

## Capítulo 1

# Metamorfismo: factores y mecanismos

### DEFINICIÓN DE METAMORFISMO

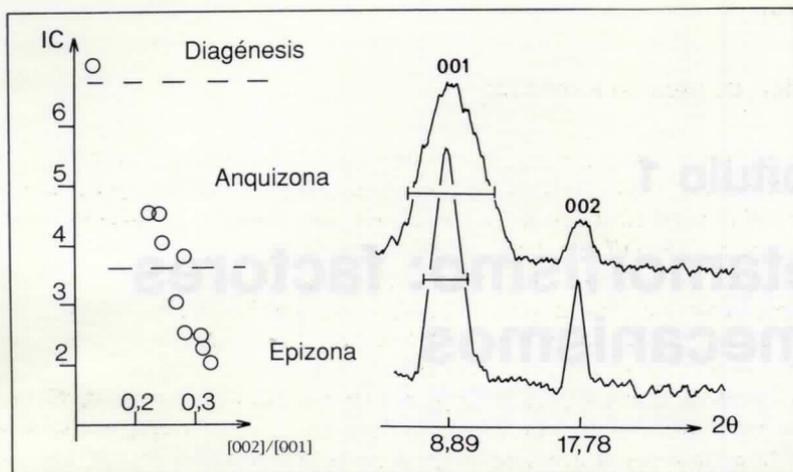
---

El metamorfismo es el conjunto de transformaciones que implican una reordenación a escala atómica de los elementos de una roca, determinando una recristalización en *estado sólido*, bajo el efecto de variaciones de temperatura, presión o composición.

### METAMORFISMO, DIAGÉNESIS Y ANQUIMETAMORFISMO

Esta definición de metamorfismo excluye los procesos de alteración superficial, los cuales, aun funcionando a escala atómica o iónica, conducen principalmente a la destrucción de las rocas, por lixiviado y disgregación mecánica, y no a su transformación. La definición que precede incluye, en cambio, la *diagénesis*, que es la transformación de los sedimentos blandos en rocas sedimentarias. La diagénesis consiste, en gran parte, en una reducción de la porosidad de los sedimentos por compactación, pero implica también las recristalizaciones. El metamorfismo generalmente tiene lugar en condiciones de temperatura y presión más elevadas que las de la diagénesis, pero la naturaleza intrínseca de los mecanismos fisicoquímicos es la misma en los dos procesos. El metamorfismo está ligado, por lo general, a los fenómenos orogénicos o preorogénicos, mientras que la diagénesis está asociada a la dinámica de las cuencas, pero esta distinción es en extremo sutil dado que la dinámica de las cuencas precede, sigue o acompaña a la orogénesis. Así pues, es indiscutible que entre metamorfismo y diagénesis hay un problema de límite que no siempre puede resolverse con claridad.

Un criterio de diferenciación basado en la *cristalinidad de la illita* se utiliza a menudo para delimitar los campos respectivos del metamorfismo y la diagénesis. Este criterio (fig. 1-1) mide la evolución cristalográfica progresiva de las filitas desde las fases arcillosas (típicas del campo de la diagénesis) hasta las fases micáceas (típicas del metamorfismo). Esta evolución atraviesa un campo intermedio, el del *anquimetamorfismo*, que se considera, según los casos, el término final de la diagénesis profunda o el resultado de los primeros efectos del metamorfismo.



**Fig. 1-1.** Dominios de la diagénesis, el anquimetamorfismo y el epimetamorfismo caracterizados por las propiedades cristalográficas de la illita. La parte derecha de la figura es una porción del difractograma de rayos X que muestra las reflexiones [001] y [002] de la illita ( $\theta$ : ángulo de refracción). La agudeza del pico [001] expresa la calidad o «cristalinidad» del retículo cristalino del mineral. La altura del pico [002] expresa la concentración de Al que entra en el retículo cristalino en función de la temperatura. La parte izquierda de la figura («diagrama de Esquevin», Frizon de Lamotte, 1985) muestra la variación de la relación [002]/[001] en función del índice de cristalinidad IC y la anchura del pico [001] a un tercio de su altura en condiciones experimentales determinadas. (De Kübler, 1984.)

## METAMORFISMO Y MIGMATIZACIÓN

Como proceso de recristalización en *estado sólido*, el metamorfismo, en principio, se distingue claramente de los fenómenos magmáticos, que implican la intervención de un líquido silicatado. No obstante, en ciertos dominios del metamorfismo de alto grado, la temperatura es suficientemente elevada para permitir la fusión parcial de los materiales y la producción de líquidos, generalmente de composición granítica. Si estos líquidos permanecen encerrados y cristalizan, en el seno mismo de las rocas que los han originado, se desarrollan formaciones mixtas o *migmatitas* que pertenecen al campo del metamorfismo. Las migmatitas y la migmatización se estudiarán en este manual.

## PRESIÓN Y TEMPERATURA EN EL GLOBO TERRÁQUEO

La naturaleza de los minerales de las rocas metamórficas, así como el conjunto de texturas que éstas presentan, ponen de manifiesto que las cristalizaciones se han producido a cierta profundidad bajo la superficie y, por consiguiente, a presiones (P) y temperaturas (T) relativamente altas. Los párrafos que siguen están dedicados a examinar la evolución de los parámetros P y T en el interior del globo terráqueo.

## PRESIÓN

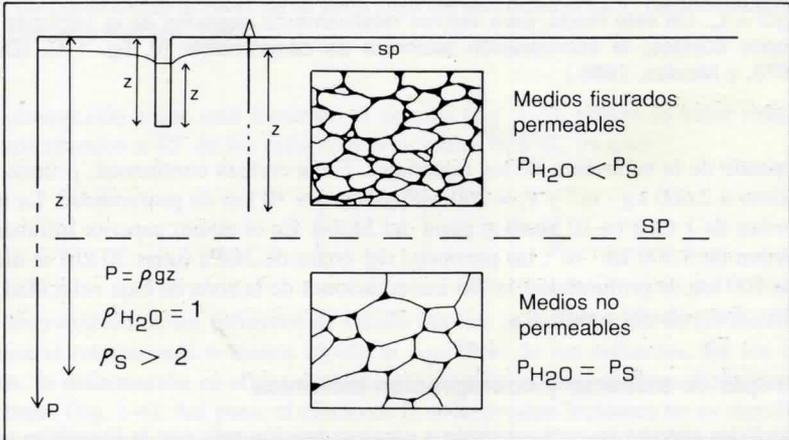
### Definición de presión litostática

La presión es una fuerza por unidad de superficie. Su magnitud en el SI se expresa en pascuales ( $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ). Los geólogos también utilizan el bar, múltiplo de la baria del sistema CGS ( $1 \text{ bar} = 10^6 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2} = 10^5 \text{ Pa}$ ). En este manual, la presión se expresará indistintamente en MPa ( $10^6 \text{ Pa}$ ), GPa ( $10^9 \text{ Pa}$ ) o kb ( $10^8 \text{ Pa}$ ).

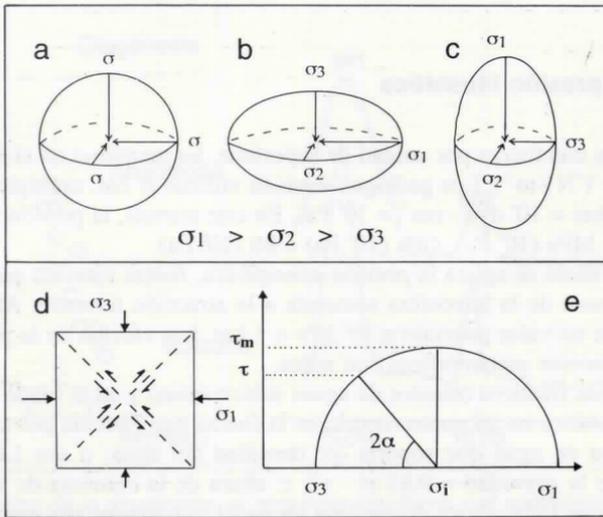
Al nivel del suelo se aplica la *presión atmosférica*, fuerza ejercida por unidad de superficie por la masa de la atmósfera sometida a la atracción terrestre. Al nivel del mar, esta presión tiene un valor próximo a  $10^3 \text{ hPa}$  o 1 bar. Los efectos de la presión atmosférica sobre los procesos metamórficos son nulos.

En los sistemas freáticos (mantos de aguas subterráneas) y en el fondo de los océanos, la *presión hidrostática* en un punto representa la fuerza  $\rho gz$  ejercida por unidad de superficie por la masa de agua que soporta ( $\rho$ : densidad del agua, o sea  $1.000 \text{ kg por m}^3$ ;  $g$ : aceleración de la gravedad =  $9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ ;  $z$ : altura de la columna de agua en metros; fig. 1-2). La presión hidrostática desempeña un papel importante, por ejemplo, en la alteración y el metamorfismo de los basaltos oceánicos. Alcanza valores de 25 a 30 MPa (= 250 a 300 bar) en las zonas de alta temperatura próximas a las dorsales oceánicas y de 70 a 100 MPa en las fosas oceánicas.

La *presión litostática*, o presión sólida ( $P_s$ ), en un punto representa la fuerza  $\rho gz$  aplicada por unidad de superficie por los materiales rocosos superpuestos (fig. 1-2). El valor



**Fig. 1-2.** La presión hidrostática  $P_H$  y la presión sólida  $P_S$ . Una y otra se expresan por el producto  $\rho gz$ , donde  $\rho$  es la densidad del medio ( $1.000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  para el agua y de  $2.000$  a  $2.800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  para las rocas de la corteza continental),  $g$  es la aceleración de la gravedad ( $9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ ) y  $z$  es la profundidad en metros. A una determinada profundidad, la presión de agua es inferior a la presión sólida en los medios fisurados en comunicación con la superficie (puesto que  $\rho_{\text{agua}} < \rho_{\text{roca}}$ ). Es igual a  $P_s$  en profundidad si no hay otro fluido presente, en los medios nada o muy poco permeables. SP: superficie piezométrica. P: profundidad. Los dos recuadros, a escala centimétrica, indican la posición del agua (en negro) en relación con los granos minerales. El límite entre medio permeable (porosidad abierta) y medio de muy baja permeabilidad (porosidad cerrada) se sitúa hacia los 15 km de profundidad (v. fig. 1-14).

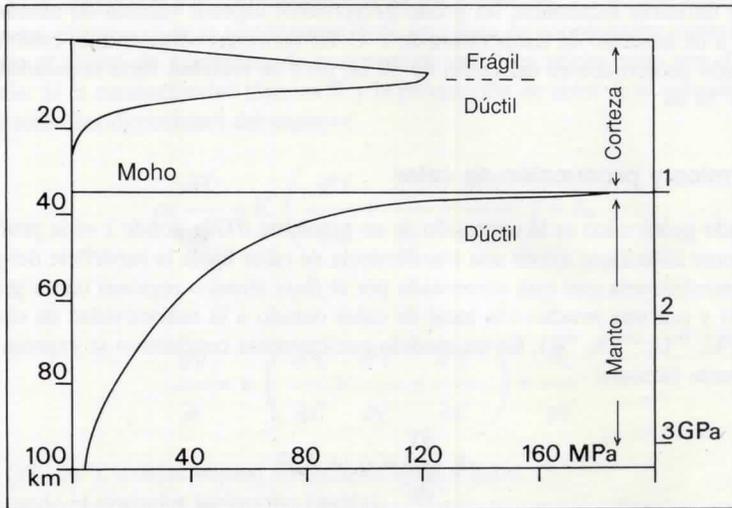


**Fig. 1-3.** Representación de los sistemas de esfuerzos. a) Esfuerzos isotrópicos: las fuerzas aplicadas al sistema son iguales en todas las direcciones del espacio. No hay deformación. b) Esfuerzos anisótropos:  $\sigma_3$  coincide con la vertical,  $P_s = \sigma_3$  y  $\sigma_1 > P_s$ . c) Esfuerzos anisótropos:  $\sigma_1$  coincide con la vertical,  $P_s = \sigma_1$  y  $\sigma_3 < P_s$ . d) Desarrollo del esfuerzo de cizalla  $\tau$  por efecto de una anisotropía de esfuerzos. El valor máximo  $\tau_m$  corresponde a planos situados a  $45^\circ$  de los esfuerzos principales. e) Representación de los esfuerzos en el círculo de Mohr;  $\sigma_3$  es la presión de carga y  $\sigma_1$ , el esfuerzo tectónico. El esfuerzo de cizalla alcanza un valor máximo  $\tau_m$  para  $\alpha = 45^\circ$ . El esfuerzo tectónico (o desviador) es igual a  $(\sigma_1 - \sigma_3)/2 = \tau_m$ . De este modo, para valores relativamente elevados de  $\sigma_3$  (algunas kb) en los campos dúctiles, la sobrepresión tectónica es despreciable (v. fig. 1-4). (De Mat-tauer, 1973, y Nicolas, 1988.)

de  $\rho$  depende de la naturaleza de los materiales. En la corteza continental,  $\rho$  tiene un valor próximo a  $2.600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  y  $P_s = 260 \text{ MPa}$  hacia los 10 km de profundidad. La presión es del orden de 1 GPa (= 10 kbar) al nivel del Moho. En el manto superior ultrabásico,  $\rho$  es del orden de  $3.300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ; las presiones del orden de 3GPa (unas 30 kb) se alcanzan hacia los 100 km de profundidad, en las inmediaciones de la zona de baja velocidad (LVZ, del inglés: *low velocity zone*).

### Anisotropía de esfuerzo y sobrepresión tectónica

Cuando un sistema no está sometido a ninguna presión más que la litostática sufre, si es suficientemente dúctil (a partir de 3.000-4.000 m de profundidad), fuerzas de igual magnitud en todas las direcciones del espacio. El sistema está en equilibrio dinámico. Los esfuerzos se llaman *isótropos* y se representan por una esfera en que el sistema se sitúa en el centro (fig. 1-3). Cuando las fuerzas tectónicas entran en juego los esfuerzos ya no son isótropos. Entonces se representan por un elipsoide triaxial que implica la existencia de un esfuerzo máximo  $\sigma_1$  y un esfuerzo mínimo  $\sigma_3$  (fig. 1-3). En este caso existe una anisotropía de esfuerzo ( $\sigma_1 - \sigma_3$ ). La presión que se ejerce sobre el sistema en la dirección de  $\sigma_1$ , si su dirección no coincide con la vertical, supera el valor de la presión litostática  $P_s$ , provocando un efecto de sobrepresión tectónica. En realidad, la anisotropía de esfuerzo da lugar al desarrollo de un esfuerzo de cizalla  $\tau$  cuya intensidad es del orden de magnitud de



**Fig. 1-4.** Evolución de la intensidad del esfuerzo de cizalla en función de la profundidad en una zona de desgarre. El esfuerzo de cizalla  $\tau$  (en abscisas) alcanza el valor máximo de 120 MPa (1,2 kb) hacia los 8 km de profundidad con una temperatura del orden de 200 °C (el modelo tiene en cuenta la producción de calor mecánico  $\tau V$ ). Debajo de esta profundidad, este valor desciende rápidamente en función inversa de la temperatura y pasa a ser despreciable en la corteza continental dúctil. En la cima del manto superior litosférico frágil, el esfuerzo de cizalla vuelve a ser más elevado (2 kb), pero tiende a 0 hacia los 100 km de profundidad al nivel de la zona baja de velocidad o LZV. (Modelización numérica de Leloup y Kienast, 1993.)

dicha sobrepresión a que está sometido el sistema (fig. 1-3), siendo su valor máximo en los planos situados a 45° de los esfuerzos principales  $\sigma_1$  y  $\sigma_3$ , ya que:

$$\tau = \left( \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} \right) \text{sen } 2 \alpha$$

La intervención de los esfuerzos de cizalla implica la deformación de las rocas, lo que determina el retorno más o menos rápido al equilibrio de los esfuerzos. En los órdenes plásticos, la deformación es eficaz para valores de  $\tau$  de algunas decenas a algunas centenas de bares (fig. 1-4). Así pues, el efecto de la sobrepresión tectónica no es significativo, en valor relativo, más que en los dominios muy superficiales. Se hace despreciable en profundidad, ya que P, alcanza valores de algunos kbar. Por tanto, sus efectos son despreciables en lo que se expone a continuación.

**TEMPERATURA**

**Grado geotérmico**

La temperatura aumenta con la profundidad: este hecho se comprueba por medidas directas en las galerías de minas y en los sondeos geotérmicos o petrolíferos (v. fig. 5-42).

Así puede definirse localmente un *grado geotérmico*: espesor vertical de terreno correspondiente a un aumento de temperatura de 1 °C. En las zonas continentales estables, el valor del grado geotérmico es del orden de 30 m, pero en realidad varía considerablemente entre 10 y 50 m.

### Flujo térmico y producción de calor

El grado geotérmico es la expresión de un gradiente  $\partial T/\partial z$  donde  $z$  es la profundidad; este gradiente indica que existe una transferencia de calor hacia la superficie del globo terráqueo, transferencia que está alimentada por el *flujo térmico* regional (calor procedente del manto) y por una *producción* local de calor debido a la radiactividad de ciertos elementos ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$ ). En un modelo estrictamente conductivo se expresa mediante la siguiente fórmula:

$$K \frac{\partial T}{\partial z} = q_m + A_0 H$$

donde  $K$  es la conductividad térmica de los materiales ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$ ),  $q_m$  el flujo térmico ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ) procedente del manto,  $A_0$  la producción de calor ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$ ) y  $H$  el espesor del nivel productivo. El flujo  $q_m$ , cantidad de calor que atraviesa una determinada superficie por unidad de tiempo, generalmente es muy débil: del orden de 0,2 W por  $\text{m}^2$ , salvo al nivel de las dorsales oceánicas o regiones caracterizadas por un adelgazamiento litosférico importante (fig. 1-6). La producción de calor está representada por la relación empírica:

$$A_0 = \rho \cdot 10^{-5} (9,7 [\text{U}] + 2,7 [\text{Th}] + 3,6 [\text{K}]) \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$$

donde  $\rho$  es la densidad de las rocas,  $[\text{U}]$  y  $[\text{Th}]$  las concentraciones en ppm de estos elementos y  $[\text{K}]$  la concentración de potasio en tanto por ciento en peso. En estos términos, la producción de calor de un zócalo granítico es del orden de 2,6 mW por  $\text{m}^3$ ; es 40 veces más débil en los basaltos toleíticos y 200 veces más débil en las peridotitas que son rocas muy pobres en elementos radiactivos. Así pues, la producción de calor es significativa en las unidades de la corteza continental, pero es despreciable en la corteza oceánica y con más razón en el manto superior.

## CONDUCCIÓN Y GRADIENTE GEOTÉRMICO

### Geotermia conductiva

Conociendo los valores del flujo y de la producción local de calor, y sobre la base de cierto número de aproximaciones, es posible calcular la forma del gradiente  $\partial T/\partial z$ , es decir, la forma del gradiente geotérmico hasta profundidades que superan ampliamente las posibilidades de la medición directa. Basta utilizar la ecuación general de calor para los transportes conductivos:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( K \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( K \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( K \frac{\partial T}{\partial z} \right) + A_{(x, y, z)}$$

donde  $\rho$  es la densidad y  $c$  el calor específico de los materiales. La expresión considera la evolución en el tiempo  $t$  de la temperatura  $T$  de un punto de coordenadas cartesianas  $x$ ,  $y$ ,  $z$  sometido al efecto de gradientes de temperatura variables según estas tres direcciones del espacio. Si la conductividad térmica  $K$  y la producción de calor  $A$  se consideran constantes en todas las direcciones del espacio:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = K \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + A_0$$

o bien:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{A_0}{\rho c}$$

donde  $\kappa$  ( $s^{-1} \cdot m^2$ ), o difusibilidad térmica, es igual a  $K/\rho c$ .

Utilizando el operador laplaciano (nabla):

$$\nabla^2 = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2}$$

resulta:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T + \frac{A_0}{\rho c}$$

En estado estacionario, la temperatura no depende del tiempo:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

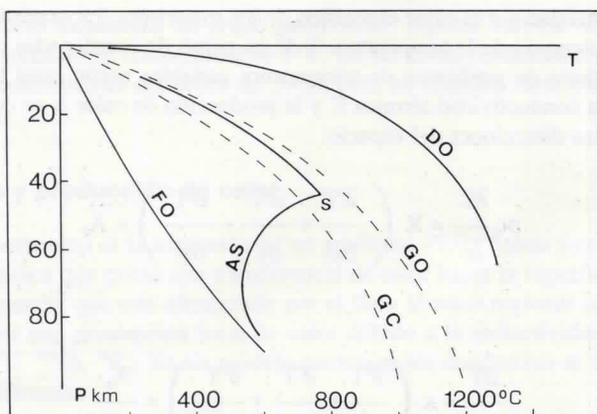
La ecuación del calor puede expresarse de forma simplificada:

$$\nabla^2 T = - \frac{A_0}{K}$$

Siendo  $T_0$ ,  $q_0$  y  $A_0$ , la temperatura, el flujo de calor y la producción de calor en la superficie ( $z = 0$ ), la solución de esta ecuación se convierte en:

$$T = T_0 + \left( \frac{q_0}{K} \right) z - \left( \frac{A_0}{2K} \right) z^2$$

Se trata de la ecuación de una parábola que da la temperatura en función de la profundidad  $z$ . Por consiguiente, es posible construir diferentes gradientes geotérmicos (figu-



**Fig. 1-5.** Representación de diferentes tipos de gradientes geotérmicos en un diagrama de temperatura-profundidad. En trazo discontinuo: modelos conductivos de Clark y Ringwood (1964), basados en la difusión de calor en los materiales del globo terráqueo. GO y GC: geotermas oceánica y continental. En trazo continuo: diferentes modelos de geotermas basadas en los modelos «convectivos» (v. fig. 1-6). FO y DO: dorsales y fosas oceánicas. AS: forma posible de las geotermas situadas tras las zonas de subducción. Una inversión del gradiente aparece en s, en el nivel en que el perfil temperatura-profundidad corta el plano de subducción.

ra 1-5) cuya forma depende del valor de los diferentes parámetros críticos ( $q_0$ ,  $K$ , etc.) y que dan la temperatura en función de la presión. Según las medidas aparecen dos tipos principales de gradientes geotérmicos: el «gradiente continental» que corresponde a los antiguos escudos, gruesos y estables, se caracteriza por temperaturas relativamente bajas en comparación con las del «gradiente oceánico» calculado en los campos de expansión reciente.

### Perturbación del gradiente geotérmico conductivo

Las rocas de la corteza y del manto terrestres son medios muy malos conductores del calor; la conductividad térmica  $K$  es del orden de  $2,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$  para el granito y de  $4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$  para las peridotitas. La conductividad del hierro es 30 veces más alta y 175 veces la de la plata. De este carácter aislante de los materiales rocosos se desprende que la difusión del calor es un mecanismo poco eficaz para disipar la energía térmica en el interior del globo terráqueo. Por ello, los aportes locales de calor, por mecanismos diversos, provocan perturbaciones duraderas de los gradientes térmicos conductivos, que requieren cientos de miles o millones de años para llegar a amortiguarse por conducción.

### Convección del agua en medio poroso

Este mecanismo de transferencia de calor no afecta más que la parte superior de la corteza caracterizada por porosidad y permeabilidad suficientes para permitir la circulación de agua (o, de un modo más general, de una fase fluida). El agua, fría en la superficie, equilibra su temperatura en la profundidad con la de las rocas encajantes; su densidad disminuye; si se trata de un fluido libre, el sistema puede entrar en convección desde el momento en que el número de Rayleigh supere el valor crítico de  $10^3$ :

$$Ra = \frac{g\rho d^3 \alpha \Delta T}{\kappa \eta} > 10^3$$

donde  $g$  es la aceleración de la gravedad,  $\rho$  la densidad del medio,  $d$  la dimensión vertical del sistema,  $\alpha \Delta T$  la variación de la densidad debida a la variación de la temperatura,  $\kappa$  la difusividad térmica y  $\eta$  la viscosidad del fluido. En realidad, en el caso particular de la convección en medio poroso, la expresión es más compleja puesto que tiene que hacer intervenir la tensión superficial ligada a la circulación del fluido por canales de pequeño diámetro. De cualquier modo, desde el momento en que la convección se ha puesto en marcha, se realiza una transferencia de calor hacia la superficie que depende del caudal y la temperatura alcanzada por la fase fluida en la profundidad. En la parte superior del sistema, el fluido cede una cantidad determinada de calor a las rocas encajantes cuya temperatura varía en función del tiempo según la expresión:

$$\rho_r c_r \frac{\partial T}{\partial t} = K \nabla^2 T + \rho_f c_f v_r \frac{\partial T}{\partial z}$$

donde  $\rho_r c_r$  y  $\rho_f c_f$  son las densidades y calores específicos, respectivamente, de la roca encajante y del fluido;  $v_r$  es la velocidad vertical del fluido.

De esta manera, el funcionamiento de un sistema hidrotermal convectivo da lugar a un penacho térmico en la superficie (fig. 4-8), ya que las isotermas correspondientes al gradiente conductivo están fuertemente perturbadas por la circulación del fluido. En la segunda parte de este manual se ofrecen ejemplos de estos mecanismos.

### *Inyecciones magmáticas*

Los magmas procedentes del manto superior (basaltos) o de la corteza continental profunda (granitoides) son poderosos agentes de transferencia térmica que, del mismo modo que los sistemas hidrotermales, dan lugar a un ascenso de las isotermas ligadas al gradiente conductivo. Un razonamiento análogo al precedente se aplica en este caso, aunque los magmas no representan un verdadero sistema convectivo puesto que se consolidan al experimentar cierto grado de enfriamiento; no obstante, numerosos autores utilizan la expresión «transferencia convectiva» (o advectiva) para designar este modo de transporte de calor. Los magmas circulan por fisuras del encajante (cuya formación eventualmente pueden haber provocado por fracturación hidráulica) y transfieren a este encajante una parte importante del calor que transportan. En el caso de intrusiones localizadas en un encajante considerado «infinito», esta transferencia obedece a las leyes de la difusión del calor, como las que se presentan en la segunda parte, en el ámbito del estudio del metamorfismo de contacto. Cuando se trata de intrusiones de malla densa, que corresponden a inyecciones repetidas, aportan una contribución importante a la forma del gradiente geotérmico local:

$$K \frac{\partial T}{\partial z} = q_m + v_r \rho_i c_i (T_i - T)$$

donde  $v_r$ ,  $\rho_i$  y  $c_i$  son la velocidad vertical, la densidad y el calor específico del magma intrusivo. La producción de calor por radiactividad no se tiene en cuenta aquí. El «agente

de advección»  $v$ , tiene el mismo significado que  $v$ , en las expresiones precedentes;  $T_i$  es la temperatura de las intrusiones y  $T$  la del encajante.

La transferencia escalonada de magmas, por «almacenamiento infracortical» y por inyección a través de la corteza continental, es un mecanismo importante para comprender ciertos gradientes de alta temperatura que caracterizan algunas series metamórficas; más adelante se citan algunos ejemplos.

### *Transferencia vertical de las unidades litosféricas*

Fragmentos importantes (varios miles de  $\text{km}^3$ ) de la litosfera oceánica o continental, inicialmente en equilibrio térmico sobre un gradiente conductivo, pueden desplazarse bajo el efecto de mecanismos tectónicos o gravitacionales. Si el desplazamiento implica un componente vertical, cada uno de los puntos de la unidad experimenta, por conducción, un reequilibrio térmico que es del siguiente tipo:

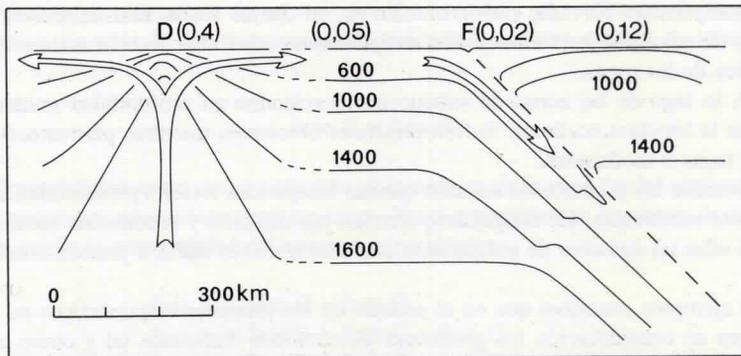
$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T + \frac{A_0}{\rho c} - v \frac{\partial T}{\partial z}$$

En esta expresión se reconocen los términos de transferencia conductiva y de producción de calor por radiactividad a los que se suma algebraicamente un término de transferencia vertical de masa. Si la dimensión del vector de transporte de masa  $v$  es grande en relación con la difusibilidad térmica  $\kappa$ , la unidad está en desequilibrio térmico en relación con el gradiente conductivo. Ello da lugar a una deformación de las isotermas tanto más pronunciada cuanto más grande es  $v$  (fig. 5-8); esta deformación es una inmersión (o invaginación) de las isotermas si la unidad se sumerge en el globo terráqueo (p. ej., en caso de subducción); el gradiente geotérmico  $\partial T/\partial z$  presenta localmente una pendiente fuerte (fig. 1-5); si, por el contrario, la unidad asciende hacia la superficie, aparece una concentración de las isotermas y una pendiente débil del gradiente local (figs. 1-5 y 1-6). Diversas posibilidades caracterizan varias situaciones geodinámicas que se analizan en la segunda parte de este manual (v. fig. 5-8). En este caso, como en el de las inyecciones magmáticas, la expresión «transferencia convectiva» se utiliza igualmente, teniendo todo su sentido cuando se trata de los movimientos de la astenosfera, los cuales representan una convección en sentido estricto.

### *Producción mecánica de calor en accidentes tectónicos*

La deformación de las rocas bajo los efectos de los esfuerzos tectónicos genera un trabajo que, en gran parte, se transforma en calor. La cantidad de calor producida está ligada a la intensidad del esfuerzo de cizalla  $\tau$  (en Pa) y a la velocidad  $V$  (en  $\text{m} \cdot \text{seg}^{-1}$ ) de deslizamiento de los compartimentos de roca a lo largo del accidente. La realidad de este mecanismo está atestiguada por la existencia esporádica de rocas de muy alta temperatura, parcialmente vítreas («seudotaquilitas») a lo largo de ciertos accidentes tectónicos mayores. La disipación de este calor por conducción tendría por efecto la perturbación más o menos importante del régimen térmico a lo largo de accidentes tectónicos de gran magnitud. En la segunda parte de este manual se consideran ejemplos referidos a la subducción y a una zona de cizalla a escala del continente asiático.

La importancia del papel de esta fuente de calor, sin embargo, es objeto de controversia. Realmente, el aumento de temperatura de origen mecánico tiene como efecto inmediato la disminución de la viscosidad de las rocas y, en consecuencia, del valor de  $\tau$



**Fig. 1-6.** Distribución de las isotermas en el manto superior: modelo «convectivo». Temperatura en °C. D: dorsal oceánica. F: fosa oceánica. Las transferencias de calor ligadas a los movimientos de ascenso y de hundimiento de materia en el manto son mucho más eficaces que las transferencias por conducción térmica. Esto explica el apretamiento de las isotermas a la altura de las dorsales y su invaginación en las zonas de subducción. Las flechas indican el sentido del desplazamiento de la materia, a velocidades que son del orden del centímetro por año. Las cifras entre paréntesis indican los flujos de calor en W por  $m^2$ . (De Oxburg, 1980, y Turcotte y Schubert, 1982.)

(fig. 1-4); por ello, según numerosos autores, el calor mecánico no puede aportar perturbaciones significativas y duraderas a los gradientes geotérmicos.

## GRADIENTES GEOTÉRMICOS EN EL CONTEXTO DINÁMICO

El globo terráqueo no es un sistema térmico en equilibrio conductivo, porque hay transferencias «convectivas» de calor asociadas con la dinámica de las unidades del manto y de la corteza. El desplazamiento de los materiales, malos conductores del calor, siguiendo la dinámica de las placas litosféricas (expansión, subducción y colisión) o a consecuencia del magmatismo, se realiza a velocidades muy superiores a las de difusión de calor en las rocas: los gradientes calculados a partir de los modelos conductivos están, en realidad, fuertemente perturbados fuera de las zonas continentales estables («cratones»). La figura 1-6 representa así la distribución de las isotermas en los mil primeros kilómetros de profundidad, calculada considerando los desplazamientos de los materiales a velocidades del orden de algunos centímetros por año en el marco de la convección del manto. Estas isotermas están apretadas en las zonas de flujo térmico elevado que corresponden a flujos ascendentes de materiales calientes (p. ej., a la altura de las dorsales); por el contrario, están separadas de los campos de flujo térmico débil correspondientes a hundimientos de la litosfera (subducción). Las diferentes formas de gradientes que se deducen de esta configuración térmica están representadas en la figura 1-5.

El gradiente geotérmico representa la evolución de la temperatura en relación con la profundidad; representa también, *ipso facto*, la evolución de la temperatura en relación con la presión. En esta perspectiva, las condiciones P,T a que están sometidas las unidades geológicas en movimiento ponen de manifiesto algunos casos simples (fig. 1-6):

1. En las regiones de flujo térmico elevado (dorsales oceánicas o cadenas de montañas en levantamiento) ascienden unidades hacia la superficie: sufren una descompresión

rápida a temperatura elevada; esta evolución es, en ciertos casos, casi adiabática (sin intercambio de calor con las formaciones encajantes) a consecuencia de la mala conductividad térmica de las rocas.

2. A lo largo de las zonas de subducción descienden en profundidad unidades asociadas con la litosfera oceánica. Sufren presiones crecientes mientras permanecen a temperaturas bajas o moderadas.

3. Durante los procesos de colisión quedan bloqueadas a cierta profundidad unidades previamente subducidas. Un reequilibrio térmico por difusión y producción local de calor induce en ellas un aumento de temperatura casi isobárico (es decir, a presión constante).

Estos ejemplos muestran que en el estudio de los procesos metamórficos no es suficiente tener en consideración los gradientes geotérmicos dinámicos tal y como están representados (figs. 1-5 y 1-6). También hay que tener en cuenta su evolución temporal en un lugar determinado o más bien, para una unidad geológica determinada, en un contexto dinámico de extensión, convergencia o colisión. Esta evolución queda reflejada, en efecto, por la evolución en el tiempo de los parámetros P y T que controlan las recristalizaciones metamórficas en las rocas. El aspecto temporal de la evolución de las condiciones del metamorfismo («trayectorias» P,T,t siendo t = tiempo) se desarrollará especialmente en la segunda parte de este manual.

## **TRANSFORMACIONES METAMÓRFICAS**

---

Los reordenamientos a escala atómica o iónica de los constituyentes de una roca durante el metamorfismo responden a una necesidad termodinámica: la minimización de la energía total almacenada por el sistema. Esta energía está almacenada en las rocas bajo tres formas principales:

1. Energía movilizada por las superficies intergranulares.
2. Energía de dislocación ligada a la deformación.
3. Energía electrostática de enlace entre los átomos o *energía libre* (también llamada *entalpía libre*).

La minimización de la energía de superficie y de la energía de dislocación conduce a una evolución textural de las rocas (modificación de la geometría de los granos: recocido y recristalización sintectónica, respectivamente). Estos mecanismos se describen más adelante, en el capítulo que trata sobre las estructuras y las texturas de las rocas metamórficas. La minimización de la energía libre es la principal causa de las reacciones mineralógicas, es decir, de las inestabilidades de los minerales y de las asociaciones de minerales a ciertas condiciones de P,T, y de su sustitución por otras especies. Estos procesos reactivos son, naturalmente, muy importantes en el metamorfismo y se describen, de manera sucinta, a continuación.

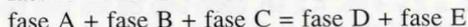
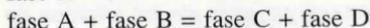
## **REACCIONES MINERALÓGICAS**

Se manifiestan según tres modalidades principales:

1. Cambio de estructura de un mineral (fase sólida), sin variación de su composición química. Se trata de una transformación polimórfica que se expresa de la manera siguiente:



2. Inestabilidad entre dos o varias fases minerales de la roca (o del sistema), dando lugar a *reacciones mineralógicas* entre fases. Estas reacciones se expresan de la manera siguiente, según la complejidad del sistema mineralógico:



etc.

3. Cambios de composición del sistema: por ejemplo, un aporte o una salida de fluidos ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , etc.), o bien un aporte, una salida o un cambio de cationes en solución ( $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ , p. ej.), son susceptibles de provocar reacciones mineralógicas de la forma:



siendo x e y cationes disueltos en la fase líquida.

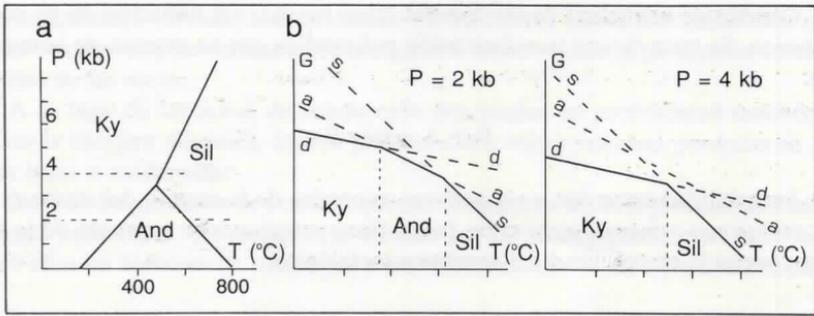
Las transformaciones polimórficas y las reacciones mineralógicas sin cambios de composición del sistema son calificadas como transformaciones *topoquímicas*. Las reacciones que implican una modificación de la composición del sistema se califican como transformaciones *metasomáticas*. En el primer caso, el sistema se considera *cerrado* y los transportes iónicos que resultan de las transformaciones metamórficas son del orden de magnitud de las dimensiones de los cristales del sistema. El metasomatismo implica, por el contrario, un sistema *abierto*, produciéndose el transporte de materia a una escala que sobrepasa las dimensiones del sistema.

## TRANSFORMACIONES POLIMÓRFICAS

Existen muchos ejemplos en los sistemas naturales. Así, por ejemplo, seis minerales diferentes, correspondientes a seis arquitecturas cristalinas diferentes tienen, exactamente, la misma composición química  $\text{SiO}_2$ : se trata del cuarzo  $\alpha$ , el cuarzo  $\beta$ , la tridimita, la cristobalita, la coesita y la stishovita. Cada una de estas especies es estable en un campo particular de las condiciones P,T. Dos carbonatos, la calcita y el aragonito, tienen la misma composición  $\text{CaCO}_3$ , siendo el aragonito, en principio, el polimorfo de alta presión. Tres silicatos de aluminio tienen también la misma fórmula estructural. Nos interesamos particularmente por esta última familia de polimorfos.

### Ejemplo de los silicatos de aluminio

Los tres silicatos de aluminio actualmente conocidos son la andalucita (And), la sillimanita (Sil) y la cianita (Ky) o distena. Estos minerales tienen una composición química expresada por la fórmula  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ . Como todos los silicatos están constituidos por apilamientos regulares más o menos compactos de aniones de oxígeno  $\text{O}^{2-}$  (radio iónico:  $r_i =$

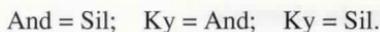


**Fig. 1-7.** Transformaciones polimórficas: caso de los silicatos de aluminio. a) Diagrama de fases según el modelo de Holdaway, 1971. b) Posición de las superficies de energía libre en un diagrama GT, a 2 y 4 kb. A 2 kb, cada uno de los tres polimorfos se caracteriza por un campo de temperatura en el cual él representa la fase más estable (configuración que representa la energía libre más débil). A 4 kb, la energía libre de la andalucita es siempre más alta que la de los otros dos polimorfos: este mineral no es estable a estas condiciones de presión. Ky: distena ( $\rho = 3,6$ ). Sil: sillimanita ( $\rho = 3,25$ ). And: andalucita ( $\rho = 3,15$ ); dd, aa y ss: superficies de energía libre de la distena, andalucita y sillimanita, respectivamente.

1,4 Å) que delimitan cavidades tetraédricas en las que se alojan los pequeños cationes  $\text{Si}^{4+}$  ( $r_i = 0,42$  Å) y cavidades octaédricas en las que entran los cationes  $\text{Al}^{3+}$  ( $r_i = 0,51$  Å) poco mayores que los Si. La forma exacta de los apilamientos (o retículos cristalinos) difiere de un mineral a otro, lo que explica que los tres polimorfos (minerales con igual composición química y estructuras diferentes) tengan características físicas diferentes: dimensiones de la malla cristalina, por ejemplo, o propiedades ópticas y densidad. A la densidad más alta (la de la cianita o distena), corresponde el apilamiento más compacto. Pero el paso de una estructura a otra no implica más que modificaciones relativamente pequeñas de la forma del retículo cristalino y desplazamientos iónicos del orden de magnitud de la dimensión de la malla cristalina (algunos Å).

Cada uno de estos silicatos de aluminio corresponde a condiciones de estabilidad bien definidas en un espacio P,T (fig. 1-7 a). Una información importante se extrae de este diagrama: a variaciones *continuas* de la intensidad de P y T corresponden variaciones *discontinuas* de las arquitecturas cristalinas, por la simple razón de que las posibilidades de ordenación mutua de los átomos, aceptables geométrica, electrostática y energéticamente, son un número limitado. Además, es posible constatar que, a una determinada temperatura, la fase de alta presión presenta la mayor densidad.

En el diagrama de la figura 1-7 las rectas que delimitan los campos de estabilidad de los tres polimorfos representan equilibrios mineralógicos que, en el sentido de un aumento de temperatura (convencionalismo que se utilizará sistemáticamente en lo que sigue), se escriben de la manera siguiente:



Dos polimorfos son estables al mismo tiempo (coestables) a lo largo de cada una de las rectas de equilibrio. Los tres polimorfos son coestables en el punto singular del diagrama representado por la convergencia de las tres rectas de equilibrio.

## Interpretación termodinámica sucinta

Una estructura cristalina representa la movilización de cierta cantidad de energía. A  $0^\circ\text{K}$  esta *energía interna*  $U$  es de origen estrictamente electrostático; representa la suma de las energías de enlace entre los átomos que forman la estructura y dependen de la posición respectiva de los diferentes iones en la estructura cristalina. Si  $T$  y  $P$  aumentan, la energía interna  $U$  aumenta, pues el cristal almacena cierta cantidad de calor  $dq$ , que se traduce por una agitación de los iones alrededor de su posición de equilibrio teórico y cierto trabajo  $dw$  que se traduce en cierta compresión elástica de la estructura. Entonces sucede que:

$$dU = dq + dw$$

donde:

$$dq = TdS$$

y:

$$dw = -PdV$$

$S$  es la entropía que mide el desorden de la estructura cristalina.  $V$  es el volumen, que varía en función inversa de la presión. Estas magnitudes generalmente están referidas a una cantidad definida de materia cristalina: el mol. El volumen molar  $\bar{V}$  y la entropía molar  $\bar{S}$  de un cierto número de fases útiles para seguir este manual se exponen en la tabla 3-2.

En un sistema cerrado (de composición constante), el equilibrio se establece a presión y temperaturas determinadas cuando la «energía libre  $G$ » (o «energía libre de Gibbs») es mínima, con:

$$G = U - TS + PV$$

$G$  es un valor aditivo, proporcional al número de moléculas de los constituyentes del sistema; puede referirse a una cantidad definida  $\bar{G}$ .

Cuando  $P$  y  $T$  varían, y si el equilibrio se mantiene, la variación de energía libre se escribe:

$$dG = -SdT + VdP$$

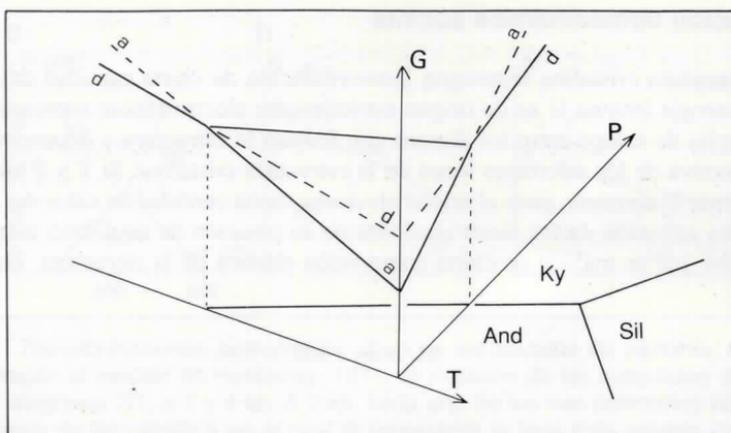
Así, en un espacio  $PTG$  (fig. 1-8), toda especie mineral está caracterizada por una «superficie de energía libre» que ilustra la variación de  $G$  en función de  $P$  y  $T$ . Las superficies de energía libre de dos especies minerales que tengan la misma composición se cortan generalmente en el espacio  $P,T$ . En el caso de dos polimorfos, distena y andalucita, por ejemplo, la curva de intersección entre dos superficies corresponde a la igualdad:

$$G_{\text{distena}} = G_{\text{andalucita}}$$

lo que se puede escribir:

$$\Delta G = G_{\text{And}} - G_{\text{Ky}} = 0$$

Los dos polimorfos son «coestables» en estas condiciones. Si  $P$  y  $T$  varían independientemente, las condiciones de equilibrio ya no corresponden a la intersección de las dos



**Fig. 1-8.** Evolución de  $G$  en función de  $P$  y  $T$ : las superficies de energía libre de la distena y la andalucita. La intersección de las dos superficies corresponde al equilibrio distena = andalucita, es decir, a la condición  $\Delta G = G_{\text{And}} - G_{\text{Ky}} = 0$ . A temperatura más baja  $\Delta G > 0$ . La distena es el polimorfo más estable; por lo tanto, es la fase que debe cristalizar en estas condiciones. A una temperatura más alta,  $\Delta G < 0$ , por el contrario, la fase más estable es la andalucita. El equilibrio en el diagrama  $P,T$  es la proyección sobre este plano de la intersección de las superficies de energía libre. Para no recargar el dibujo, la superficie de la energía libre de la sillimanita no se ha representado. La leyenda es la misma que la de la fig. 1-7.

superficies de energía libre y  $\Delta G \neq 0$ ; la especie más estable presenta la energía libre más baja. Si:

$$G_{\text{Ky}} - G_{\text{And}} = \Delta G > 0$$

el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y la distena (Ky) es la fase menos estable. Si  $P$  y  $T$  varían de tal modo que:

$$G_{\text{Ky}} - G_{\text{And}} = \Delta G < 0$$

el equilibrio se desplaza hacia la derecha y la distena presenta se transforma en andalucita.

Las rectas que separan los campos de estabilidad de los tres polimorfos de los silicatos de aluminio (andalucita, sillimanita y distena; fig. 1-7) representan las proyecciones sobre el plano  $P,T$ , de las intersecciones de las superficies de energía libre de cada uno de los tres minerales. El punto de convergencia de las tres rectas en el plano  $P,T$  representa la proyección del punto singular común a las tres superficies.

### Pendiente de los equilibrios en el espacio $P,T$

Las condiciones de equilibrio entre dos polimorfos, es decir, dos fases de igual composición, corresponden a la igualdad  $\Delta G = 0$ . Se puede demostrar que la ecuación de este equilibrio en un diagrama  $P,T$  se escribe:

$$d(\Delta G) = (\Delta V) dP - (\Delta S) dT = 0 \quad \text{siendo: } \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Por lo tanto, la pendiente del equilibrio en el diagrama P,T es igual, según la fórmula de Clapeyron, al cociente del incremento de la entropía partido por el incremento de volumen de la reacción.

### Incremento de entropía

El incremento de entropía:

$$\Delta S = S_{\text{producto}} - S_{\text{reactivo}}$$

es siempre positivo cuando la reacción se considera en el sentido en que representa un aumento de temperatura. Efectivamente, el aumento de entropía corresponde a un aumento del desorden en la estructura mineral. En ciertos casos se trata de una modificación moderada de la forma de las posiciones cristalográficas donde se alojan los cationes. En otros casos, la diferencia de entropía representa transformaciones más radicales: cambios de posiciones cristalográficas de ciertos cationes ( $Al^6 \Rightarrow Al^4$ , p. ej., es decir, introducción de un catión relativamente voluminoso en una posición cristalográfica relativamente pequeña), o bien la desestabilización de las fases hidratadas pasando los  $OH^-$  de las fases sólidas a la fase vapor (v. más adelante).

### Incremento de volumen

El incremento de volumen que corresponde a la reacción es:

$$\Delta V = V_{\text{producto}} - V_{\text{reactivo}}$$

Si este incremento se considera en el sentido de un aumento de temperatura ( $\Delta S > 0$ ) es, según los casos, positivo ( $\Delta V > 0$ ) o negativo ( $\Delta V < 0$ ). Así, en el diagrama de los silicatos de aluminio (fig. 1-7), la reacción distena  $\Rightarrow$  sillimanita presenta un  $\Delta V$  positivo dado que el producto (sillimanita) tiene una densidad más baja que el reactivo (distena). Por lo tanto, la pendiente de la reacción es positiva dado que  $\Delta S/\Delta V$  es positivo. Por el contrario, la transformación andalucita  $\Rightarrow$  sillimanita presenta un  $\Delta V$  negativo ya que el producto tiene una densidad más alta que el reactivo; por lo tanto, la pendiente de la reacción es negativa.

Las fases sólidas se caracterizan por las variaciones débiles de  $\bar{V}$  en función de P y T puesto que sus coeficientes de compresibilidad y expansión térmica son bajos. La entropía molar de una fase determinada varía mucho en función de la temperatura, pero la diferencia  $\Delta S$  entre producto y reactivo de una reacción polimórfica no varía significativamente en relación con  $\Delta S^0$  ( $S^0$  representa la entropía del producto y del reactivo en el «estado estándar»: condiciones en que han podido realizarse medidas (en general a 298 °K y 1 bar). Por consiguiente, para un equilibrio en que no intervienen más que fases sólidas cuya composición no cambia en función de P y T, la relación  $\Delta S/\Delta V$  permanece prácticamente constante, próxima a  $\Delta S^0/\Delta V^0$ . El equilibrio conserva, pues, una pendiente constante en el espacio P,T: se trata de una recta de reacción.

*Cálculo de las pendientes de los equilibrios*

El volumen molar de una fase es igual al cociente de su masa molecular por su densidad. Se expresa en  $\text{m}^3$  por mol en el sistema internacional (SI) o en  $\text{cm}^3$  por mol en el sistema CGS.  $V^0$  se calcula fácilmente para minerales de composición simple, como en el caso de los silicatos de aluminio. Para especies más complejas en la tabla 3-2 se citan los valores. La entropía molar  $S^0$  es un parámetro al que es más difícil acceder, pues se necesita realizar mediciones delicadas por calorimetría. La bibliografía suministra también valores más o menos precisos (tabla 3-2). La entropía molar se expresa en julios (J) por  $^\circ\text{K}$ , o bien en calorías (cal) por  $^\circ\text{K}$  en el sistema CGS. La pendiente de un equilibrio se obtiene entonces directamente en  $\text{Pa} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$  o en  $\text{bar} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$ :

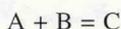
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S^0}{\Delta V^0} = \frac{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}}{\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} = \text{Pa} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$$

En efecto, el producto  $\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$  corresponde a la definición del Pa ( $1 \text{ N/m}^2$ ).

El cálculo de las pendientes de equilibrio que implican los 3 silicatos de aluminio se ilustra en la figura 1-7. También se presentan ejemplos de cálculo de pendientes de reacciones mineralógicas en el capítulo 3, así como el método de determinación de la ordenada en el origen.

**REACCIONES ENTRE FASES DE UN SISTEMA****Sistema binario**

Dos fases A y B pueden reaccionar entre ellas para dar lugar a la cristalización de una fase C:

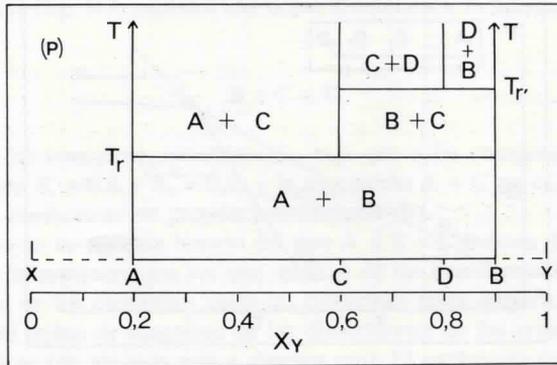


Los reactivos A y B se representan por un segmento  $xy$ , o sistema binario, a lo largo del cual están representadas todas las composiciones intermedias entre A y B (fig. 1-9);  $x$  e  $y$  son los constituyentes del sistema. Cada composición del sistema se caracteriza por las concentraciones X:

$$X_y = y/(x + y); \quad X_x = x/(x + y)$$

( $x$  e  $y$  se expresan generalmente en moles). En el caso particular en que A y B representan los dos extremos del sistema, las composiciones están definidas por las concentraciones  $X_A = A/(A + B)$  o  $X_B = B/(A + B)$ . En un sistema cerrado, la composición de la fase C se sitúa forzosamente sobre el segmento AB, entre A y B. Así pues, la figura 1-9 es un diagrama TX que representa la evolución mineralógica del sistema en función de la temperatura, a presión constante, es decir, TX(P). Del mismo modo se pueden construir diagramas PX(T) o GX(T,P).

A baja temperatura (por debajo de la temperatura de reacción  $T_r$ ), la asociación mineralógica A + B es la más estable de las asociaciones posibles. Por encima de la  $T_r$ , la fase C es más estable que la asociación A + B, por consiguiente, C cristaliza a expensas de A + B. La naturaleza exacta de la asociación mineralógica depende, entonces, de la com-



**Fig. 1-9.** Representación TX (temperaturas frente a concentraciones) de un sistema binario  $x,y$ . La presión (P) se considera fija. Las composiciones de las fases A, B, C y D están definidas por las concentraciones  $X_y$  o  $X_x$  [ $y/(x+y)$  o  $x/(x+y)$ ]. A la temperatura  $T_r$ , la fase C es más estable que la asociación A + B. A la presión (P),  $T_r$  corresponde, pues, al equilibrio:  $A + B = C$ , con la igualdad:  $\Delta G = G_c - (G_a + G_b) = 0$  (teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos de las fases que intervienen en la reacción). Según la composición que se considere en el segmento  $xy$  aparece una nueva asociación A + C o B + C, según sea A o B la fase en exceso. A la temperatura  $T_r$ , la fase D es más estable que la asociación B + C, etc.

posición inicial del sistema sobre el segmento AB, siendo la composición crítica la de la fase C ( $X_y = 0,6$ ): para  $X_y < 0,6$  la asociación estable por encima de  $T_r$  es A + C; en efecto, para esta composición, la totalidad de la fase B está agotada por la reacción y la fase A permanece «en exceso»; para  $X_y > 0,6$  la asociación estable es B + C, donde B es la fase en exceso; para  $X_y = 0,6$  sólo está presente la fase C. A la temperatura  $T_r$ , la asociación estable es A + B + C para todos los valores de  $X_y$  diferentes de 0,2 (composición de A) y 0,9 (composición de B).

Esta reacción está representada en el diagrama P,T (fig. 1-10) análogo al de la fig. 1-7. La naturaleza de las asociaciones mineralógicas en ambas partes de las reacciones se precisa con la ayuda del segmento AB que define la composición del sistema. Como en el caso de las transformaciones polimórficas, la recta de reacción representa la proyección de la intersección de las superficies de energía libre sobre el plano P,T. El incremento de energía libre de la reacción es:

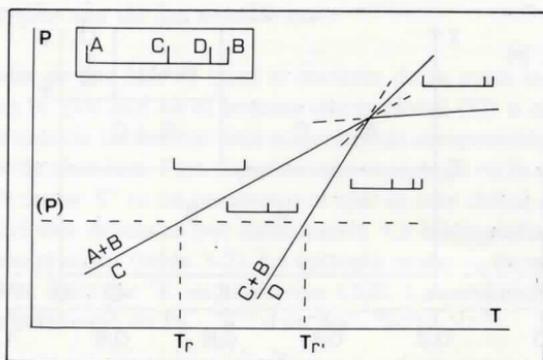
$$\Delta G = G_c - (G_a + G_b)$$

teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos de las fases que intervienen en la reacción.

La representación gráfica de la energía libre de una mezcla de dos fases se ilustra en la figura 1-11.

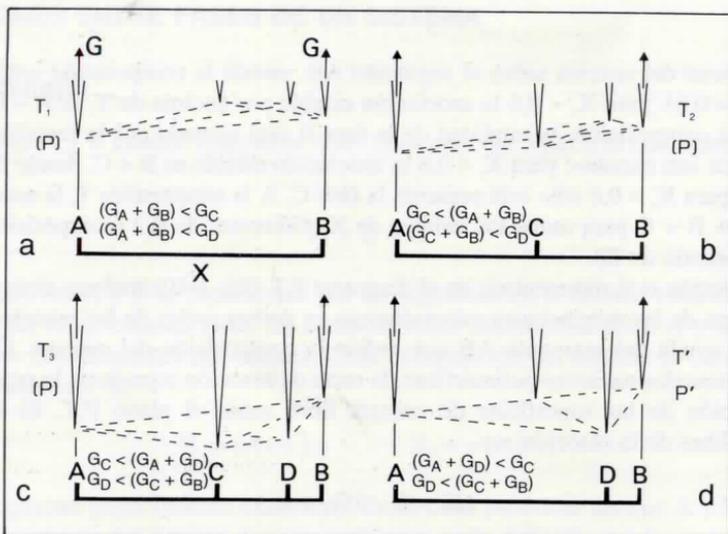
La pendiente de equilibrio está determinada por:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S^0}{\Delta V^0} = \frac{S_c^0 - (S_a^0 + S_b^0)}{V_c^0 - (V_a^0 + V_b^0)}$$



**Fig. 1-10.** Representación de un diagrama  $P,T$  de las reacciones mineralógicas en un sistema binario. Los segmentos dibujados en los diferentes campos del diagrama representan las asociaciones mineralógicas estables en el campo considerado, en función de la composición del sistema. Una clave se indica en el recuadro. Las condiciones  $P,T$  expresadas en el diagrama  $TX$  (fig. 1-9) se han representado aquí:  $(P)$ ,  $T_r$  y  $T_{r'}$ . Además de los equilibrios  $A + B = C$  y  $B + C = D$ , aparecen otras dos reacciones en el diagrama: son necesarias para la lógica geométrica del conjunto (v. cap. 3).

**Ejercicio.** Escribe las otras dos reacciones indicadas.



**Fig. 1-11.** Interpretación de las reacciones de un sistema binario en un diagrama  $GX$ . Los valores relativos de  $G$  se representan esquemáticamente por las 4 fases  $A, B, C$  y  $D$  implicadas en los equilibrios. La forma muy aguda de las curvas de energía libre (que corresponden, sin embargo, a una función continua) significa que estas fases presentan composiciones estrechamente definidas en el segmento  $AB$  (deben compararse con las soluciones sólidas, fig. 3-19). Para cada una de las fases  $G$  disminuye en función de  $T$  (figura 1-18). Para una composición determinada  $X$ , la asociación estable presenta la energía libre total más débil. Diagramas (a), (b) y (c) a presión constante ( $P$ ). Diagrama (d): presión  $P' > (P)$ ;  $T_1 < T_r$ ;  $T_r < T_2 < T_{r'}$ ;  $T_r < T_3$ ;  $T' \geq T_3$ .

**Ejercicio.** Compara ésta con las figuras 1-9 y 1-10.

El diagrama TX (fig. 1-9) muestra que a una temperatura  $T_r$  aparece inestabilidad entre B y C:



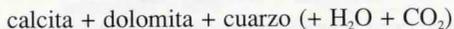
Esta reacción no concierne, naturalmente, más que a las composiciones del sistema comprendidas entre  $X_y = 0,6$  y  $X_y = 0,9$ , y la asociación  $A + C$  no es reaccional por debajo de  $T_r$  en las condiciones de presión consideradas (P).

Las reacciones en un sistema binario del tipo  $A + B = C$  indican desplazamientos iónicos mucho más importantes que los que resultan de las transformaciones polimórficas. La recombinación de los elementos entre las diferentes fases implica, en efecto, migraciones que son del orden de magnitud de las dimensiones de los cristales de las asociaciones mineralógicas (de algunos mm a algunos cm). El parámetro tiempo, que controla la velocidad de difusión de los átomos en las asociaciones, por lo tanto, debe ser tomado en consideración para definir la *cinética* de las reacciones, tiempo necesario para la conclusión de los equilibrios. Esta cinética es tanto más lenta cuanto más baja es la temperatura. Así, los equilibrios no se alcanzan nunca en condiciones de muy bajo grado de metamorfismo. Gracias a esta cinética extremadamente lenta a baja temperatura, las asociaciones mineralógicas de las rocas metamórficas de alto grado aún se observan y pueden estudiarse en condiciones de baja presión y baja temperatura en los afloramientos actuales.

## Sistema ternario

La composición del sistema está definido en este caso por tres componentes químicos:  $x$ ,  $y$  y  $z$  que constituyen los tres vértices de un diagrama triangular. Cada uno de los puntos situados en el interior del triángulo representa una composición particular del sistema, caracterizado por las concentraciones en  $x$  ( $X_x = x/[x + y + z]$ ),  $y$  ( $X_y = y/[x + y + z]$ ) y  $z$  ( $X_z = z/[x + y + z]$ ) que determinan coordenadas baricéntricas ( $X_x + X_y + X_z = 1$ ). Así pues, el espacio de dos dimensiones está completamente ocupado por la representación de las composiciones y no es posible utilizar, como sucedía antes, representaciones TX o PX. Pero es posible representar de manera simple, en un espacio P,T, las reacciones mineralógicas y las asociaciones estables que de ellas se obtienen (fig. 1-12).

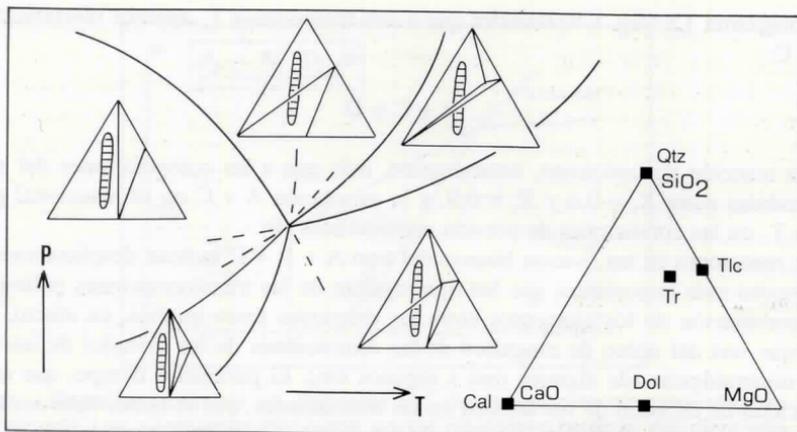
Las rocas carbonatadas con cuarzo forman un sistema bastante extendido en la naturaleza. Este sistema se representa por el triángulo  $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ , con la condición de que se disponga permanentemente de cantidades suficientes de  $\text{H}_2\text{O}$  y de  $\text{CO}_2$  para el funcionamiento de las reacciones (es decir,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  son fases «en exceso»). Las composiciones de las rocas carbonatadas están indicadas sobre el diagrama (campo rayado). En condiciones de baja temperatura y de baja presión (condiciones de la diagénesis) todas las rocas presentan asociaciones mineralógicas idénticas:



La parte derecha del diagrama está desocupada: las asociaciones mineralógicas posibles sobre el plano teórico en las condiciones consideradas no se realizan por falta de material que tenga la composición química conveniente.

A P y T moderadas (alrededor de  $380^\circ\text{C}$ ), el cuarzo se vuelve inestable en presencia de dolomita. Se produce una reacción mineralógica que se escribe:

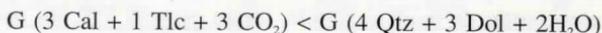




**Fig. 1-12.** Representación  $P,T$  de los equilibrios en un sistema ternario  $SiO_2-CaO-MgO$  ( $+ H_2O + CO_2$ ). A la derecha de la figura: clave que indica la composición en el sistema ternario de las diferentes fases implicadas en el equilibrio (Qtz: cuarzo, Tlc: talco, Tr: tremolita, Dol: dolomita y Cal: calcita).  $H_2O$  y  $CO_2$  están en exceso. Esta clave se repite en los diferentes sectores del diagrama  $P,T$  situado a la izquierda de la figura, lo que permite caracterizar las diferentes asociaciones estables y las diferentes reacciones mineralógicas. La reacción cuarzo + dolomita +  $H_2O$  = calcita + talco +  $CO_2$  interviene a baja temperatura ( $T < 380^\circ C$ ) y presión relativamente alta. Como en la figura precedente, las diferentes reacciones que aparecen en el diagrama son geoméricamente necesarias para la coherencia del conjunto (v. capítulo 3).

**Ejercicio.** Escribir las reacciones, caracterizar las diferentes asociaciones mineralógicas que resultan y distinguir las que aparecen claramente en las composiciones naturales consideradas (campo rayado).

La aparición de la asociación talco + calcita significa que:



La curva de reacción (fig. 1-12) representa, pues, como en los casos precedentes, la proyección sobre el plano  $P,T$  de la intersección de las superficies de energías libres de las dos asociaciones. Las rocas carbonatadas presentan entonces dos asociaciones mineralógicas diferentes, según su composición inicial:

cuarzo + calcita + talco,

o bien,

dolomita + calcita + talco

Una parte de la calcita y el talco son los productos de la reacción. Cuarzo o dolomita son las fases *en exceso*, que no pueden coexistir.

Otras reacciones mineralógicas posibles en este sistema se han representado también en la figura 1-12. Hay que tener en cuenta las siguientes puntualizaciones:

1. Ciertas asociaciones, posibles en el plano teórico (p. ej.,  $Qtz + Dol + Tlc = tremolita$ ), no conciernen a las composiciones consideradas. Así pues, no funciona en el sistema topoquímico considerado a falta de la composición conveniente.

2. Ciertas asociaciones mineralógicas no se desarrollan nunca para las condiciones consideradas (p. ej., Qtz + Tlc + Tr, o bien, Tlc + Tr + Dol).

3. Todas las reacciones consideradas deben ser geoméricamente realizables: la línea de unión entre los productos corta necesariamente la línea de unión entre los reactivos (Qtz + Dol = Cal + Tlc es una reacción posible; Cal + Dol = Tlc + Qtz es incorrecta); o bien el triángulo definido por los reactivos contiene el producto de la reacción (Cal + Tlc + Qtz = Tr es una reacción posible; Dol + Tlc + Cal = Tr es incorrecta). Si estas condiciones no se respetan, el equilibrio de las reacciones no es posible.

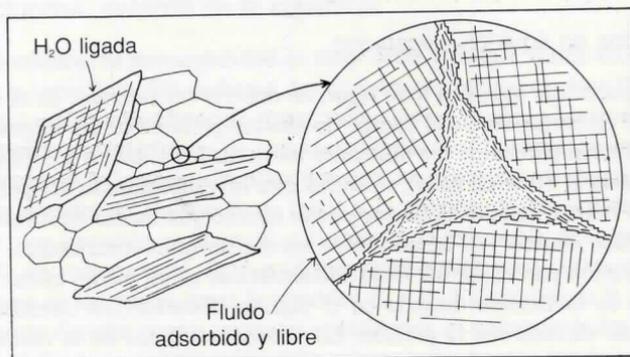
La ordenación de las reacciones y las asociaciones mineralógicas, como las representadas en la figura 1-12, obedece a la regla de las fases y a condicionantes geométricos estrictos que se exponen en el capítulo 3.

### Influencia de la fase fluida

En el párrafo anterior se indica que los fluidos, como  $H_2O$  y  $CO_2$ , son producidos o bien consumidos por las reacciones mineralógicas. Estos fluidos tienen una influencia importante sobre la forma de las reacciones y sobre el campo de estabilidad de las asociaciones mineralógicas. Por lo tanto, es necesario aportar precisiones acerca de su comportamiento en las rocas.

#### Situación de los fluidos en una roca

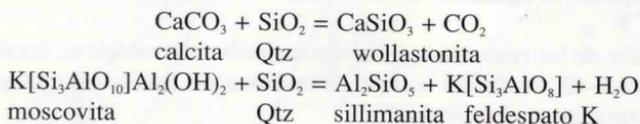
Las moléculas de agua y de dióxido de carbono (principales fluidos de interés geológico) ocupan cuatro situaciones diferentes en el seno de las rocas: los fluidos pueden presentarse como *ligados* (o de *constitución*), *adsorbidos*, *disueltos* o *libres* (fig. 1-13).



**Fig. 1-13.** Representación esquemática de la localización de los «fluidos» en las asociaciones mineralógicas. Los fluidos «ligados o de constitución» forman parte de la estructura de los silicatos y los carbonatos (aquí  $H_2O$  entra en forma de hidroxilos  $(OH^-)$  en la estructura del anfíbol). Los fluidos «adsorbidos» (en trazos discontinuos) constituyen una película muy fina (espesor del orden de algunos Å) de moléculas «alineadas» en un orden aproximado a lo largo de superficies cristalinas. Los fluidos «libres» aparecen formando una fase de vapor (punteado) individualizada en los poros intergranulares o en las inclusiones fluidas de los minerales. La porosidad (dimensión de los poros intergranulares) y la permeabilidad son muy escasas a partir de 15 km de profundidad (fig. 1-14).

## Fluidos ligados o de constitución

Las moléculas de la fase fluida forman parte de la estructura cristalina de los minerales hidroxilados o carbonatados, en forma de grupos  $(OH)^-$  o  $(CO)^{2-}$ . Es inapropiado llamarles «fluidos» en este caso. Estas moléculas son liberadas en forma de una fase fluida por reacciones de deshidratación y decarbonatación que destruyen los retículos cristalinos de las fases hidratadas y carbonatadas:



## Fluidos absorbidos sobre la superficie cristalina

Las moléculas de  $CO_2$  y  $H_2O$  están dispuestas en un orden aproximado a lo largo de las superficies de los cristales de la roca, sobre un espesor de algunos Å. Estas moléculas constituyen una fase fluida, no móvil o escasamente móvil, cuyo volumen es variable en función de:

1. La naturaleza de los minerales y la morfología de los granos (en función de la tensión superficial y los efectos electrostáticos de las superficies).

2. Las condiciones ambientales P,T. Citemos el caso extremo de un mineral arcilloso, la montmorillonita, cuyas pajuelas diminutas son capaces de retener por adsorción cerca de dos veces su volumen de agua. En las condiciones del metamorfismo, las cantidades de fluido absorbido son muy escasas. Pero aunque no sea móvil, esta reserva de agua o de gas carbónico tiene un papel importante en el desarrollo de las reacciones mineralógicas. Efectivamente, constituye un medio de difusión intragranular que permite el desplazamiento rápido de los iones, favoreciendo la deformación y la recristalización.

## Fluidos disueltos en líquidos silicatados

Es un caso particular que, con todo rigor, no debería considerarse en el marco del metamorfismo. Sin embargo, afecta el campo de alta temperatura de las migmatitas. El agua liberada por la fusión parcial de los minerales hidroxilados entra en solución con el líquido silicatado (hasta el 10 % en peso), mientras éste no está saturado. La película intragranular de líquido rico en agua disuelta constituye también un medio de difusión muy favorable a los cambios iónicos y al desarrollo de los mecanismos reaccionales. Es interesante advertir que la fusión parcial de las rocas metamórficas es un medio eficaz de extracción de su agua que es fácilmente disuelta en el líquido silicatado, en cantidades tanto mayores cuanto más elevada sea la presión. Los residuos sólidos de la fusión parcial son, pues, generalmente muy pobres en agua, lo que explica que presenten por lo general asociaciones mineralógicas que pertenecen a la facies de las granulitas (v. cap. 3).

## Fluidos libres

La fase fluida se denomina «libre» o «móvil» cuando es identificada como tal (en estado de vapor supercrítico en las condiciones del metamorfismo) en los poros de la asociación mineralógica o en inclusiones dentro de los minerales. La roca entonces está «saturada» de fluido. En realidad, no existe límite neto entre fluido móvil y fluido adsorbido,

dado que la cantidad relativa de fluido en estas dos situaciones varía en función de las condiciones de P,T.

La presencia de una fase fluida libre en una roca permite definir una *presión de fluido*, parámetro importante en relación con la extensión de los campos de estabilidad de las fases hidratadas (micas o anfíboles) y carbonatadas (calcita o dolomita). Desplazamientos de la fase fluida a través del sistema (en función de la permeabilidad y a favor de los gradientes de presión) arrastran naturalmente el transporte de iones en solución en el fluido que representa entonces el agente principal del *metasomatismo*, o transporte iónico a gran escala (del metro al kilómetro) en las unidades metamórficas.

## Presión de fluidos

La presión de la fase fluida en una roca se expresa por comparación con la presión que reina en el sólido circundante. Se pueden presentar dos casos diferentes.

### *Dominios superficiales fisurados*

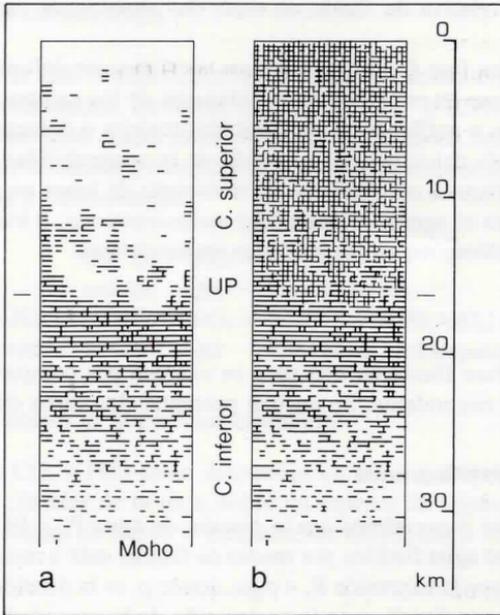
Este caso concierne especialmente a la presión de agua  $P_{H_2O}$ . El agua intersticial está en comunicación con el agua freática por medio de fisuras más o menos verticales. Su presión está determinada por la expresión  $P_f = \rho_f g z$ , donde  $\rho_f$  es la densidad del fluido ( $= 1.000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  para el agua superficial),  $g$  es la aceleración de la gravedad y  $z$  la altura de la lámina de agua (figs. 1-2 y 1-14). La presión de agua es, por consiguiente, en este caso muy inferior a la presión de material sólido circundante  $P_s = \rho_s g z$ , donde  $\rho_s$  es la densidad media de las rocas superficiales ( $> 2.000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ). Este dominio fisurado con permeabilidad elevada ocupa la parte superior de la corteza, de 6 a 15 km de profundidad (figs. 1-2 y 1-14). La diferencia importante entre  $P_{H_2O}$  y  $P_s$  es la razón por la cual los sondeos perforados a gran profundidad (algunos miles de metros) tienden a obstruirse rápidamente si no se revisten.

### *Dominios profundos, aislados de la superficie*

En estos dominios, la permeabilidad es muy débil y la fase fluida intersticial no está conectada con la superficie. Sin embargo, los poros que contienen la fase fluida más o menos rica en agua están probablemente interconectados en el plano horizontal, lo que permite explicar ciertas características de la corteza continental profunda: especialmente conductividad eléctrica y reflectores sísmicos. Un razonamiento simple demuestra que en estos campos, la presión de fluidos  $P_f$  es igual a la presión de los sólidos circundantes. Efectivamente, una situación en la que  $P_f < P_s$  implica la existencia de un gradiente de presión a la escala microestructural. Este gradiente debe equilibrarse rápidamente por reducción del volumen de los poros, hasta la igualdad  $P_f = P_s$ . En cambio, si  $P_f > P_s$  (caso posible, especialmente durante ciertos procesos volcánicos), el volumen de los poros debe aumentar, o bien el fluido en sobrepresión debe migrar hacia puntos donde la presión es más débil, hasta la igualdad  $P_f = P_s$ . Así, en equilibrio, la presión de los fluidos se considera, salvo casos particulares, igual a la presión sólida.

### *Presión parcial de fluido y fugacidad*

La fase fluida intersticial está constituida por agua ( $H_2O$ ) o gas carbónico ( $CO_2$ ), o por cualquier otro fluido de interés geológico ( $CH_4$ ,  $SH_2$ ,  $Cl$ ,  $F$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , etc.). La mayoría de las veces, en las condiciones del metamorfismo, el fluido es *mixto*, constituido por una



**Fig. 1-14.** Percolación en la corteza continental. Modelización basada en un cálculo de probabilidad. a) Percolación en la corteza inferior: está controlada esencialmente por una red de fracturas horizontales no conectadas con la superficie. La presión de fluido en la red es igual a la presión litostática ( $P_f = P_s$ ). Esta disposición se ajusta, según los autores, a la presencia de los reflectores sísmicos horizontales que caracterizan la corteza inferior, así como la conductividad eléctrica elevada de esta unidad. b) Percolación en el conjunto de la corteza continental. La corteza superior está caracterizada por una fuerte densidad de fracturas verticales interconectadas con la superficie. Por lo tanto, la presión de fluido (esencialmente  $P_{H_2O}$ ) es inferior a la presión litostática ( $P_f < P_s$ ). En este modelo, el límite entre corteza superior y corteza inferior corresponde al «umbral de percolación» ( $\bar{U}P$ ) a partir del cual las rocas ya no presentan permeabilidad significativa. Moho: discontinuidad de Mohorovicic. (De Gavrilenko y Gueguen, 1989.)

mezcla de dos o varios fluidos. En este caso, la presión de una especie determinada o *presión parcial de fluido* ( $P_{pf}$ ) puede expresarse aproximadamente en función de la presión total  $P_s$  y de la fracción molar de la especie considerada en la fase fluida; por ejemplo:

$$P_{H_2O} = P_s \frac{H_2O}{H_2O + CO_2 + CH_4 + \dots} = P_s \times H_2O$$

Así pues, la presión parcial de una especie en un fluido es siempre inferior a la presión total ya que:

$$P_s \text{ o } P_{total} = \sum P_{pf} = p_{H_2O} + p_{CO_2} + p_{CH_4} \dots$$

Así, para un sistema en el que el fluido intersticial está constituido por mitad de agua y mitad de gas carbónico (en moles), la presión parcial de agua se puede considerar próxima a  $0,5 P_s$ .

En realidad, esta expresión de la presión parcial de un fluido en función de su concentración en la fase fluida no es rigurosa más que si el fluido constituye una mezcla ideal de gases perfectos, que no es el caso de las mezclas  $H_2O + CO_2$ . El parámetro termodinámico pertinente para describir la presión parcial de un fluido en una mezcla es la *fugacidad* o *presión parcial efectiva*  $f$ , que se expresa a partir del potencial químico  $\mu_i$  de la especie  $i$  en la fase fluida. El potencial químico del gas carbónico a la temperatura  $T$ , para  $P = 1$  bar y para una concentración molar  $X_{CO_2} = 1$  (la fase fluida no comporta más que gas carbónico) será:

$$\mu_{CO_2}^0 = \mu_{CO_2(T, 1, 1)}$$

La fugacidad del gas carbónico  $f_{CO_2}$  está definida de modo que:

$$\mu_{CO_2(T, P, X)} = \mu_{CO_2}^0 + RT \ln f_{CO_2}$$

Para los gases perfectos:

$$f_{CO_2} = XP = p$$

siendo  $P$  la presión total de fluido y  $p$  la presión parcial del fluido considerado.

Para las fases gaseosas que distan de ser gases perfectos:

$$f = XP\gamma$$

siendo  $\gamma$  el coeficiente de fugacidad.

Es importante conocer la fugacidad de las especies que están en proporciones muy bajas en la fase fluida. La fugacidad de oxígeno  $f_{O_2}$ , por ejemplo, que corresponde a presiones parciales extremadamente débiles (entre  $10^{-10}$  y  $10^{-20}$  bar) es, sin embargo, un parámetro capital para el estudio de los sistemas que contienen hierro puesto que controla el grado de oxidación  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  de este elemento.

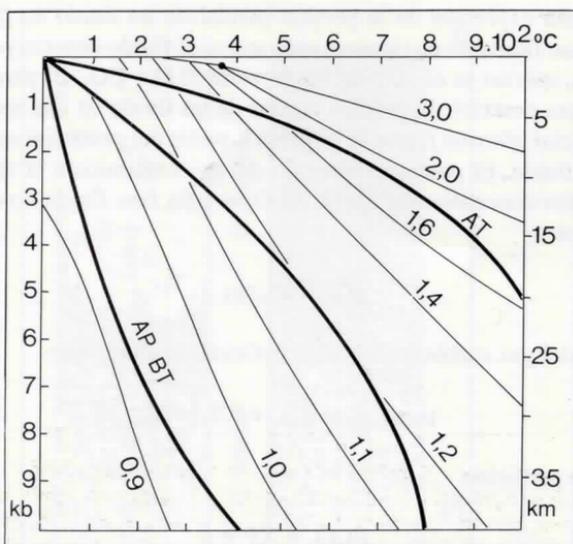
### Variación del volumen molar de la fase fluida

El volumen molar o el volumen específico de la fase fluida varía de manera importante y continua en función de  $P$  y  $T$ , según una relación más o menos próxima a la de los gases perfectos:

$$PV = nRT$$

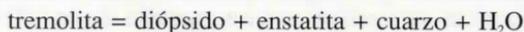
donde  $R$  es la constante de los gases perfectos y  $n$  el número de moles del fluido. La figura 1-15 muestra la variación del volumen específico del agua en forma de curvas *isocoras* de volumen específico constante. Para un aumento de presión de 2.000 bar (= 200 MPa) a 600 °C, es fácil constatar que el volumen específico del agua disminuye a la mitad.

Esta variación continua del volumen específico de la fase fluida contrasta con la variación discontinua del volumen molar de las fases sólidas; efectivamente, para una asociación sólida determinada,  $V$  varía de manera despreciable en función de  $P$  y  $T$ ; por el contrario,  $V$  varía de manera muy brusca cuando esta asociación se vuelve inestable en favor de otra más estable, a lo largo de una reacción mineralógica. Esta diferencia de comportamiento entre fases sólidas y fases fluidas explica la forma particular de las reacciones mineralógicas en que invierte una fase de vapor.



**Fig. 1-15.** Variación del volumen específico del agua en función de  $P$  y  $T$ . Curvas «isocoras» (de volumen constante) en  $\text{cm}^3$  por g de agua. En la mayoría de casos, las condiciones de metamorfismo corresponden al campo supercrítico. En el punto crítico (punto negro) la fase líquida y la fase de vapor tienen el mismo volumen específico (es decir, la misma densidad). El fluido conserva un volumen específico de  $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  para un gradiente geotérmico de  $13^\circ\text{C}$  por km. Estas condiciones se realizan en el caso del metamorfismo de baja temperatura (BT) y alta presión (AP) (v. segunda parte). En los casos más frecuentes, el volumen específico de la fase de vapor es superior a este valor. Sobre el diagrama se han representado tres ejemplos de gradientes geotérmicos (trazos gruesos) tomados de la figura 1-5. (De Burnham, Hollaway y Davis, 1969.)

Efectivamente, al contrario de lo que se observa para los equilibrios entre fases sólidas de composición constante para las que  $\Delta S/\Delta V$  permanece más o menos invariable para todos los valores de  $P$  y  $T$ , esta relación es variable a lo largo de los equilibrios en que interviene una fase fluida, ya que  $\Delta V$  varía de manera discontinua en función de  $P$  y  $T$ . Consideremos el caso de una reacción de deshidratación:

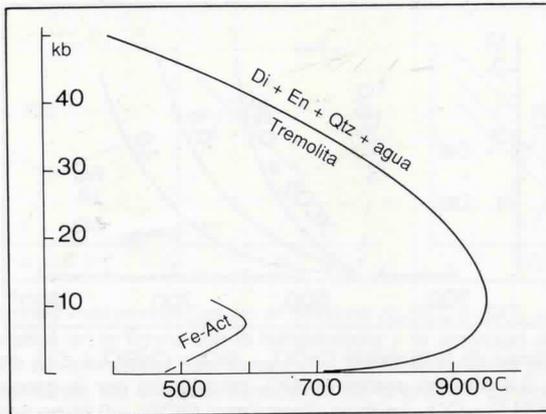


$$\Delta V = (V_{\text{Di}} + V_{\text{En}} + V_{\text{Qtz}} + V_{\text{H}_2\text{O}}) - (V_{\text{Tr}})$$

Este equilibrio presenta una pendiente débil y positiva a baja presión en el diagrama  $P,T$ . En efecto, en estas condiciones,  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  es elevada y, por consiguiente,  $\Delta V$  es elevado. Cuando  $P$  aumenta,  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  disminuye;  $dP/dT = \Delta S/\Delta V$  aumenta. La pendiente es infinita cuando  $\Delta V = 0$  y se vuelve negativa en las regiones del espacio  $P,T$  donde  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  es suficientemente bajo para que  $\Delta V < 0$ . Una inversión de pendiente de este tipo es característica de las reacciones de desestabilización de los anfíboles (fig. 1-16).

#### *Liberación de fluidos y diferencia de entropía*

Las reacciones de deshidratación y de descarbonatación se manifiestan por la liberación de moléculas de agua y gas carbónico previamente introducidos en el retículo crista-



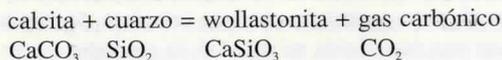
**Fig. 1-16.** Evolución de la pendiente de la reacción de deshidratación de la tremolita para  $P_{H_2O} = P_{total}$ . La pendiente es infinita ( $\Delta V = 0$ ) para  $P_{H_2O}$  próximo a 12kb, hacia 950 °C. Estas condiciones no se realizan frecuentemente en los dominios metamórficos, pero pueden presentarse en el manto superior. La reacción de deshidratación Fe-actinolita = fayalita + hedenbergita + cuarzo + agua presenta una inversión de pendiente hacia 8 kb y 600 °C (Vielzeuf, 1982), condiciones que se realizan a lo largo de ciertos gradientes metamórficos. (De Fry y Fyfe, 1969.)

**Ejercicio.** Representar las dos reacciones descritas por esta figura en los sistemas  $CaO-SiO_2-MgO (+ H_2O + CO_2)$  y  $CaO-SiO_2-FeO (+ H_2O + CO_2)$  (v. fig. 1-12). ¿Cuáles son las asociaciones resultantes? ¿Son realizables estas asociaciones en las series carbonatadas naturales?

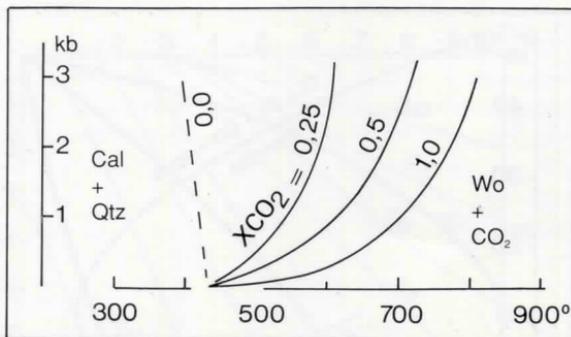
lino de los minerales con hidroxilos y carbonatos. Esta reacción implica un aumento de desorden de la estructura; es decir, un aumento de la entropía del sistema. Un aumento de entropía siempre está ligado a un aumento de temperatura; por lo tanto, la asociación que conlleva una fase fluida libre generalmente es la asociación de alta temperatura. Los valores elevados de  $\Delta S$  característicos de las reacciones de deshidratación y de descarbonatación explican las pendientes elevadas ( $\Delta S/\Delta V$ ) de los equilibrios, casi paralelos al eje de las presiones en las condiciones habituales del metamorfismo. Por lo tanto, estas reacciones generalmente son buenos termómetros si existe la posibilidad de evaluar las presiones parciales de  $CO_2$  y  $H_2O$ .

### *Presión parcial de fluido y campo de estabilidad de las fases hidratadas y carbonatadas*

De manera general, la estabilidad de las fases sólidas que admiten grupos (OH) o ( $CO_2$ ) en sus retículos cristalinos está favorecida por las fuertes presiones parciales de agua o gas carbónico. Supongamos una reacción frecuente en el curso del metamorfismo de las rocas carbonatadas:



En un sistema cerrado en que la fase fluida no contiene más que  $CO_2$  ( $X_{CO_2} = 1$ ), la reacción se produce a temperaturas tanto más elevadas cuanto más alta es la presión total ( $P_i = P_{CO_2}$ ). El equilibrio es una curva ya que  $\Delta V_{CO_2}$  disminuye en función de la presión



**Fig. 1-17.** Condiciones de la reacción  $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$  en función de la presión parcial de  $\text{CO}_2$ . La presión parcial de  $\text{CO}_2$  se expresa por la concentración molar de  $\text{CO}_2$  en la fase fluida  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . La línea discontinua ( $X_{\text{CO}_2} = 0,0$ ) no tiene significado geológico ni termodinámico. Está calculada a partir de experimentos realizados a  $P$  atmosférica (1 bar) en sistema abierto. Su pendiente negativa indica que el  $\text{CO}_2$  liberado por la reacción no se ha tenido en cuenta para el cálculo de  $\Delta V$ . (De Winkler, 1967 y Vernon, 1976.)

(fig. 1-17). Para  $X_{\text{CO}_2} = 0$  el campo de estabilidad de la asociación Cal + Qtz está considerablemente reducido puesto que el equilibrio se desplaza hacia la derecha a baja temperatura. Pero esta reacción produce  $\text{CO}_2$  libre y, en un sistema cerrado, la condición  $X_{\text{CO}_2} = 0$  no se pudo mantener. En ausencia de otro fluido, la asociación Cal + Qtz permanece estable en las condiciones definidas por  $P_{\text{CO}_2} = P$ . La pendiente de la reacción para  $X_{\text{CO}_2} = 0$  (fig. 1-17) se ha calculado para un sistema abierto que deja escapar el  $\text{CO}_2$  producido; por lo tanto, el equilibrio no se realiza y esta recta no tiene significado geológico.

Las condiciones intermedias de composiciones de la fase fluida ( $0 < X_{\text{CO}_2} < 1$ ) se realizan cuando el sistema contiene también otra fase fluida como, por ejemplo, agua. Partamos de una situación inicial en la cual  $X_{\text{CO}_2} = 0$  y  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ . La reacción empieza a funcionar a baja temperatura y produce  $\text{CO}_2$ . De aquí resulta un aumento de  $X_{\text{CO}_2}$  en la fase fluida y de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  en el sistema. El equilibrio se desplaza entonces hacia las temperaturas más elevadas hasta una situación de equilibrio de los potenciales químicos:

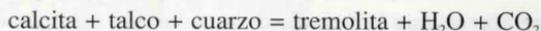
$$\mu_{\text{CaCO}_3} + \mu_{\text{SiO}_2} = \mu_{\text{CaSiO}_3} + \mu_{\text{CO}_2}$$

donde:

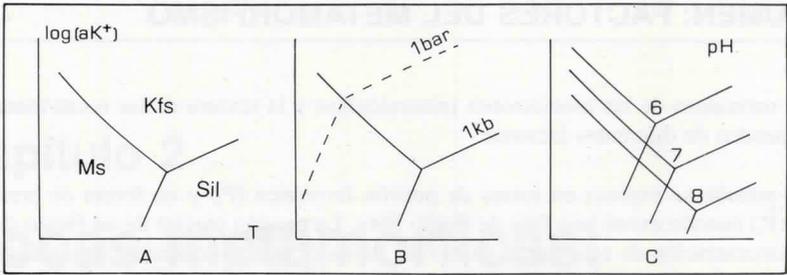
$$\mu_{\text{CO}_2} = \mu_{\text{CO}_2}^0 + RT \ln f_{\text{CO}_2}$$

La figura 1-17 expresa la situación de este equilibrio para  $X_{\text{CO}_2} = 0,25$  y  $0,5$ .

El desplazamiento de este equilibrio produce una fase de vapor de  $\text{CO}_2$  puro. Pero otras reacciones liberan una fase fluida mixta. Así, la reacción:



libera una fase fluida caracterizada por  $X_{\text{CO}_2} = 0,6$ .



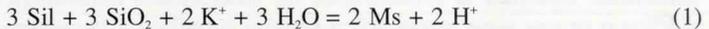
**Fig. 1-18.** Reacciones metasomáticas en el sistema  $Al_2SiO_5 + SiO_2 + H_2O + K^+$ . Las dos variables representadas en la figura son la temperatura y la actividad de  $K^+$  en la solución (escala logarítmica). Sil: sillimanita; Ms: moscovita, y Kfs: feldespato potásico. Las figuras B y C ponen de manifiesto los efectos respectivos de la presión de agua (1 bar y 1 kb) y del pH de la solución (pH 6, 7 y 8) en la posición de las reacciones. (De Eugster, 1970, en Vernon, 1976.)

## REACCIONES METASOMÁTICAS

En los casos precedentes, sólo se han considerado equilibrios en sistemas de composición constante (topoquímicos). Ahora vamos a examinar ejemplos de reacciones en sistema abierto. En este caso, la composición es una *variable*, al igual que la presión y la temperatura. En los sistemas metamórficos, las variaciones de composición generalmente están ligadas a desplazamientos de la fase fluida intersticial portadora de iones en solución. Pero igualmente a través de la fase fluida intersticial se producen difusiones de escasa amplitud (del orden del metro). La difusión en sólido, por los retículos cristalinos, generalmente es tan lenta que no puede intervenir en el origen de los procesos metasomáticos.

Supongamos un sistema  $Al_2SiO_5$  que admite una fase fluida constituida por agua que contiene  $SiO_2$  en solución. Examinemos el comportamiento del sistema bajo el efecto de concentraciones crecientes de  $K^+$  en solución en la fase fluida (fig. 1-18).

Se consideran tres equilibrios:



Estos equilibrios están controlados por la actividad del  $K^+$  ( $= [aK^+]$ ) y la actividad de la sílice ( $= [aSiO_2]$ ) en solución en la fase fluida. También están igualmente controlados por  $P_{H_2O}$  que interviene en las reacciones (1) y (2), pero no interviene en la reacción (3) puesto que el  $H_2O$  no está implicada en el equilibrio; el  $fH^+$  interviene en las tres reacciones. Este último parámetro es la *fugacidad del hidrógeno* expresada por el pH de la solución (cologaritmo de la concentración en  $H^+$  en la solución). Un pH bajo (fuerte concentración en  $H^+$  en la solución) amplía el campo de estabilidad de la sillimanita y de la moscovita a expensas del feldespato potásico, pues el desplazamiento del equilibrio hacia la derecha produce  $H^+$  libres. Por consiguiente, las reacciones de fases en el sistema dependen de la intensidad de estos dos parámetros, como muestra la figura 1-18. La reacción (3) no está desplazada en el diagrama por las variaciones de  $P_{H_2O}$  mientras que en el campo de estabilidad de la moscovita se amplía fuertemente bajo  $P_{H_2O}$  elevadas.

## RESUMEN: FACTORES DEL METAMORFISMO

---

La naturaleza de las asociaciones mineralógicas y la textura de las rocas metamórficas dependen de diferentes factores:

La presión se expresa en forma de presión litostática ( $P_s$ ) y en forma de presión de fluido ( $P_f$ ) cuando existe una fase de fluido libre. La presión parcial de un fluido depende de la concentración de este fluido en la fase fluida o, más exactamente, de su fugacidad. El efecto de las sobrepresiones tectónicas se desestima en las condiciones de metamorfismo pero la anisotropía de esfuerzo da lugar a esfuerzos de cizalla  $\tau$ , que controlan las deformaciones. El desarrollo de las texturas de las rocas metamórficas depende, fundamentalmente, de este parámetro (v. cap. 2). A una presión determinada, es decir, a una profundidad determinada, la temperatura  $T$  depende de la forma de los gradientes geotérmicos, los cuales reflejan la dinámica de la litosfera en la región considerada. La energía libre  $G$  de las asociaciones mineralógicas varía en función de las condiciones de  $P$  y  $T$ , y en unas condiciones determinadas, la asociación más estable presenta la energía libre más baja. Así pues, la naturaleza de las asociaciones mineralógicas es el reflejo directo de las condiciones  $P,T$  a que ha estado sometido un sistema determinado en un momento determinado.

La *composición de un sistema* se expresa por las masas o concentraciones de sus constituyentes. Los equilibrios y reacciones mineralógicas que intervienen en un sistema dependen, naturalmente, de su composición. Los sistemas a menudo se consideran *cerrados* y no cambian de composición durante el metamorfismo. En cambio, a veces deben considerarse *abiertos*, especialmente a la circulación de fluidos que transportan iones en disolución. En estos casos, la evolución de los sistemas es *metasomática*.

El *tiempo*: la intensidad de las variables  $P$  y  $T$  evoluciona con el transcurso del tiempo, en relación con la deformación de los gradientes geotérmicos, consecuencia de la dinámica global de las placas litosféricas y del manto convectivo. Ello da lugar a una evolución en el tiempo de las condiciones  $P,T$  en los sistemas metamórficos que refleja la evolución global de la geodinámica interna. La cinética de las reacciones mineralógicas generalmente es menos rápida que la variación de las condiciones de cristalización lo que ofrece como resultado la superposición de asociaciones en desequilibrio en las rocas metamórficas. Descifrar la evolución de las asociaciones mineralógicas en una roca metamórfica o en una serie metamórfica permite contribuir a la comprensión de los mecanismos de la dinámica interna del globo terráqueo.