

# Aplicaciones geotermobarométricas de los contenidos en elementos trazas de minerales granulíticos: Zr en rutilo y HREE en granate de los xenolitos félsicos de la corteza inferior del Sistema Central Español

Geothermobarometric applications of trace-element contents in granulite minerals: Zr-in rutile and HREE-in garnet from lower crustal felsic xenoliths of the Spanish Central System

C. Villaseca y D. Orejana

Departamento Petrología y Geoquímica, Facultad de Ciencias Geológicas, UCM, 28040 Madrid. E-mail: granito@geo.ucm.es

## ABSTRACT

Geothermobarometric estimations based on the trace element concentration of minerals from lower crustal peraluminous felsic granulite xenoliths from the Spanish Central System (SCS) have been performed. Zr in rutile thermometry (Zack *et al.*, 2004) gives a main range of 970 to 1100 °C whereas HREE in garnet barometry (Bea *et al.*, 1997) yields a pressure range of 7.2 to 9.3 kbar. These new thermobarometric data overlap previous P-T estimates based on conventional metamorphic phase equilibria. Nevertheless, the slightly higher temperature range obtained with rutile thermometry force to future revision of granulite mineral equilibria of the SCS lower crustal xenoliths.

Key words: granulite xenoliths, trace-element mineral chemistry, geothermobarometry, Hercynian Belt

Geogaceta, 40 (2006), 99-102  
ISSN: 0213683X

## Introducción

El desarrollo de métodos microanalíticos más precisos de determinación de elementos trazas *in-situ* en minerales (microsonda electrónica - EMP -, ablación por láser acoplada a espectrómetros de masa - LA-ICPMS -, microsondas iónicas de alta resolución -SHRIMP) ha contribuido a despertar un interés por la sistemática de elementos trazas en petrología y sus diversas aplicaciones: balances de distribución, coeficientes de reparto, reacciones minerales, evolución del quimismo de fases minerales accesorias o el uso de elementos trazas en geotermobarometría. Con respecto a este último tipo de aplicaciones se han estudiado equilibrios P-T de reparto de elementos trazas que involucran a:

- fases accesorias ricas en HFSE: geotermómetros diversos de reparto de REE-Y entre monacita y xenotima (Heinrich *et al.*, 1997; Gratz y Heinrich, 1997), geotermometría del Ti en circón (Watson y Harrison, 2005), geotermometría del Zr en rutilo (Zack *et al.*, 2004)

- fases accesorias y mayoritarias (p.e. geotermometría del reparto de REE-Y entre monacita, xenotima y granate, Pyle *et al.*, 2001)

- exclusivamente fases mayoritarias: geobarometría basada en el grado

de fraccionamiento de las HREE en granates (Bea *et al.*, 1997) o

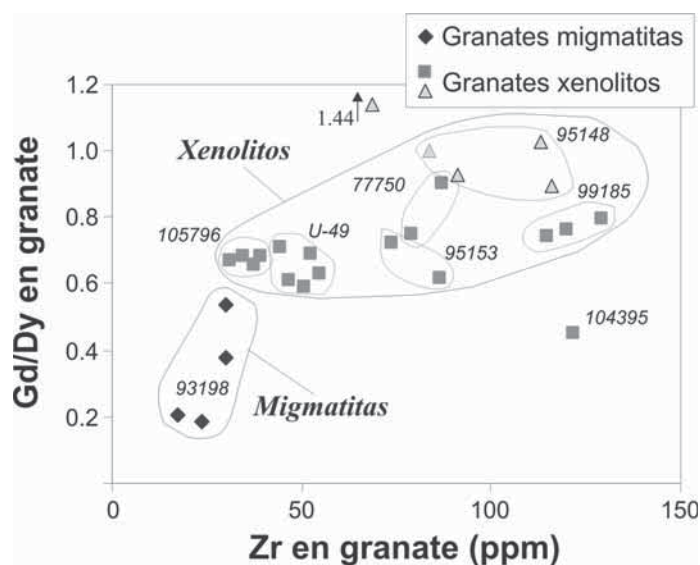


Fig. 1.- Composición química de granates expresada en el diagrama Gd/Dy vs Zr (en ppm). Los granates de xenolitos félsicos de la corteza inferior del SCE muestran espectros más planos de REE (mayores relaciones Gd/Dy) y contenidos mayores de Zr que los granates de las rocas de mayor grado metamórfico aflorantes (terrenos migmatíticos/granulíticos).

Fig. 1.- Garnet chemical composition in terms of Gd/Dy vs Zr (in ppm). SCS lower crustal felsic granulites have garnet with flatter REE patterns (higher Gd/Dy ratios) and higher Zr contents than garnet from outcropping high-grade metamorphites (migmatite-granulite terranes).

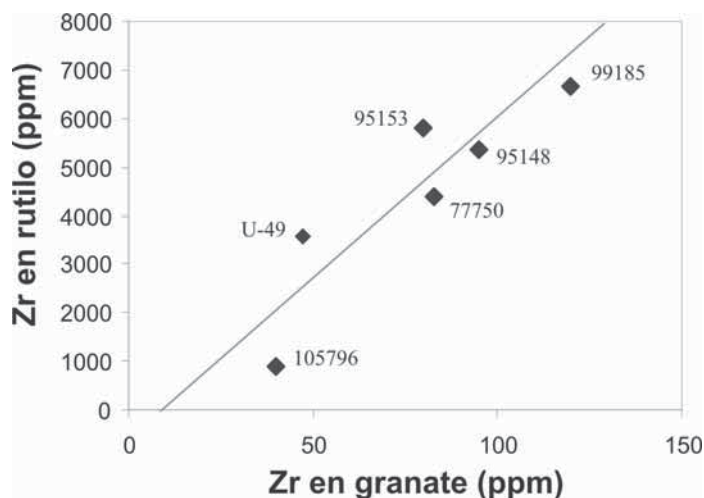


Fig. 2.- Correlación positiva entre el contenido en Zr del rutilo y granate de la misma roca. Datos de xenolitos peraluminicos de la corteza inferior del SCE.

Fig. 2.- Positive correlation between Zr contents in rutile and garnet from the same sample. Data from SCS lower crustal peraluminous granulite xenoliths.

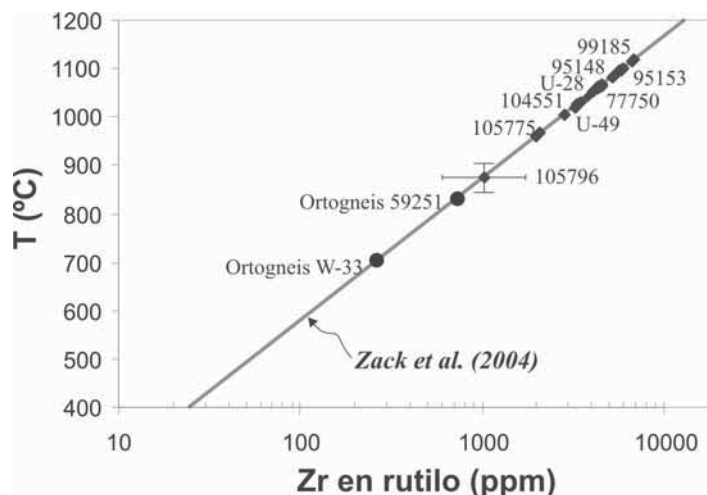


Fig. 3.- Diagrama de variación del contenido en Zr del rutilo con la temperatura que muestra la recta de regresión definida por Zack *et al.* (2004). La concentración de Zr del rutilo de cada muestra está calculada como un valor medio con su desviación standard. Las muestras W-33 y 59251 corresponden a ortogneises glandulares del SCE. Ver texto para más aclaraciones.

Fig. 3.- Dependence of rutile Zr concentration with temperature. Regression line after Zack *et al.* (2004). Rutile Zr concentration is the average of each sample together with its standard deviation. Samples W-33 and 59251 correspond to SCS augen orthogneisses. See text for further explanation.

geotermometría del Ti en cuarzo (Wark y Watson, 2004).

En este estudio hemos analizado el contenido de elementos trazas de los minerales granulíticos principales de los xenolitos peraluminicos félsicos del Sistema Central Español (SCE). Hemos aplicado la geotermometría del Zr en rutilo (Zack *et al.*, 2004) y la geobarometría de HREE en granate (Bea *et al.*, 1997), y se comenta su correlación con datos obtenidos por

geotermobarometría convencional basada en el reparto de elementos mayoritarios del equilibrio mineral.

#### Situación geológica

Los lamprófidos alcalinos del Pérmico medio-superior (252 a 264 Ma, Perini *et al.*, 2004; Fernández Suárez *et al.*, 2006) intruyen el complejo plutónico y metamórfico Hercínico del SCE. Transportan diversos tipos de xenolitos profundos: i) piroxenitas ultramáficas, ii) charnockitas

máficas e intermedias, iii) granulitas metapelíticas, y iv) granulitas félsicas (Villaseca *et al.*, 1999; Orejana *et al.*, 2006). El volumen principal de xenolitos (> 95% de la población total) corresponde a los tipos granulíticos félsicos, procedentes de niveles de corteza inferior.

Los xenolitos de granulitas félsicas peraluminicas han sido interpretados como el residuo de fusión dejado por magmas ácidos peraluminicos similares a los que han construido el gran batolito granítico Hercínico del SCE. Este estudio basado en modelización geoquímica de elementos mayoritarios y trazas, así como en datos analíticos de tres sistemas isotópicos (Sr-Nd-O) (Villaseca *et al.*, 1999; Villaseca y Herreros, 2000), ha sido recientemente reforzado por el estudio geocronológico de U-Pb en circones realizado por Fernández Suárez *et al.* (2006), obteniendo un rango similar de edades para los circones granulíticos (277 a 313 Ma) que el estimado para la construcción del batolito granítico del SCE: 280 a 325 Ma (Villaseca y Herreros, 2000).

#### Técnicas analíticas

Las concentraciones de 27 elementos trazas (Cr, V, REE, Y, Ba, Rb, Sr, Th, U, Nb, Ta, Zr y Hf) en minerales fueron determinadas *in situ* en láminas gruesas (> 130 mm) mediante técnicas de ablación por láser (LA-ICP-MS), usando un espectrómetro VG Elemental PlasmaQuad 3 ICP MS acoplado a un láser VG LaserProbeII (láser de Nd-YAG de 266 nm de frecuencia), en el Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Bristol (R.U.). El diámetro del láser fue de aproximadamente 20-30 mm. El tiempo de medición para cada análisis fue de 100 s (40 s midiendo el blanco para establecer los valores de fondo y 60 s para el análisis). Los vidrios NIST 610 y 612 fueron usados como patrones para calibrar. Para los análisis de láser se utilizaron los contenidos de Si ó Ti, determinados por microsonda electrónica, como patrones internos para las determinaciones de trazas en granate y rutilo, respectivamente.

El contenido en Zr del rutilo fue también determinado por microsonda electrónica (EMP) en aquellas muestras con análisis de LA-ICPMS. Como la correlación es muy buena (ya anunciada por los trabajos de Zack *et al.*, 2004) se analizaron algunas nuevas muestras. Los datos de EMP fueron realizados en el Centro de Microscopía Electrónica «Luis Bru» de la Universidad Complutense de Madrid, usando una JEOL JXA-8900M. Los análisis se determinaron con un voltaje de 20

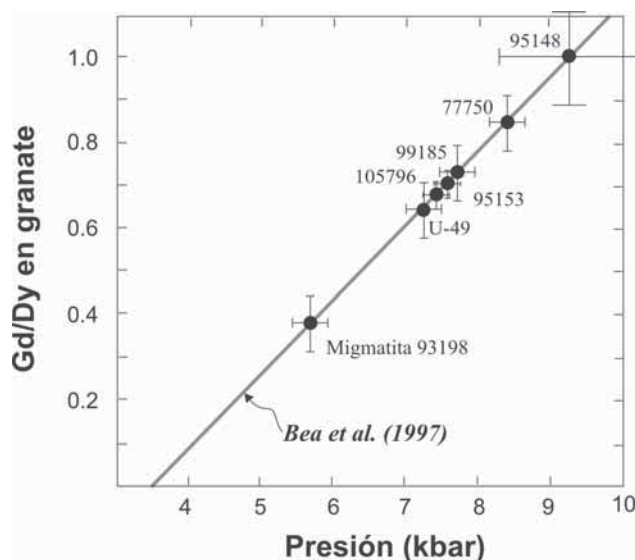


Fig. 4.— Diagrama de variación de la relación Gd/Dy del granate con la presión. Se muestra la recta de regresión estimada como geobarómetro por Bea *et al.* (1997). Los puntos y barras de errores como en la figura 3. La muestra 93198 es una migmatita del Complejo Anatóctico de Toledo. Ver texto para más aclaraciones.

Fig. 4.— Dependence of Gd/Dy-in-garnet versus pressure. Regression line after Bea *et al.* (1997). Error bars calculated as in figure 3. Sample 93198 corresponds to a migmatite from the Anatectic Complex of Toledo. See text for further explanation.

kV, una corriente de filamento de 120 nA y con un foco de 5 mm de diámetro. El Zr se midió durante 300 s para el pico y 700 s para el fondo (ver Zack *et al.*, 2004).

### Química mineral

Aunque los xenolitos félsicos peraluminicos del SCE pueden presentar diversas paragénesis minerales debido a su heterogeneidad litológica y bandeado (p.e. puede haber ortopiroxeno, sillimanita o flogopita, ocasionales), lo más frecuente es que presenten cuarzo, plagioclasa y feldespato potásico junto a los omnipresentes granate y rutilo (Villaseca *et al.*, 1999). Granate y rutilo aparecen también en los xenolitos metapelíticos, mientras que sólo hay rutilo en una parte de los xenolitos charnockíticos.

El rutilo es la fase titanada principal de los xenolitos granulíticos del SCE pues la flogopita rica en F-Al-Ti es muy escasa y ocasional en ellos (Villaseca *et al.*, 1999). El rutilo tiene contenidos altos de Cr y V (hasta 4800 y 5400 ppm, respectivamente) y de HFSE (Zr, Hf, Nb, Ta y U). El contenido en Nb es siempre > 500 ppm (hasta 1300 ppm), pero muy inferior a los valores que distorsionarían el geotermómetro de Zr en rutilo (Zack *et al.*, 2004). En las muestras granulíticas estudiadas los rutilos tienen concentraciones de Zr entre 850 y 6850 ppm.

El granate de los xenolitos es de la serie almandino-piropo ( $\text{Alm}_{45-50} - \text{Pir}_{45-55}$ ). Tiene unos contenidos moderados de REE (entre 50 y 150 ppm) pero la morfología de los diagramas de REE normalizados al condrito se caracterizan por presentar un bajo grado de fraccionamiento de las tierras raras medias y pesadas (MREE y HREE) (p.e. relaciones  $\text{Sm}/\text{Gd}_N$  normalmente entre 0.55 y 1.21), así como por una marcada anomalía negativa de Eu (normalmente entre 0.06 y 0.03). Estos patrones de REE suelen presentarlo los granates de granulitas peraluminicas profundas y de alta temperatura (Reid, 1990; Hokada y Harley, 2004; Jung y

Hellebrand, 2006), muy distintos a los granates de rocas peraluminicas de menor grado metamórfico (facies de anfibolitas), así como a los granates de granulitas máficas. Los granates analizados siempre tienen contenidos de MREE (Pr, Nd, Sm) superiores a los valores condriticos. El granate también tiene concentraciones significativas de Zr. Los datos bibliográficos apuntan a que el contenido en Zr de granates de rocas peraluminicas aumenta con el incremento del grado metamórfico. Así los granates de rocas félsicas peraluminicas en facies de anfibolitas son los más pobres en Zr (de 3 a 30 ppm, Schwandt *et al.*, 1996), en áreas migmatíticas llega hasta el rango de 20 a 65 (Fraser *et al.*, 1997), mientras que en terrenos granulíticos de muy alta temperatura llegan a tener las mayores concentraciones conocidas de Zr (entre 200 y 300 ppm, Hokada y Harley, 2004). Nuestros datos son coincidentes con este patrón: los granates de las áreas aflorantes migmatíticas tienen contenidos de Zr < 40 ppm, mientras que los granates de los xenolitos de la corteza inferior tienen de 40 a 130 ppm (Fig. 1). Hay, además, una cierta correlación positiva en cuanto al contenido de Zr entre el granate y el rutilo de la roca (Fig. 2).

### Geotermometría de Zr en rutilo

Zack *et al.* (2004) han desarrollado recientemente un geotermómetro basado en el contenido en Zr del rutilo, que aumenta con el grado metamórfico. Ha sido desarrollado en rocas félsicas de alto grado (granulitas s.l.) con cuarzo modal y circón accesorio, como ocurre en los xenolitos félsicos del SCE. El geotermómetro obtenido responde a la ecuación:

	Tipo de muestra	Zr (ppm)	Nº de granos analizados	T (°C)
U-49	Xenolito félsico (2b)	3338	8	1025
95153	Xenolito félsico (2b)	5797	7	1097
99185	Xenolito félsico (2b)	6650	6*	1115
95148	Xenolito félsico (2b)	5350	7*	1087
105796	Xenolito félsico (2a)	878	3	850
77750	Xenolito pelítico (3a)	4394	7	1062
U-28	Xenolito charnockítico (1)	4433	3*	1063
105775	Xenolito charnockítico (1)	1980	6*	960
104551	Xenolito charnockítico (1)	4370	6*	1061
W-33	Ortogneis glandular	260	2*	700
59251	Ortogneis glandular	730	5*	832

Tabla I. — Contenidos medios de Zr en rutilo y temperatura estimada (Zack *et al.*, 2004). Tipos de xenolitos según la nomenclatura de Villaseca *et al.* (1999). \* Análisis de Zr realizados exclusivamente por microsonda electrónica (EMP).

Table I.— Average Zr concentrations in rutilo and estimated temperature (after Zack *et al.*, 2004). Xenolith-type nomenclature after Villaseca *et al.* (1999). \* Zr analyses from EMP.

$$T (^{\circ}\text{C}) = 127.8 * \text{Ln}(\text{Zr}^{\text{Rt}} \text{ en ppm}) - 10$$

Teniendo en cuenta las concentraciones de Zr obtenidas en rutilos de diferentes xenolitos granulíticos félsicos (Tabla I) se obtendría un rango de temperaturas que variaría entre los 850 °C (xenolito 105796 con rutilos de 878 ppm promedio de Zr) y los 1100 °C (xenolito 95153 con rutilos de unos 5800 ppm de Zr). La mayor parte de xenolitos granulíticos dan valores en un rango menor, entre 970 y 1100 °C (Fig. 3). Se ha analizado también el Zr en rutilos de ortogneises glandulares del sector (rutilos relictos dentro de granates en ortogneises de La Cebollera, en Somosierra, muestra W-33 de Villaseca y Ubanell, 2005; así como en el ortogneis milonítico 59251, de Segovia) y se han obtenido concentraciones de 260 y 730 ppm que se corresponden con estimaciones de temperaturas de formación de unos 700 y 830 °C, respectivamente (Tabla I). Las T obtenidas son próximas a las estimadas por otros métodos en estos mismos materiales (Villaseca y Ubanell, 2005) o en rocas metabásicas asociadas (Villaseca *et al.*, 2002).

#### Geobarometría de HREE en granate

La relación Gd/Dy en granates ha sido propuesta como un potencial geobarómetro en granulitas peraluminicas con monacita modal coexistente (Bea *et al.*, 1997). Estos autores describen una variación progresiva en la morfología del espectro normalizado de REE del granate con el aumento del grado metamórfico, en el sentido de aumentar los contenidos de MREE desde rocas en facies anfíbolitas a rocas en facies de granulitas. La buena correlación entre la relación Gd/Dy del granate y las evaluaciones de P por el geobarómetro GASP en la roca huésped, ha sido esgrimida como confirmación de su valor geobarométrico (Bea *et al.*, 1997). El geobarómetro propuesto responde a la ecuación:

$$P (\text{kbar}) = 3.6 + 5.6 * (\text{Gd/Dy})^{\text{Gte}}$$

La aplicación de este geobarómetro arroja valores de presión en el rango de 6.9 a 11.7 kbar, aunque la mayoría estaría concentrada en el rango de 7.2 a 9.3 kbar (Fig. 4). Para contrastar los resultados se ha calculado la presión en granates de migmatitas del complejo anatético de Toledo (muestra 93198), que muestran relaciones menores de Gd/Dy (0.38 de media) (Fig. 1), y que dan valores estimados de P de unos 5.7 kbar (Fig. 4), parecidos a los obtenidos para el pico metamórfico del sector por otros métodos convencionales de equilibrio mineral (Barbero, 1995).

#### Discusión

Los rangos principales de temperatura (970 a 1100 °C) y presión (7.2 a 9.3 kbar) obtenidos mediante las estimaciones geotermobarométricas basadas en contenidos de elementos trazas en minerales de los xenolitos granulíticos félsicos del SCE son algo distintos a los obtenidos por métodos más convencionales de equilibrio mineral. Así, los datos de presión estimados por Villaseca *et al.* (1999) para granulitas piroxénicas (geobarómetros de clinopiroxeno-plagioclasa-cuarzo y ortopiroxeno-granate-plagioclasa-cuarzo) daban un rango superior de 9 a 12 kbar. No obstante, los cálculos de presión en xenolitos félsicos más peraluminicos, usando los geobarómetros GRIPS y GASP, arrojaban valores menores, de 6.5 a 10 kbar, más en consonancia con los aquí estimados.

Las temperaturas estimadas en los xenolitos peraluminicos según la geotermometría de granate-ortopiroxeno varía entre los 870 y 910 °C, mientras que la geotermometría de granate-flogopita o de dos feldspatos calcula un rango de valores entre 800 y 950 °C (Villaseca *et al.*, 1999). Los valores de temperatura obtenidos por el contenido en Zr del rutilo, aunque se solapan con los datos bibliográficos previos, tienden en su mayoría a superar en unos 100-150 °C los establecidos por otros métodos geotermométricos. Estas diferencias son mayores que el error estimado del termómetro del rutilo (Zack *et al.*, 2004). Las diferencias obtenidas de estimaciones P-T conduce a la necesidad de ampliar los estudios de evaluación del equilibrio metamórfico granulítico de la suite de xenolitos de la corteza inferior del SCE, tanto ampliándolo a nuevos tipos litológicos (variedades más máficas), como refinando los cálculos con nuevos métodos termobarométricos.

#### Agradecimientos

El estudio se incluye dentro de los objetivos del proyecto CGL2004-02515, que ha financiado los diversos gastos necesarios para su consecución. Los análisis de láser se han realizado gracias a la ayuda de la Unión Europea «Large Scale Geochemical Facility Access to Research Infrastructure action of the Improving Human Potential Programme, contract number HPRI-CT-1999-00008». Agradecemos al Dr. Bruce A. Paterson (Bristol, R.U.) y a Alfredo Larios y José González del Tánago (CAI de Microscopía Electrónica, UCM, Ma-

drid) la ayuda prestada en la obtención de los datos microanalíticos.

#### Referencias

- Barbero, L. (1995). *Journal of the Geological Society of London*, 152, 365-382.
- Bea, F., Montero, P., Gauri, G. y Zacharini, F. (1997). *Geostandards Newsletters*, 21, 253-270.
- Fernández Suárez, J., Arenas, R., Jeffries, T.E., Whitehouse, M.J. y Villaseca, C. (2006). *Journal of Geology* (en prensa).
- Fraser, G., Ellis, D. y Eggins, S. (1997). *Geology*, 25, 607-610.
- Gratz, R. y Heinrich, W. (1997). *American Mineralogist*, 82, 772-780.
- Heinrich, W., Andrehs, G. y Franz, G. (1997). *Journal of Metamorphic Geology*, 15, 3-16.
- Hokada, T. y Harley, S. (2004). *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 99, 180-190.
- Jung, S. y Hellebrand, E. (2006). *Lithos*, 87 (en prensa).
- Orejana, D., Villaseca, C. y Paterson, B.A. (2006). *Lithos*, 86, 167-196.
- Perini, G., Cebriá, J.M., López-Ruiz, J.M. y Doblas, M. (2004). En: *Permo-Carboniferos magmatism and rifting in Europe* (M. Wilson, E.R. Neumann, G.R. Davies, M.J. Timmerman, M. Heeremans y B.T. Larsen, Eds.). Geological Society of London, Special Publication, 223, 415-438.
- Pyle, J.M., Spear, F.S., Rudnick, R.L. y McDonough, W.F. (2001). *Journal of Petrology*, 42, 2083-2107.
- Reid, M.R. (1990). En: *Granulites and crustal evolution* (D. Vielzeuf y Ph. Vidal, Eds.). Kluwer Academic Publications, 507-522.
- Schwandt, C.S., Papike, J.J. y Shearer, C.K. (1996). *American Mineralogist*, 81, 1195-1207.
- Villaseca, C., Downes, H., Pin, C. y Barbero, L. (1999). *Journal of Petrology*, 40, 1465-1496.
- Villaseca, C. y Herreros, V. (2000). *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, 91, 207-219.
- Villaseca, C., Martín Romera, C. y Barbero, L. (2002). *Geogaceta*, 32, 13-16.
- Villaseca, C. y Ubanell, A.G. (2005). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 18, 115-131.
- Wark, D.A. y Watson, E.B. (2004). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 11S, A543.
- Watson, E.B. y Harrison, T.M. (2005). *Science*, 308, 841-844.
- Zack, T., Moraes, R. y Kronz, A. (2004). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 148, 471-488.