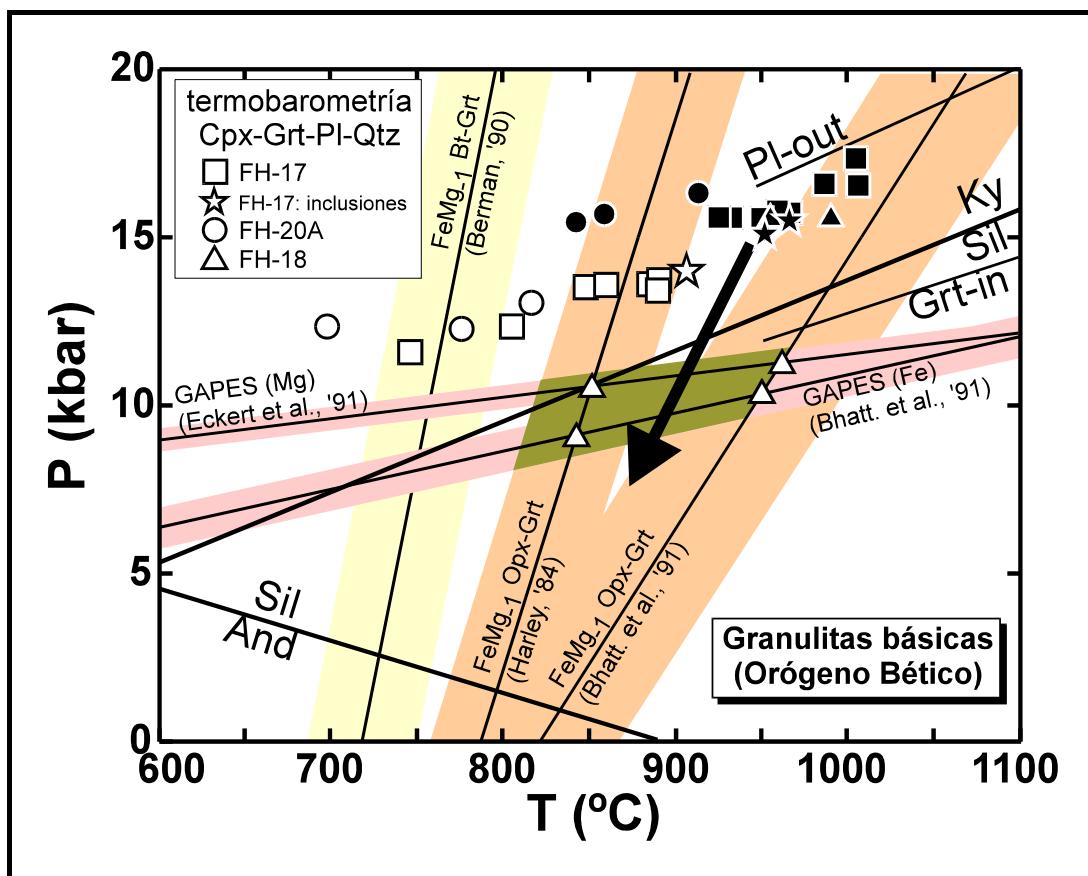
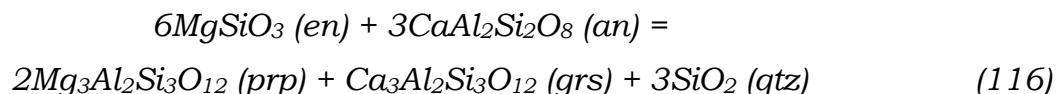


Figura 16. Resultados termobarométricos en granulitas máficas del dominio Alpujárride (orógeno Bético-Rifeño). Los símbolos representan las soluciones simultáneas del equilibrio de intercambio Fe-Mg entre granate y clinopiroxeno (calibrado de Ellis y Green, 1979) y del equilibrio de transferencia neta GADS (calibrado de Newton y Perkins, 1982). Los símbolos rellenos y vacíos representan composiciones de núcleos y bordes de porfidoblastos, respectivamente; las estrellas representan inclusiones de clinopiroxeno-plagioclasa-cuarzo en los porfidoblastos de granate. También se representan las soluciones para el equilibrio de intercambio Fe-Mg entre granate y ortopiroxeno y el equilibrio GAPES (términos de Fe y Mg; calibrados indicados en la figura) utilizando las composiciones de bordes de granate y de ortopiroxeno+plagioclasa de coronas desarrolladas sobre los porfidoblastos de granate (datos no publicados).

(y su término de Fe) denominado GAPES, utilizando los calibrados/correcciones de Harley (1984) y Bhattacharya et al. (1991) para el termómetro de intercambio Opx-Grt y de Eckert et al. (1991) y Bhattacharya et al. (1991) para el barómetro GAPES (**Figura 17**), sugieren unas condiciones retrógradas de unos 8-10 kbar y 800-900 °C (dependiendo de los calibrado/correcciones utilizados). Si estas composiciones representan un estadio de equilibramiento, esto implicaría que la evolución retrógrada estuvo dominada por descompresión, lo cual supone una importante diferencia respecto de las deducciones hechas en base a los resultados termobarométricos obtenidos con los bordes de Grt-Cpx-Pl-Qtz. Los datos disponibles en las metapelitas de la unidad de Casares-Los Reales y en otras unidades alpujárrides indican que la evolución retrógrada del dominio alpujárride estuvo marcada por una rápida descompresión casi isoterma (Torres-Roldán, 1981; García-Casco et al., 1993; García-Casco, 1993). Por tanto, debe concluirse que las soluciones simultáneas obtenidas con las composiciones de borde de la asociación Grt-Pl-Cpx-Qtz en las granulitas máficas carecen de significado alguno.

EVALUACIÓN DE TRAYECTORIAS P-T: SECCIONES PROGRADAS Y RETROGRADAS

Los ejemplos anteriores ilustran la potencialidad de las técnicas termobarométricas para deducir secciones de trayectorias P-T en rocas metamórficas. En rocas de grado bajo y medio, la información que puede extraerse aplica a secciones progradas, registradas en la zonación de crecimiento de porfidoblastos y en sus inclusiones. En general, los resultados obtenidos pueden ser considerados con bastante certidumbre, ya que las temperaturas suelen ser lo suficientemente bajas como para impedir reajustes retrógrados significativos (ante la ausencia de infiltración de fluidos). No obstante, si las rocas de grado medio han sufrido un enfriamiento lento, es posible que se detecten efectos retrógrados (e.g., incremento de Fe/Mg y Mn en los bordes de granate).

En las rocas de grado alto, la información que puede extraerse con los métodos termobarométricos aplica a las secciones retrógradas. Los resultados obtenidos deben, no obstante, ser considerados con cierta precaución si la técnica utilizada es la de soluciones P-T simultáneas, ya que la extensión de los efectos retrógrados puede (y suele) diferir para los dos equilibrios utilizados. Generalmente, los equilibrios de intercambio registrarán una sección retrógrada más amplia que los equilibrios de transferencia neta, por lo que las soluciones P-T simultáneas pueden carecer de significado geológico alguno. El ejemplo presentado más arriba ilustra la necesidad de conocer la historia reaccional de una roca para dar validez a los resultados termobarométricos.

REFERENCIAS

- Anovitz, L. M. y Essene, E. J. (1987) Compatibility of geobarometers in the system CaO-FeO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ (CFAST): implications for garnet mixing models. *Journal of Geology*, 95, 633-645.
- Berman, R. G. (1988) Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂. *Journal of Petrology*, 29, 445-452.
- Berman, R. G. (1990) Mixing properties of Ca-Mg-Fe-Mn garnets. *American Mineralogist*, 75, 328-344.
- Berman, R. G. (1991) Thermobarometry using multi-equilibrium calculations: A new technique, with petrological applications. *Canadian Mineralogist*, 29, 833-855.
- Berman, R. G., Brown, T. H. y Greenwood, H. J. (1985) An internally-consistent thermodynamic data base for minerals in the system Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂. Atomic Energy Canada Ltd. Tech. Rep., 377, 62 p.
- Bhattacharya, A., Krishnakumar, K. R., Raith, M. y Sen, S. K. (1991) An improved set of a-X parameters for Fe-Mg-Ca garnets and refinements of the orthopyroxene-garnet thermometer and the orthopyroxene-garnet-plagioclase-quartz barometer. *Journal of Petrology* 32, 629-656.
- Bohlen, S. R. y Lindsley, D. H. (1987) Thermometry and barometry of igneous and metamorphic rocks. *Annual Reviews of Earth and Planetary Science*. 15, 397-420.
- Chatterjee, N. D. y Froese, E. (1975) A thermodynamic study of the pseudobinary join muscovite-paragonite in the system KAISi₃O₈-NaAlSi₃O₈-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *American Mineralogist*, 60, 985-993.
- Eckert, J.O., Newton, Jr.R.C. y Kleppa, O.J. (1991) The ΔH of reaction and recalibration of garnet-pyroxene-plagioclase-quartz geobarometers in the CMAS system by solution calorimetry. *American Mineralogist*, 76, 148-160.
- Elkins, L. T. y Grove, T. L. (1990) Ternary feldspar experiments and thermodynamic models. *American Mineralogist*, 75, 544-559.
- Ellis, D.J. y Green, D.H. (1979) An experimental study of the effect of Ca upon Garnet-Clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 71, 13-22.
- England, P. C. y Richardson, S. W. (1977) The influence of erosion upon the mineral facies of rocks from different tectonic environments. *Journal of the Geological Society of London*. 134, 201-213.
- England, P. C. y Thompson, A. B. (1984) Pressure-temperature-time paths of regional metamorphism I. Heat transfer during the evolution of regions of thickened continental crust. *Journal of Petrology*, 25, 894-928.
- Ferry, J. M. y Spear, F. S. (1978) Experimental calibration of the partitioning of Fe and Mg between biotite and garnet. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 66, 113-117.

- Fuhrman, M. L. y Lindsley, D. H. (1988) Ternary-feldspar modeling and thermometry. American Mineralogist, 73, 201-215.
- Ganguly, J. y Kennedy, G. C. (1974) The energetics of natural garnet solid solution. I. Mixing of the aluminosilicate end-members. Contributions to Mineralogy and Petrology, 48, 137-148.
- Ganguly, J. y Saxena, S. K. (1984) Mixing properties of aluminosilicate garnets: constraints from natural and experimental data, and applications to geothermo-barometry: Clarifications. American Mineralogist, 70, 1320.
- Ganguly, J. y Saxena, S. K. (1985) Mixing properties of aluminosilicate garnets: constraints from natural and experimental data, and applications to geothermo-barometry. American Mineralogist, 69, 88-97.
- Ganguly, J. y Saxena, S. K. (1987) Mixtures and Mineral Reactions. Springer-Verlag, New-York, 289 p.
- García-Casco, A., Sánchez-Navas, A. y Torres-Roldán, R. L. (1993) Disequilibrium decomposition and breakdown of muscovite in high P-T gneisses, Betic alpine belt (southern Spain). American Mineralogist, 78, 158-177.
- García-Casco, A. (1993) Evolución metamórfica del complejo gneísico de Torrox y series adyacentes (Alpujárrides Centrales). Tesis Universidad de Granada, 456 p.
- Gasparik, T. (1984) Experimental study of subsolidus phase relations and mixing properties of pyroxene in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, 2537-2545.
- Geiger, C. A., Newton, R. C. y Kleppa, O. J. (1987) Enthalpy of mixing of synthetic almandine-grossular and almandine-pyrope garnets from high-temperature solution calorimetry. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51, 1755-1763.
- Ghent, E. D. (1976) Plagioclase-garnet-Al₂SiO₅-quartz: A potential geobarometer. American Mineralogist, 61, 710-714.
- Ghiorso, M. S. (1984) Activity/composition relations in the ternary feldspars. Contributions to Mineralogy and Petrology, 87, 282-296.
- Goldman, D.S. y Albee, A.L. (1977) Correlation of Mg/Fe partitioning between garnet and biotite with ¹⁸O/¹⁶O partitioning between quartz and magnetite. American Journal of Science, 277, 750-767.
- Goldsmith, J. R. (1980) Melting and breakdown reactions of anorthite at high pressures and temperatures. American Mineralogist, 65, 272-284.
- Green, N. L. y Usdansky, S. I. (1986) Ternary-feldspar mixing relations and thermobarometry. American Mineralogist, 71, 1100-1108.
- Haar, L., Gallagher, J.S. y Kell, G.S. (1984) NBS/NRC Steam Tables. Thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liquid states of water in SI units. Hemisphere Publishing Co., Washington DC.
- Hariya, Y. y Kennedy, G. C. (1968) Equilibrium study of anorthite under high pressure and high temperature. American Journal of Science, 266, 193-203.

- Harley, L. (1984) An experimental study of the partitioning of Fe and Mg between Garnet and Orthopyroxene. Contributions to Mineralogy and Petrology, 86, 359-373.
- Hays, F. J. (1967) Lime-alumina-silica. Carnegie Institution of Washington Year Book, 65, 234-239.
- Helgeson, H. C., Delany, J. M., Nesbitt, H. W. y Bird, D. K. (1978) Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. American Journal of Science, 278-A, 1-229.
- Hodges, K. V. y Crowley, P. D. (1985) Error estimation and empirical geothermobarometry for pelitic systems. American Mineralogist, 70, 702-709.
- Hodges, K. V. y McKenna, L. W. (1987) Realistic propagation of uncertainties in geologic thermobarometry. American Mineralogist, 72, 671-680.
- Hodges, K. V. y Spear, F. S. (1982) Geothermometry, geobarometry and the Al_2SiO_5 triple point at Mt. Moosilauke, New Hampshire. American Mineralogist, 67, 1118-1134.
- Hirsch, T. D. (1991) Equilibria within the mineral assemblage quartz + muscovite + biotite + garnet + plagioclase, and implications for the mixing properties of octahedrally-coordinated cations in muscovite and biotite. Contributions to Mineralogy and Petrology, 108, 43-54.
- Holdaway, M.J. (1971) Stability of andalusite and the aluminun-silicate phase diagram. American Journal of Science, 271, 97-131.
- Holland, T. J. B. y Powell, R. (1985) An internally consistent thermodynamic data set with uncertainties and correlations: 2. Data and results. Journal of Metamorphic Geology, 3, 343-353.
- Holland, T. J. B. y Powell, R. (1990) An enlarged and updated internally consistent thermodynamic data set with uncertainties and correlations: the system $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{MnO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{C}-\text{H}_2-\text{O}_2$. Journal of Metamorphic Geology, 8, 89-124.
- Indares, A. y Martignole, J. (1985) Biotite-garnet geothermometry in granulite facies: the influence of Ti and Al in biotite. American Mineralogist, 70, 272-278.
- Kerrick, D. M. y Darken, L. S. (1975) Statistical thermodynamic models for ideal oxide and silicate solid solutions, with application to plagioclase. Geochimica et Cosmochimica Acta, 39, 1431-1442.
- Kohn, M. J. y Spear, F. S. (1991a) Error propagation for barometers: 1. Accuracy and precision of experimentally located end-member reactions. American Mineralogist, 76, 128-137.
- Kohn, M. J. y Spear, F. S. (1991b) Error propagation for barometers: 2. Application to rocks. American Mineralogist, 76, 138-147.
- Koziol, A. M. (1990) Activity-composition relationships of binary Ca-Fe and Ca-Mn garnets determined by reserved, displaced equilibrium experiments. American Mineralogist, 75, 319-327.

- Koziol, A. M. y Newton, R. C. (1988) Redetermination of the anorthite breakdown reaction and improvement of the plagioclase-garnet-Al₂SiO₅-quartz geobarometer. *American Mineralogist*, 73, 216-223.
- Koziol, A. M., Newton, R. C. (1989) Grossular activity-composition relationships in ternary garnets determined by reserved displaced-equilibrium experiments. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 103, 423-433.
- Kretz (1959) Chemical study of garnet, biotite and hornblende from gneisses of southwestern Quebec, with emphasis on distribution of elements in coexisting minerals. *Journal of Geology*, 67, 371-402.
- McKenna, L.W. y Hodges, K.V. (1988) Accuracy versus precision in locating reaction boundaries: Implications for garnet-plagioclase-aluminium silicate-quartz barometer. *American Mineralogist*, 73, 1205-1208.
- McMullin D., Berman R.G. y Greenwood H.J. (1991) Calibration of the SGAM thermobarometer for pelitic rocks using data from phase equilibrium experiments and natural assemblages. *Canadian Mineralogist*, 29, 889-908.
- Newton, R. C. y Haselton, H.T. (1981) Thermodynamics of the garnet-plagioclase-Al₂SiO₅-quartz geobarometer. In: R.C. Newton, A. Navrotsky, and B.J. Wood (Eds) "Thermodynamics of Minerals and Melts". *Advances in Physical Geochemistry*, 1, 129-145. Springer-Verlag, New-York.
- Newton, R. C., Charlu, T. V. y Kleppa, O. J. (1980) Thermochemistry of the high structural state plagioclases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 933-941.
- Newton, R. C. y Perkins, D. (1982) Thermodynamic calibration of geobarometers based on the assemblages garnet-plagioclase-orthopyroxene (clinopyroxene)-quartz. *American Mineralogist*, 67, 203-222.
- Orville, P. M. (1972) Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solution. Results at 700 °C and 2000 bars in the presence of quartz. *American Journal of Science*, 272, 234-272.
- Patiño Douce, A. E., Johnstone, A. D. y Rice, J. M. (1993) Octahedral excess mixing properties of biotite: A working model with applications to geobarometry and geothermometry. *American Mineralogist*, 78, 113-131.
- Perchuk, L. L. y Larent'eva, I. V. (1983) Experimental investigation of exchange equilibria in the system cordierite-garnet-biotite. In: S.K. Saxena (Ed) "Kinetics and Equilibrium in Mineral Reactions". *Advances in Physical Geochemistry*, 3, 199-239. Springer-Verlag, New-York.
- Powell, R. (1978) Equilibrium Thermodynamics in Petrology, An Introduction. Harper & Row, London, 284 p.
- Powell, R. (1985) Geothermometry and geobarometry: a discussion. *Journal of the Geological Society of London*. 142, 29-38.
- Powell, R. y Holland, T. J. B. (1985) An internally consistent data set with uncertainties and correlations: 1. Methods and a worked example. *Journal of Metamorphic Geology*, 3, 327-342.

- Powell, R. y Holland, T. J. B. (1988) An internally consistent data set with uncertainties and correlations: 3. Applications to geobarometry, worked examples and a computer program. *Journal of Metamorphic Geology*, 6, 173-204.
- Powell, R. y Holland, T. (1994) Optimal geotermometry and geobarometry. *American Mineralogist*, 79, 120-133.
- Robie, R. A., Hemingway, B. S. y Fisher, J. R. (1978) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geological Survey Bulletin*, 1452, 456 p.
- Saxena, S. K. y Ribbe, P. H. (1972) Activity-composition relations in feldspars. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 37, 131-138.
- Schmid, R., Cressey, G. y Wood, B.J. (1978) Experimental determination of univariant equilibria using divariant solid-solution assemblages. *American Mineralogist*, 63, 511-515.
- Sengupta, P., Dasgupta, S., Bhattacharya, P. K. y Mukherjee, M. (1990) An orthopyroxene-biotite geothermometer and its application in crustal granulites and mantle-derived rocks. *Journal of Metamorphic Geology*, 8, 191-197.
- St-Onge, M. R. (1987) Zoned poikiloblastic garnets: P-T Paths and syn-metamorphic uplift through 30 km of structural depth, Wopmay Orogen, Canada. *Journal of Petrology*, 28, 1-21.
- Thompson, A. B. (1976) Mineral reactions in pelitic rocks: II. Calculation of some P-T-X(Fe-Mg) phase relations. *American Journal of Science*, 276, 425-454.
- Torres-Roldán, R. L. (1981) Plurifacial metamorphic evolution of the Sierra Bermeja peridotite aureole (Southern Spain). *Estudios Geológicos*, 37, 115-133.
- Wohl, K. (1953) Thermodynamic evaluation of binary and ternary liquid systems. *Chemical Engineering Progress*, 49, 218-219.

Las referencias de las Tablas 1-2 pueden encontrarse en:

- Bucher, K. y Frey, M. (1994) *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*. Springer-Verlag, Berlin, 318 p. (Capítulo 4).
- Carswell, D.A. (Ed) (1990) *Eclogite Facies Rocks*. Blackie, Glasgow 395 p. (Capítulo 4).
- Ganguly, J. y Saxena, S. K. (1987) *Mixtures and Mineral Reactions*. Springer-Verlag, New-York, 289 p. (esencialmente el Apéndice B).
- Essene, E.J. (1989) The current status of thermobarometry in metamorphic rocks. In J.S. Daly, R.A. Cliff, y B.W.D. Yardley (Eds) *Evolution of Metamorphic Belts*. Geological Society Special Publication. 43, 1-44.
- Spear, F.S. (1993) *Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths*. BookCrafters, Chelsea, Michigan, 799 p. (Capítulo 15).

