



**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA**

**PETROLOGÍA Y QUIMISMO DE LOS MINERALES DEL GRUPO DE LA
ESPINELA EN LAVAS DE LOS CENTROS ERUPTIVOS MENORES
CABURGUA-HUELEMOLLE**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE GEÓLOGO

EDUARDO ALFONSO GARRIDO MEDINA

PROFESOR GUIA:
JOSÉ MARÍA GONZÁLEZ-JIMÉNEZ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
DIEGO ANTONIO MORATA CÉSPEDES
MIGUEL ÁNGEL PARADA REYES

SANTIAGO DE CHILE
2016

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL
TÍTULO DE:** Geólogo
POR: Eduardo Alfonso Garrido Medina
FECHA: 17/11/2016
PROFESOR GUÍA: José María González-Jiménez

PETROLOGÍA Y QUIMISMO DE LOS MINERALES DEL GRUPO DE LA ESPINELA EN LAVAS DE LOS CENTROS ERUPTIVOS MENORES CABURGUA-HUELEMOLLE

Los Centros Eruptivos Menores Caburgua-Huelemolle ubicados en la Región de la Araucanía, Chile ($39^{\circ}15'S - 71^{\circ}45'W$), a 15 km al noreste del volcán Villarrica, consisten en un conjunto de 21 conos monogenéticos y lavas asociadas. Poseen una composición basáltica, de carácter calcoalcalino y están asociados a un ambiente tectónico de subducción, emplazados directamente sobre la traza de la Zona de Falla Liquiñe-Ofqui.

Los basaltos de los centros eruptivos menores contienen variados minerales del grupo de la espinela, con diferencias en su composición, morfología y relación con los minerales silicatados. Se reconocen cuatro grupos que corresponden a: (1) espinelas con zonación de Cr-Al, que muestran una disminución de Cr/(Cr+Al) de núcleo a borde sin variación en la concentración de otros elementos; (2) cristales con composición de espinela *sensu stricto* sin zonación; (3) espinelas con zonación denominada normal, con una variación desde hercinita hasta titanomagnetita de núcleo a borde y (4) microlitos de titanomagnetita.

La primeras espinelas en cristalizar a partir del magma corresponden a los núcleos ricos en Cr de las espinelas del grupo 1, con posterioridad el crecimiento de los bordes ricos en Al de estas espinelas junto a las espinelas del grupo 2, de igual composición a dichos bordes, pero mucho más numerosas y con evidencia de rápida cristalización como son la formación de cadenas lineales de cristales de igual tamaño, son un registro del ascenso del magma hacia la superficie y del control que tiene la difusión del cromo, elemento traza en el magma pero constituyente mayor de las espinelas, en la composición en términos de Cr/(Cr+Al) de las espinelas y como esta no está solamente controlada por la composición del líquido magmático a partir del cual cristalizan.

Las espinelas del grupo 3, con una composición que varía continuamente desde hercinita en el núcleo hacia titanomagnetita en los bordes registran los cambios composicionales sufridos por el líquido residual ante la cristalización de plagioclasa, clinopiroxeno y olivino, mientras que la ausencia del llamado gap de la espinela indica que el estado de oxidación del magma fue superior al *buffer* de fayalita-cuarzo-magnetita.

Los cristales del grupo 4, microlitos de titanomagnetita diseminados en la matriz se presentan de forma euhedral o esquelética, la última indicativa de una tasa mayor de enfriamiento del flujo de lava en superficie.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quisiera agradecer al Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes (CEGA; Proyecto Fondap-Conicyt N°15090013) y al Núcleo Mileno Trazadores de Metales en Zonas de Subducción por financiar el presente trabajo y por su dedicación en contribuir a mejorar el conocimiento científico en Chile.

Agradezco a mi profesor guía, José María González-Jiménez por la confianza y la oportunidad de desarrollar este tema de memoria. Gracias por los consejos, las correcciones y el apoyo durante el proceso. Muchas gracias también a los profesores miembros de la comisión, Diego Morata Céspedes y Miguel Ángel Parada por sus valiosos comentarios y correcciones.

Gracias a mis padres, Ena Medina y Edmundo Garrido, por el apoyo entregado durante toda mi vida, a mi hermana Ingrid y el resto de mi familia también gracias.

Al departamento de Geología, a los profesores y funcionarios por hacer posible llegar a este momento.

Gracias a los cabros de Buin que seguimos compartiendo, los parceleros, los del condom y los del san jota, Janis, Pame, Marion, Poke, Camilo, Casi, Mono, Tito, Cote, Piro, Chalo, Cortez, Pato.

A mis compañeros de generación y amigos, Vero, Matro, Bastro, Jotape, Benja, Aracena, Ministro, Tío, Abuelo, Lara, Gis, Claudio, Coni C, Coni M, Estay, Pauli, Cotro, Andrea, Omar, Pollo, Feña, Víctor F, Víctor G, Maururu, Sofi, Pancho, Cotro, Aníbal, José B, Gigantorme, Chalo, Javi, Gianfranco, Carreño, Diego, Fabi, Ruso, Gabi, Oscar, Aedo, Claudia, Sasha, y a quienes se me queden en el tintero, gracias.

Tabla de contenido

1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.2 Formulación del estudio propuesto	1
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo General.....	3
1.2.2 Objetivos Específicos	3
1.3 Hipótesis de Trabajo	3
1.4 Metodología	4
1.4.1 Microscopio Óptico	4
1.4.1 Microsonda Electrónica y Microscopía Electrónica de Barrido	4
2 MARCO GEOLÓGICO.....	5
3 RESULTADOS	8
3.1 Petrografía	8
3.1.1 La Barda	8
3.1.2 Caburgua.....	9
3.1.3 Huelemolle.....	10
3.1.4 Cordillera Cañi.....	11
3.2 Caracterización de minerales del grupo de la espinela.....	13
3.2.1 La Barda	13
3.2.2 Caburgua.....	21
3.2.3 Huelemolle.....	25
3.2.4 Cordillera Cañi.....	29
3.2.5 Resumen de las espinelas encontradas.....	33
4 DISCUSIÓN.....	34
4.1 Fugacidad de Oxígeno	34
4.1.1 Óxidos de Fe-Ti	34
4.1.2 Vanadio	36
4.1.3 Olivino-Espínela-Ortopiroxeno.....	41
4.2 Composición del líquido en equilibrio con las espinelas.....	43
4.3 Elementos de transición	49
4.4 Origen de las texturas y zonaciones composicionales en espinelas.....	50
5 CONCLUSIONES	56
BIBLIOGRAFÍA.....	57
ANEXOS.....	61
Anexo A Composición química de las espinelas.....	61

Índice de Tablas

Tabla 1. Temperatura y fugacidad de oxígeno estimadas para pares de titanomagnetita-ilmenita ubicados en el borde del cristal doble zonado en Figura 15. Las concentraciones de óxidos se encuentran en porcentaje en peso. El modelo de cálculo asume una presión de 200 MPa.....35

Tabla 2. Fugacidad de oxígeno relativa el buffer de FQM estimada a partir de la fórmula de Wijbrans et al. (2015). (No existen datos de la concentración de V en rocas de Cordillera Cañi). En los cálculos se utilizó una temperatura de 1165°C y una presión de 11 Kbar de acuerdo a los resultados obtenidos por Morgado et al. (2015) para las condiciones P-T de la cámara magmática. Los valores de concentración de vanadio en las espinelas son aquellos obtenidos directamente por medio de microsonda electrónica (en forma de % peso del óxido), convertidos a ppm por conveniencia.40

Tabla 3. Fugacidad de oxígeno estimada mediante el oxibarómetro de olivino-espinela. En el caso de las espinelas con zonación normal se utilizó para el cálculo la composición más rica en Mg, Cr y Al de cada cristal, que corresponde a los núcleos. En el caso de la espinela con zonación de Cr-Al, se utilizó tanto la composición de su núcleo rico en Cr como aquella de su borde rico en Al.....42

Tabla 4. Ecuaciones que relacionan el contenido de Al_2O_3 y TiO_2 entre las espinelas y la fase fundida en equilibrio. (Zaccarini et al. 2011).43

Tabla 5. Cálculo de la razón FeO/MgO y el contenido de Al_2O_3 y TiO_2 del líquido en equilibrio con las composiciones más primitivas de las diferentes espinelas analizadas.45

Tabla 6. Valores promedio de FeO/MgO, Al_2O_3 y TiO_2 obtenidos de las mediciones publicadas por Morgado et al. (2015).....45

Índice de Figuras

Figura 1 Minerales más abundantes del grupo de la espinela. De izquierda a derecha se representa la variación entre Mg y Fe²⁺, mientras que los vértices de los triángulos representan la variación entre Cr, Al y Fe³⁺.....2

Figura 2. Ubicación de los Centros Eruptivos Menores Caburgua-Huelemolle (CHSEC) dentro de la Región de la Araucanía, Chile.5

Figura 3. Ubicación de los conos piroclásticos en la zona de estudio. LOFS: Sistema de Falla Liquiñe-Ofqui. CHSEC: Centros Eruptivos Menores Caburgua Huelemolle.6

Figura 4. La Barda. **A)** Fotomicrografía óptica a nicoles paralelos de un basalto de La Barda donde se aprecia un fenocristal de olivino con inclusiones de óxidos en su centro y rodeado de una matriz compuesta principalmente por plagioclasas no orientadas. **B)** Fotomicrografía óptica a nicoles cruzados del mismo sector que fotomicrografía A.8

Figura 5. La Barda. **C)** Fotomicrografía óptica a nicoles paralelos de un basalto de La Barda donde se aprecia una matriz de plagioclasas orientadas rodeando un fenocristal de olivino que incluye pequeños cristales de óxidos. **D)** Fotomicrografía óptica a nicoles cruzados del mismo sector que fotomicrografía C.9

Figura 6. Caburgua. **C)** Fotomicrografía óptica a nicoles paralelos de un sector de la matriz de sección ovalada donde los cristales de plagioclasa y clinopiroxeno tienen un menor tamaño, con textura intersertal y hay una mayor abundancia de titanomagnetita con forma esqueletal. **D)** Fotomicrografía óptica a nicoles cruzados del mismo sector que fotomicrografía C..... 10

Figura 7. Huelemolle. **A)** Fotomicrografía óptica a nicoles cruzados donde se observan fenocristales de olivino con espacios vacíos y una matriz con plagioclasas no orientadas, notar como los fenocristales no contienen óxidos incluidos. **B)** Fotomicrografía óptica a nicoles cruzados de un fenocristal de plagioclasa con textura de sieve. **C)** Fotomicrografía óptica a nicoles cruzados de la matriz de un basalto con cristales de plagioclasa orientados. **D)** Fotomicrografía óptica a nicoles cruzados donde se aprecia la relación de la matriz con plagioclasas orientadas y un fenocristal de olivino, que incluye un pequeño cristal opaco. 11

Figura 8. Cordillera Cañi. **A)** Fotomicrografía óptica a nicoles paralelos de la matriz de un basalto de Cordillera Cañi. **B)** Fotomicrografía óptica a nicoles cruzados del mismo sector que A. **C)** Fotomicrografía óptica a nicoles paralelos de un fenocristal de olivino con inclusiones de óxidos formando cadenas. **D)** Fotomicrografía óptica bajo luz reflejada donde se aprecia un fenocristal de anfíbola con un borde de reacción donde se han formado pequeños cristales de óxidos. 12

Figura 9. Espinelas sin zonación de La Barda. **A)** Fotomicrografía de electrones retrodispersados utilizando SEM donde se observa un fenocristal con inclusiones de espinela s.s. **B)** Fotomicrografía óptica bajo luz reflejada donde se observa un fenocristal con inclusiones de espinela s.s.13

Figura 10. Cristales de espinela con zonación normal de La Barda. **A)** Fotomicrografía de electrones retrodispersados utilizando SEM donde se observan juntos dos cristales con un núcleo de hercinita de color gris y un borde de titanomagnetita de color blanco. En un tono intermedio se observa exsolución de ilmenita. **B), C) y D)** Fotomicrografías ópticas bajo luz reflejada donde se observan cristales con zonación normal, con núcleos de hercinita y bordes de titanomagnetita. En particular se puede apreciar como el borde de titanomagnetita aparece asociado a la exposición de los cristales a la matriz.....14

Figura 11. Espinelas con zonación de Cr-Al en La Barda. **A) y B)** Fotomicrografías de electrones retrodispersados utilizando SEM donde se aprecian cristales de espinela en el borde de un fenocristal. Aquellos en el centro de la fotografía B contienen un núcleo más claro (magnesiocromita, más rico en cromo) y un exterior más oscuro (espinela s.s., más rico en aluminio), además de un fino borde de titanomagnetita en contacto con la matriz. **C) y D)** Fotomicrografía óptica bajo luz reflejada donde se aprecian cristales de espinela con un núcleo de magnesiocromita más inclusiones vítreas en su centro, rodeado por una zona de espinela s.s. y finalmente rodeado por un borde de titanomagnetita.....16

Figura 12. Titanomagnetitas de La Barda. **A)** Fotomicrografía óptica bajo luz reflejada donde se aprecia la distribución de los cristales de titanomagnetita (cristales blancos) en la matriz. **B)** Detalle de A, donde se observa la forma principalmente subhedral que tienen las titanomagnetitas de la matriz.....17

Figura 13. Gráficos de la composición de las espinelas analizadas de La Barda en términos de #Cr (Cr/Cr+Al), #Fe³⁺ (Fe³⁺/Fe³⁺+Cr+Al) y #Mg (Mg/Mg+Fe²⁺).....18

Figura 14. Gráfico ternario de la composición de las espinelas analizadas de La Barda en términos de su contenido de Cr, Al y Fe³⁺.18

Figura 15. Perfiles composicionales de elementos mayores y menores de dos cristales de espinela con zonación normal y exsolución de ilmenita en sus bordes. Se aprecian en las fotomicrografías los núcleos de hercinita (color gris), el borde de titanomagnetita (color blanco) y la ilmenita (color gris claro).....19

Figura 16. Perfil composicional de elementos mayores y menores de un grupo de tres cristales de espinela con zonación de Cr-Al. Se ve como esta zonación sólo involucra estos dos elementos (Cr y Al), no existiendo variación en la concentración de ninguno de los otros elementos analizados.20

Figura 17. Espinelas sin zonación de Caburgua. **A)** Fotomicrografía óptica bajo luz reflejada de un fenocristal de olivino con inclusiones de espinela sin zonación del mismo tamaño formando cadenas. **B)** Fotomicrografía de electrones retrodispersados utilizando SEM donde se observan espinelas sin zonación al interior de un fenocristal.21

Figura 18. Espinelas con zonación normal de Caburgua. **A) y B)** Fotomicrografías de electrones retrodispersados utilizando SEM donde se aprecian cristales de espinela con zonación normal, parcialmente incluidos en un fenocristal, y como dicha zonación es mucho más fuerte en dirección a la matriz de la roca, desde un núcleo de hercinita de color gris hacia un borde blanco de titanomagnetita.22

Figura 19. Titanomagnetitas de Caburgua. **A)** Fotomicrografía óptica bajo luz reflejada de la matriz de un basalto de Caburgua, donde se aprecian los pequeños cristales de titanomagnetita de forma esqueletal. **B)** Fotomicrografía de electrones retrodispersados utilizando SEM donde también se aprecia la forma esqueletal de los cristales de titanomagnetita encontrados en la matriz.....22

Figura 20. Gráficos de la composición de las espinelas analizadas de Caburgua en términos de #Cr (Cr/Cr+Al) #Fe³⁺ (Fe³⁺/Fe³⁺+Cr+Al) y #Mg (Mg/Mg+Fe²⁺).....23

Figura 21. Gráfico ternario de la composición de las espinelas analizadas de Caburgua en términos de su contenido de Cr, Al y Fe³⁺.23

Figura 22. Perfiles composicionales de elementos mayores y menores de dos cristales de espinela con zonación normal de Caburgua. Se aprecia en las fotomicrografías los núcleos de hercinita (color gris) y los bordes de titanomagnetita...24

Figura 23. Espinelas de Huelemolle. **A)** Fotomicrografía de electrones retrodispersados utilizando SEM donde se observa un cristal de espinela con zonación normal en la matriz, donde tanto el núcleo de hercinita como el borde de titanomagnetita se encuentra con espacios vacíos. **B)** Fotomicrografía óptica bajo luz reflejada de la matriz de un basalto de Huelemolle, donde se aprecian cristales de titanomagnetita con forma anhedral repartidos por la matriz. **C)** Fotomicrografía óptica bajo luz reflejada del cristal de mayor tamaño al centro de B, donde se ve como éste está formado por dos minerales distintos, posiblemente titanomagnetita e ilmenita. **D)** Fotomicrografía óptica bajo luz reflejada de la matriz de un basalto de Huelemolle, donde la titanomagnetita repartida por la matriz tiene forma esquelética.....26

Figura 24. Gráficos de la composición de la espinela con zonación normal analizada de Huelemolle en términos de #Cr (Cr/Cr+Al), #Fe³⁺ (Fe³⁺/Fe³⁺+Cr+Al) y #Mg (Mg/Mg+Fe²⁺).27

Figura 25. Gráfico ternario de la composición de la espinela con zonación normal analizada de Huelemolle en términos de su contenido de Cr, Al y Fe^{3+} 27

Figura 26. Perfil composicional de elementos mayores y menores del cristal de espinela con zonación normal de Huelemolle. Se aprecia en las fotomicrografías los núcleos de hercinita (color gris) y los bordes de titanomagnetita.....28

Figura 27. Espinelas de Cordillera Cañi. **A)** Fotomicrografía de electrones retrodispersados utilizando SEM, donde se observan inclusiones de espinela s.s. en un fenocristal de olivino, rodeado por una matriz con cristales de titanomagnetita diseminada. **B)** Fotomicrografía de electrones retrodispersados utilizando SEM. Detalle de la hilera de inclusiones de espinela de la parte superior de A. Se aprecia como los cristales de la cadena tienen un tamaño similar y como la transición entre espinela s.s. y titanomagnetita del cristal superior es abrupta. **C) y D)** Fotomicrografías ópticas bajo luz reflejada con cristales de espinela s.s. en los bordes de un fenocristal y titanomagnetita diseminada en la matriz. Se aprecia la forma que adoptan los cristales de titanomagnetita. Además, se puede observar en los cristales de mayor tamaño de espinela como la zonación entre espinela s.s. y titanomagnetita tiene una frontera abrupta y no gradual.30

Figura 28. Gráficos de la composición de las espinelas analizadas de Cordillera Cañi en términos de #Cr ($Cr/Cr+Al$), # Fe^{3+} ($Fe^{3+}/Fe^{3+}+Cr+Al$) y #Mg ($Mg/Mg+Fe^{2+}$).31

Figura 29. Gráfico ternario de la composición de las espinelas analizadas de Cordillera Cañi en términos de su contenido de Cr, Al y Fe^{3+}31

Figura 30. Perfiles composicionales de elementos mayores y menores de a través de una cadena de cristales de espinela al interior y en el borde de un fenocristal de olivino de Cordillera Cañi.....32

Figura 31. Cristal de espinela con zonación normal proveniente de La Barda, con exsolución de ilmenita en sus bordes de titanomagnetita. Los puntos rojos indican el lugar de los análisis por microsonda electrónica de ilmenita, mientras que los puntos negros indican los análisis por microsonda electrónica de titanomagnetita. Los pares de datos están indicados con los números 1, 2 y 3. La imagen de la derecha corresponde a un mapa composicional donde se representa la concentración de Ti en los cristales y donde se aprecia de forma más clara la morfología de la exsolución de ilmenita (sectores verdes y rojos) en la titanomagnetita (sector azul).....35

Figura 32. Fugacidad de oxígeno con respecto al buffer de fayalita-cuarzo-magnetita calculada a partir de la concentración de V y Sc reportada por Hickey-Vargas et al. (2016) para lavas de los centros eruptivos de Huelemolle, Caburgua y La Barda. (No existen datos de la concentración de V y Sc en rocas de Cordillera Cañi).....37

Figura 33. Gráficos de V_2O_3 vs. Cr_2O_3 y V_2O_3 vs. TiO_2 para el total de los análisis de espinelas zonadas. Se aprecia como el vanadio tiene una correlación negativa con el cromo, mientras que tiene una correlación positiva con el titanio.38

Figura 34. Gráficos modificados de Zaccarini et al. (2011) donde se presentan las regresiones lineales (líneas punteada y discontinua) obtenidas en dicho trabajo a partir de los datos de concentración de Al_2O_3 y TiO_2 en espinelas y en inclusiones vítreas dentro de estas reportados por Kamenetsky et al. (2001) (cuadrados y rombos negros), junto con el resultado de utilizar las ecuaciones obtenidas para las espinelas del propio trabajo de Zaccarini (cuadrados blancos) y para aquellas espinelas analizadas en este trabajo (rombos coloreados). En el caso del Al_2O_3 ambas regresiones resultan en resultados muy similares, por lo que fue sólo incluido el resultado a partir de la ecuación para espinelas de alto aluminio. En cambio, para el caso del TiO_2 se incluye el resultado de ambas expresiones para resaltar los diferentes resultados que entregan.44

Figura 35. Gráfico de discriminación entre espinelas con signatura de basaltos de arco, basaltos de islas oceánicas (OIB), basaltos de dorsal centro-oceánica (MORB) y basaltos de gran provincia ígnea (LIP), modificado de Kamenetsky et al. (2001).48

Figura 36. Gráfico de $\log fO_2$ vs temperatura experimental que ilustra las diferentes fases y sus campos de estabilidad que cristalizan a partir de un líquido de composición basáltica. Las líneas discontinuas en el campo de estabilidad de la espinela indican un aumento en el número y tamaño de los cristales de espinela desde alta a baja temperatura, cristalizando la mayoría a partir de la línea discontinua gruesa. LIQ: líquido, SP: espinela, OL: olivino, PY: piroxeno, PL: plagioclasa, HEM: hematita, FE: fierro metálico.51

Figura 37. Relación entre la textura de los microlitos de titanomagnetita y la tasa de enfriamiento, para muestras enfriadas desde 1250 a 1000 °C, a presiones de 500 MPa y 0,1 MPa. Obtenido de Mollo et al. (2013).54

1 INTRODUCCIÓN

1.2 Formulación del estudio propuesto

Los Centros Eruptivos Menores Caburgua-Huelemolle corresponden a un conjunto de 21 conos piroclásticos, agrupados en 8 centros volcánicos: Caburgua, Huelemolle, La Barda, Relicura, Cañi, Redondo, Cordillera Cañi y San Jorge, ubicados al sur del Lago Caburgua, 15 Km al E de la ciudad de Pucón y 10 Km al NE del volcán Villarrica, emplazados en un área de 240 kilómetros cuadrados. Las lavas de estos centros eruptivos menores son basaltos (49 -52% en peso de SiO₂) y contienen fenocristales de olivino, clinopiroxeno y plagioclasa, junto a una matriz cristalina de plagioclasa, clinopiroxeno, olivino y magnetita. Junto a los silicatos mencionados, los basaltos de los centros eruptivos contienen abundantes cristales del grupo de la espinela de diversa composición, tanto como inclusiones en fenocristales como en la matriz. (Morgado et al. 2015).

Los minerales del grupo de la espinela corresponden a óxidos que cristalizan en el sistema cúbico y que forman un complejo grupo de fórmula general AB₂O₄, existiendo dos configuraciones en relación a la valencia de los cationes que son representados por A o B. En las espinelas de estructura normal los cationes A son divalentes mientras que los cationes B son trivalentes. En el caso de las espinelas de estructura inversa, los cationes A son tetravalentes y los cationes B son divalentes. Los elementos que forman parte de las espinelas generalmente son cromo, aluminio, magnesio, hierro (Fe²⁺ y Fe³⁺) y titanio, formando minerales como cromita (Fe²⁺Cr₂O₄), magnesiocromita (MgCrO₄), hercinita (Fe²⁺Al₂O₄), espinela *sensu stricto* (MgAl₂O₄), magnetita (Fe²⁺Fe³⁺₂O₄) y ulvoespinela (Ti⁴⁺Fe²⁺₂O₄). El grupo de la espinela presenta además una extensa solución sólida entre sus miembros extremos y comúnmente aloja en su estructura concentraciones menores a traza de otros cationes como vanadio, manganeso, cobalto, níquel y zinc.

Debido a la composición que tienen las espinelas estudiadas en este trabajo, se hablara generalmente de espinelas para referirse en general a todos los minerales del grupo, mientras que se hablará de espinela s.s., hercinita, cromita y magnesiocromita de acuerdo a la clasificación presentada (Figura 1), que toma en cuenta las concentraciones en moles de Fe²⁺, Mg, Cr y Al, mientras que se denominará titanomagnetita a aquellas espinelas que estén compuestas mayoritariamente de los componentes magnetita y ulvoespinela. Las razones $\#Cr = Cr/(Cr+Al)$, $\#Mg = Mg/(Mg+Fe^{2+})$ y $\#Fe^{3+} = Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Cr+Al)$, calculadas a partir de la concentración en moles de los elementos son comúnmente utilizadas en la literatura para mostrar la composición de las espinelas.

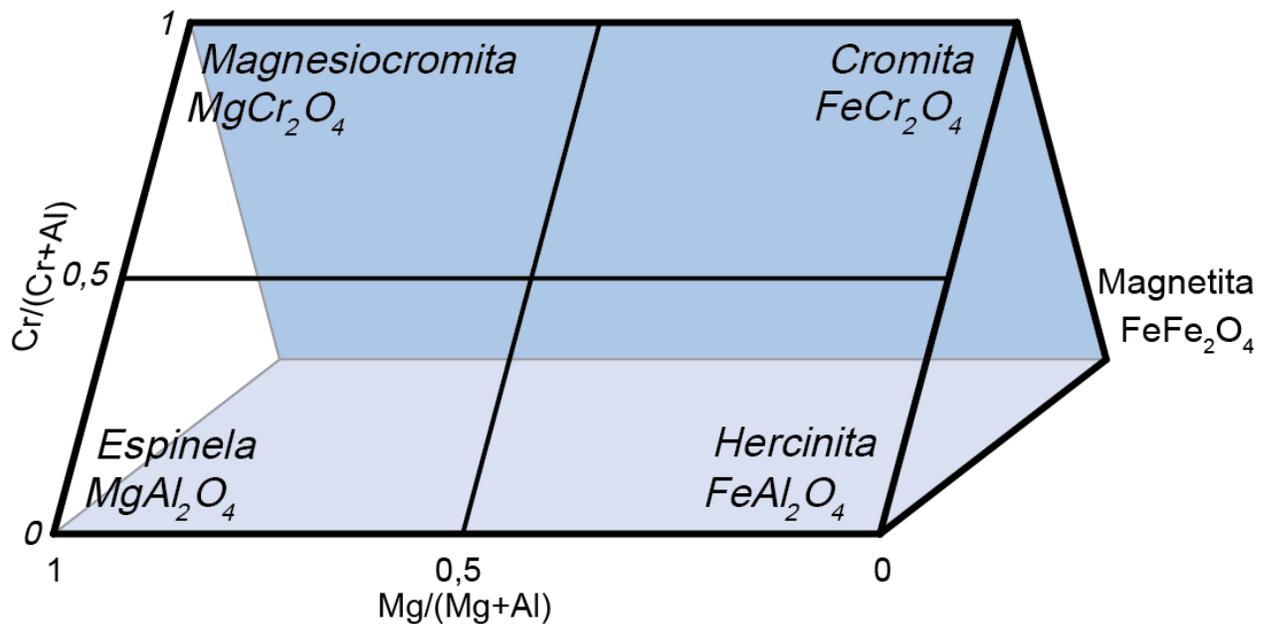


Figura 1 Minerales más abundantes del grupo de la espinela. De izquierda a derecha se representa la variación entre Mg y Fe²⁺, mientras que los vértices de los triángulos representan la variación entre Cr, Al y Fe³⁺.

Las espinelas corresponden a uno de los primeros minerales en cristalizar a partir de un magma basáltico y dependiendo de las condiciones pueden continuar su cristalización durante la evolución de un magma basáltico, variando su composición y morfología (Roeder, 1994; Barnes y Roeder, 2001). Las variaciones en su composición y morfología, junto con el hecho de que son relativamente refractarias y resistentes a la meteorización, las han convertido en útiles herramientas petrológicas para estudiar las variaciones en las condiciones químicas y físicas del magma a partir del que cristalizaron. Distintos autores han usado la variación química y morfológica de las espinelas en lavas como evidencia de distintos procesos o condiciones como cristalización fraccionada (Allan et al., 1988), mezcla de magmas (Allan, 1992), variaciones en la fertilidad relativa de la fuente mantélica en un arco volcánico (Clynne y Borg, 1997; Smith y Leeman, 2005), temperatura y fugacidad de oxígeno del magma (Ballhaus et al., 1991; Poustovetov y Roeder, 2000; Nikolaev et al., 2016) y la composición del líquido en equilibrio con las espinelas (Maurel y Maurel, 1982; Augé, 1987; Kamenetsky et al., 2001; Zaccarini et al., 2011).

De esta manera, este estudio aprovecha las muestras de basaltos de los Centros Eruptivos Menores Caburgua-Huelemolle obtenidas por E. Morgado para la realización de su tesis de magíster (Morgado, 2015), donde se reporta la presencia de minerales del grupo de la espinela en los basaltos de los centros eruptivos menores, para realizar un estudio enfocado en los minerales de este grupo utilizando las herramientas desarrolladas por diversos autores como indicador de las condiciones o procesos en el magma durante la evolución de los basaltos de los Centros Eruptivos Menores Caburgua-Huelemolle.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

El objetivo general consiste en realizar un estudio detallado de la mineralogía de minerales del grupo de la espinela presentes en basaltos provenientes de los centros eruptivos menores Caburgua-Huelemolle, con la intención de comprender los procesos petrogenéticos involucrados en la formación de las lavas.

1.2.2 Objetivos Específicos

- 1) Caracterizar la mineralogía de óxidos, sus texturas y su relación con los minerales encajantes.
- 2) Establecer, a partir de sus composiciones y texturas, las condiciones de formación y procesos que hayan afectados a los óxidos en las muestras, asociándolas a los diferentes procesos magmáticos que dieron lugar a las rocas que los contienen.
- 3) Establecer la posible concentración de determinados elementos de transición (V, Mn, Co, Ni y Zn) en alguna de las fases estudiadas

1.3 Hipótesis de Trabajo

Está ampliamente difundido en la literatura el uso de minerales de la espinela como indicadores petrogenéticos, gracias a su gran rango de composiciones. En particular la cromita es normalmente una de las primeras fases en cristalizar a partir de magmas basálticos. Su composición se ve influenciada por las características físico-químicas del magma involucrado, y esto junto a su estabilidad bajo una amplia gama de condiciones geológicas la han convertido en un útil indicador de las condiciones del magma durante su cristalización. Gracias a esto, este trabajo plantea como base el análisis de este grupo mineral como aporte al conocimiento de las condiciones del magma involucrado en la formación de los basaltos estudiados.

1.4 Metodología

1.4.1 Microscopio Óptico

En primer lugar, se realiza un análisis de las muestras seleccionadas, en forma de láminas transparentes pulidas, obtenidas a partir del trabajo de Tesis de Magíster de Morgado (2015). Este primer análisis, realizado en microscopio petrográfico en el Laboratorio de Inclusiones Fluidas del Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes (CEGA), tiene por objeto familiarizarse con las muestras, conocer el número, forma y tamaños en que se encuentran los minerales del grupo de la espinela, para finalmente seleccionar aquellos cristales más representativos y adecuados para ser sometidos a un análisis de elementos mayores y menores por medio de microsonda electrónica.

Una vez seleccionados los cristales de interés estos fueron demarcados en círculos utilizando marcadores indelebles, además de fotografiar estos y su entorno con la cámara digital acoplada al equipo. Las fotografías junto a los esquemas del demarcado de cada lámina fueron organizadas en un archivo para ayudar a la ubicación posterior de estos.

1.4.1 Microsonda Electrónica y Microscopía Electrónica de Barrido

Se utilizó un equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM) perteneciente al *Serveis Científicotècnics* de la Universidad de Barcelona, España, para obtener fotomicrografías por medio de electrones retrodispersados y observar las zonaciones de los granos identificados como adecuados con el microscopio petrográfico.

Posteriormente la composición química de los granos fue determinada cuantitativamente utilizando una microsonda JEOL JXA-8230 perteneciente al *Serveis Científicotècnics* de la Universidad de Barcelona, España. El equipo fue operado con un voltaje de 20 kV, una corriente de 15 nA, un diámetro del haz de electrones de 2 μm y un tiempo de conteo de 10 s por elemento. La calibración fue realizada usando estándares naturales y sintéticos: cromita (para Cr, Al y Fe), periclusa (para Mg), rodonita (para Mn), rutilo (para Ti), NiO (para Ni) y vanadio metálico.

Con los datos obtenidos en forma de porcentaje en peso de óxidos se recalculó la fórmula estructural de las espinelas estequiométricamente para poder distinguir los contenidos de FeO y Fe₂O₃ con la ayuda de una plantilla Excel preparada para este propósito.

2 MARCO GEOLÓGICO

Los Centros Eruptivos Menores Caburgua-Huelemolle se ubican en la Región de la Araucanía, Chile, al este de la ciudad de Pucón, al norte del Volcán Villarrica y al sur del lago Caburgua. El conjunto de estos centros eruptivos corresponde a 21 conos piroclásticos y sus lavas asociadas, de composición basáltica. Estos se encuentran constituidos por 8 grupos de centros volcánicos, algunos con varios conos: Caburgua (cinco conos), Huelemolle (tres conos), La Barda (tres conos), Relicura (cinco conos), Cañi, Redondo, Cordillera Cañi y San Jorge (los últimos un cono cada uno).

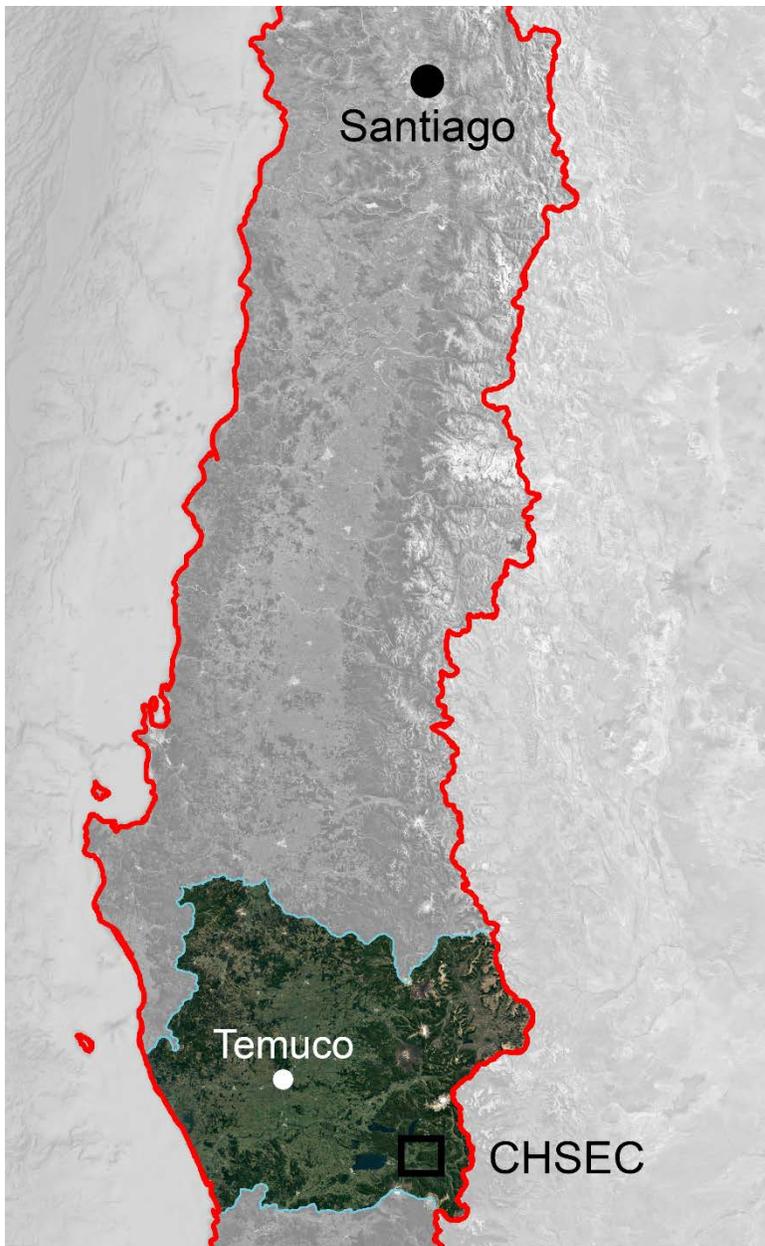


Figura 2. Ubicación de los Centros Eruptivos Menores Caburgua-Huelemolle (CHSEC) dentro de la Región de la Araucanía, Chile.

Los conos forman parte de la Zona Volcánica Sur de los Andes, la cual se extiende de norte a sur entre los 33°S a 46°S. En esta zona la placa de Nazca, con edades entre 0 a 45 Ma., se ve subductada bajo el la Placa Sudamericana a una tasa de 7-9 cm/año, en una dirección NNE, con un leve componente dextral. El ángulo de la subducción varía desde 20° en el lado Norte a más de 25° por el Sur, por lo que la distancia entre la fosa al arco volcánico disminuye de 290 km por el norte a menos de 270 km por el sur. El extremo norte de la Zona Volcánica Sur coincide con la subducción de la Dorsal de Juan Fernández, mientras que su extremo Sur coincide con la subducción del Chile Rise, límite entre las placas de Nazca y Antártica, donde se ubica el llamado Punto Triple (Stern 2004).

El basamento del arco volcánico entre los 33°s y 37°S está constituido por rocas volcanosedimentarias Meso-Cenozoicas, intruidas localmente por plutones Mio-Pliocenos (Charrier et al., 2002; Farías, 2007). Hacia el sur de los 38°S esta configuración cambia y los centros volcánicos están construidos directamente sobre plutones Meso-Cenozoicos del Batolito Patagónico. El grosor cortical disminuye progresivamente desde cerca de 50 km a los 33°S hasta 35 km a los 46°S, lo que se ve acompañado por una disminución de la altura promedio de las altas cumbres de los Andes, desde 5000 m hasta menos de 2000 m (Tassara y Yáñez, 2003). La zona Sur de esta zona volcánica se encuentra dominada por la presencia de la Zona de Falla de Liquiñe-Ofqui, un sistema de falla de intra-arco de 1200 km de extensión (Cembrano et al., 1996). Este sistema ha estado activo como una estructura transformante transpresional dextral por lo menos durante los últimos 6 Ma. (Hervé, 1994).

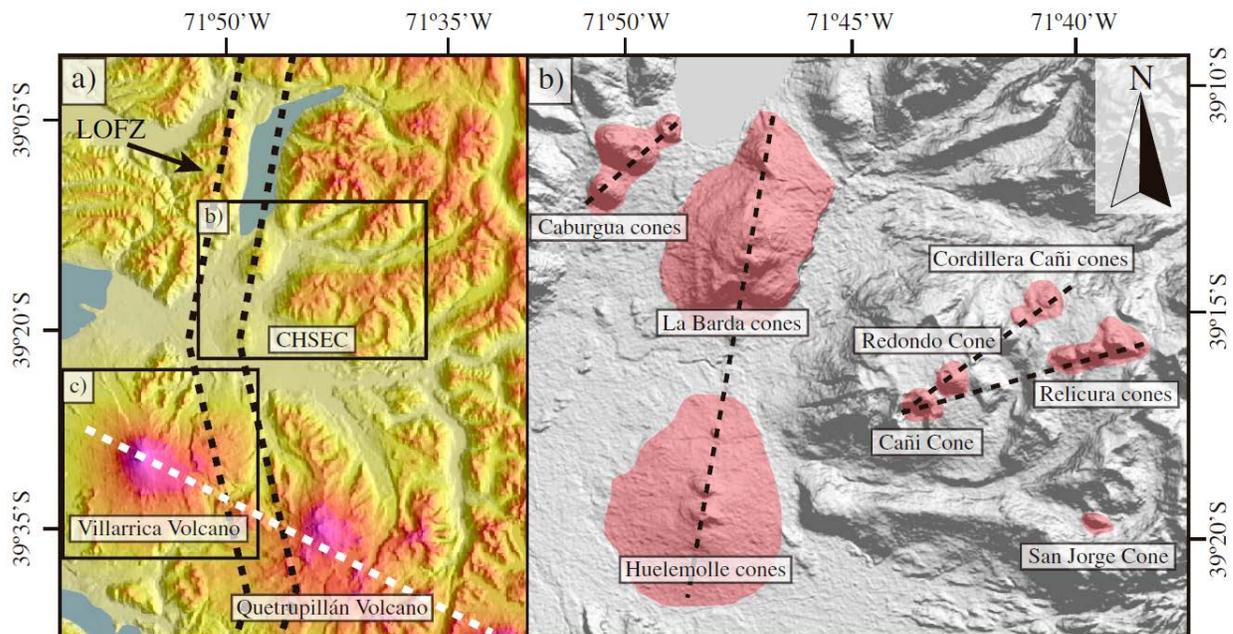


Figura 3. Ubicación de los conos piroclásticos en la zona de estudio. LOFS: Sistema de Falla Liquiñe-Ofqui. CHSEC: Centros Eruptivos Menores Caburgua Huelemolle.

El grosor cortical y la presencia de estructuras de primer o segundo orden son factores que controlan la naturaleza del volcanismo en la Zona Volcánica Sur. Por ejemplo, la mayoría de los estratovolcanes al sur de los 38°S se encuentran emplazados en las cercanías de la Zona de Falla Liquiñe-Ofqui y/o asociados a antiguas fallas, como la cadena de dirección WNW formada por los volcanes Villarrica, Quetrupillán y Lanín (Cembrano y Lara, 2009).

Como la mayoría de los centros eruptivos menores de la Zona Volcánica Sur, los Centros Eruptivos Menores Caburgua-Huelemolle se ubican emplazados sobre la Zona de Falla Liquiñe-Ofqui y cercanos a un estratovolcán, el Villarrica en este caso. Se reconocen dos direcciones en la alineación de los conos, una NNE que coincide con la traza de la Falla Liquiñe-Ofqui y otra NE que coincide con grietas de tensión (dúplex) de la Falla Liquiñe-Ofqui (Cembrano et al, 1996; Cembrano y Lara, 2009).

Las lavas de los Centros Eruptivos Menores Caburgua-Huelemolle corresponden a basaltos de la serie calcoalcalina (49% - 52% SiO₂ wt.), contienen fenocristales de plagioclasa, olivino y escaso clinopiroxeno con texturas glomeroporfírica, traquítica e intergranular. El porcentaje de fenocristales varía entre 3% – 10% en volumen, mientras que las vesículas representan un volumen entre 4% a 14%. La matriz está conformada por microlitos de olivino, plagioclasa, clinopiroxeno y titanomagnetita. La edad de la actividad volcánica del grupo Huelemolle ha sido estimada en a lo menos 9000 años por medio de dataciones por C¹⁴ de madera carbonizada recolectada en depósitos piroclásticos. La edad del resto de los centros eruptivos no ha sido bien establecida, pero la ausencia de erosión glacial sugiere una edad Holocena post-glacial (Morgado et al., 2015).

3 RESULTADOS

3.1 Petrografía

3.1.1 La Barda

Corresponden a basaltos con una textura porfírica, con fenocristales de olivino y clinopiroxeno de entre 250 a 1000 μm ., que presentan signos de reabsorción junto a encontrarse fracturados los olivinos. Al interior de los fenocristales encontramos cristales de espinela rica en cromo (entre 2 a 20 por fenocristal), de forma subhedral, de entre 20 a 50 μm y en ocasiones formando cadenas de cristales. La matriz está conformada por cristales de plagioclasa y clinopiroxeno, formando una textura intergranular o traquítica, teniendo los cristales de plagioclasa una longitud de hasta 100 μm , e incluyendo tanto cristales de espinela con núcleos ricos en cromo y bordes de titanomagnetita (en ocasiones con exsolución de ilmenita en los bordes de titanomagnetita), de tamaño y forma similares a aquellos cristales incluidos en los fenocristales, como pequeños cristales de titanomagnetita, de hasta 10 μm , de forma anhedral y con exsolución de ilmenita.

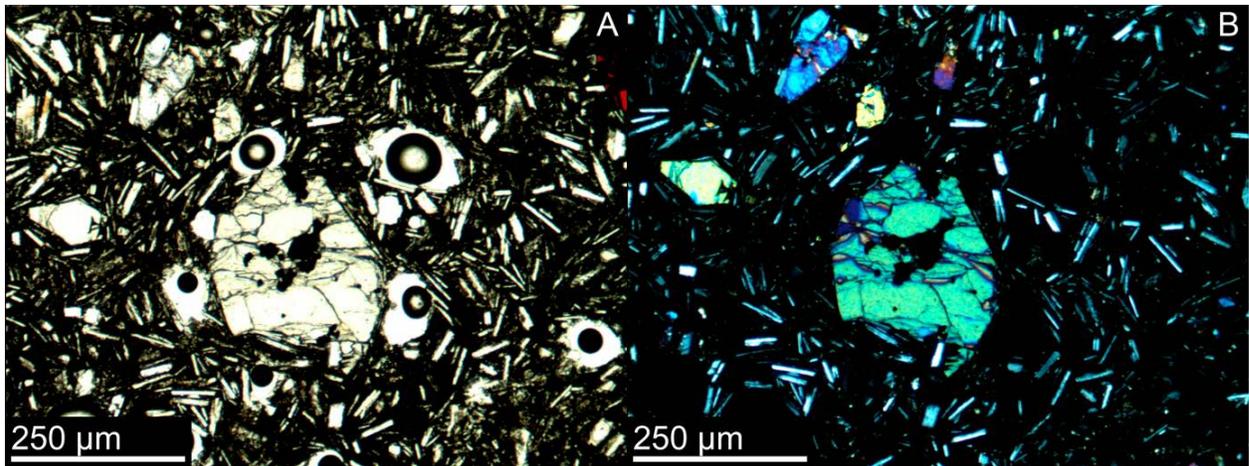


Figura 4. La Barda. **A)** Fotomicrografía óptica a nicoles paralelos de un basalto de La Barda donde se aprecia un fenocristal de olivino con inclusiones de óxidos en su centro y rodeado de una matriz compuesta principalmente por plagioclasas no orientadas. **B)** Fotomicrografía óptica a nicoles cruzados del mismo sector que fotomicrografía A.

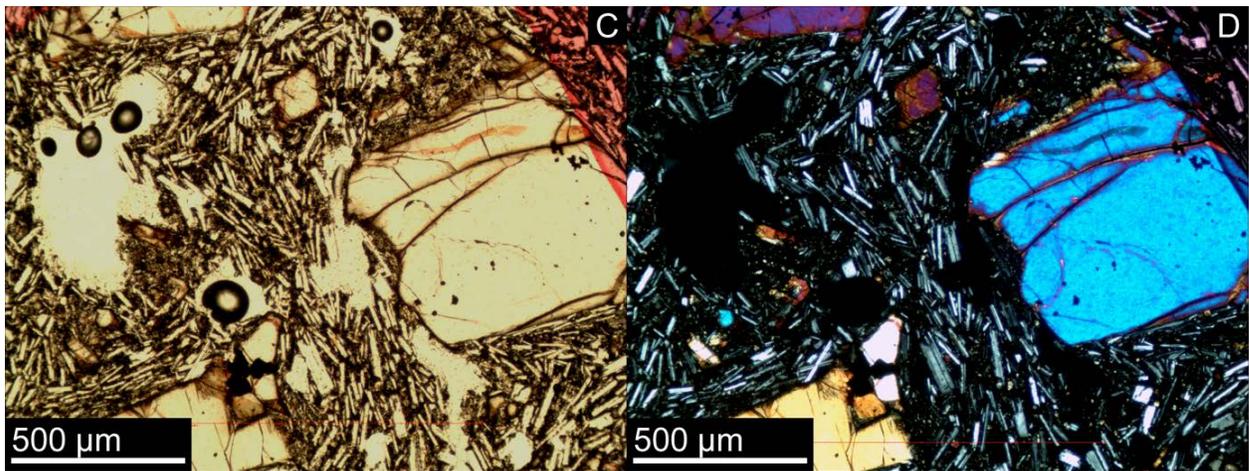


Figura 5. La Barda. **C)** Fotomicrografía óptica a nicols paralelos de un basalto de La Barda donde se aprecia una matriz de plagioclasas orientadas rodeando un fenocristal de olivino que incluye pequeños cristales de óxidos. **D)** Fotomicrografía óptica a nicols cruzados del mismo sector que fotomicrografía C.

3.1.2 Caburgua

Corresponden a basaltos con una textura porfírica, con fenocristales de olivino y clinopiroxeno de entre 0,25 a 1 mm de diámetro, y se presentan subhedrales, con signos de reabsorción y fracturas, además, contiene una textura glomeroporfírica con algunos fenocristales de olivino o plagioclasa formando aglomerados. En los fenocristales se encuentra una abundante cantidad de espinelas ricas en cromo euhedrales de entre 20 a 50 μm . Se observan vesículas, de hasta 2 mm de diámetro, que ocupan entre un 5 a 15% de los cortes. La matriz está formada por microlitos de plagioclasa prismática, olivino y clinopiroxeno, formando una textura intergranular, tendiendo los cristales de plagioclasa un largo de 50 - 100 μm , junto a pequeños cristales (10 μm) de titanomagnetita de forma esqueletal. En algunas muestras se encuentran sectores en la matriz de forma ovalada y 1 mm de diámetro, donde los cristales de plagioclasa y clinopiroxeno son de menor tamaño y la titanomagnetita es más abundante.

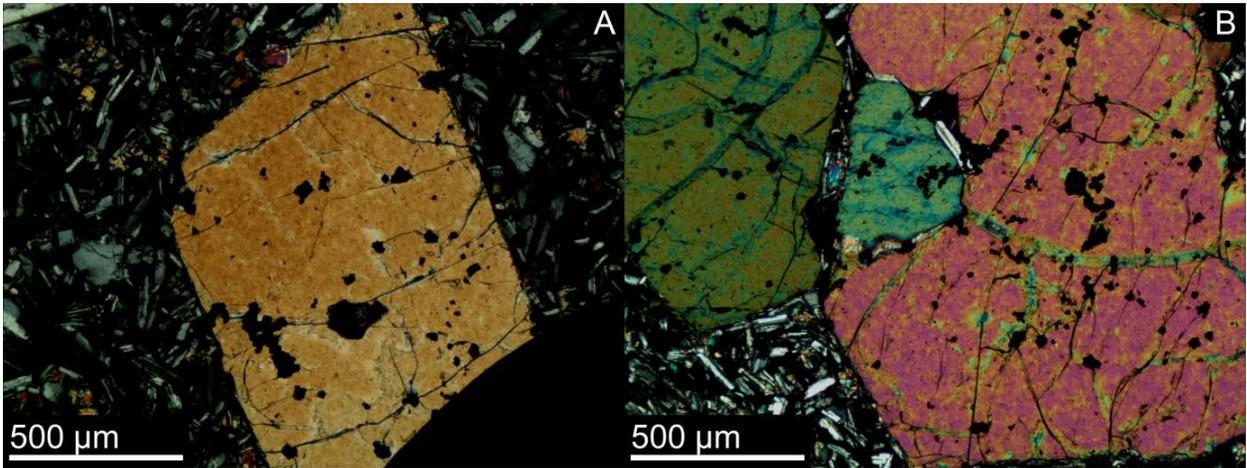


Figura 6. Caburgua. **C)** Fotomicrografía óptica a nicoles paralelos de un sector de la matriz de sección ovalada donde los cristales de plagioclasa y clinopiroxeno tienen un menor tamaño, con textura intersertal y hay una mayor abundancia de titanomagnetita con forma esqueletal. **D)** Fotomicrografía óptica a nicoles cruzados del mismo sector que fotomicrografía C.

3.1.3 Huelemolle

Corresponden a basaltos con una textura porfírica, con fenocristales de olivino, clinopiroxeno y plagioclasa (siendo los dos primeros muy escasos) de hasta 1000 μm , pero generalmente de un tamaño mucho menor (300 μm), formando algunas de las plagioclasas aglomeraciones. Todos los fenocristales se observan con signos de reabsorción, mostrando las plagioclasas una textura de *sieve*, mientras que su abundancia es muy baja, formando solo el 5% de las muestras. La matriz está conformada por microlitos de clinopiroxeno y plagioclasas orientadas (de unos 20 a 100 μm), formando una textura traquítica, junto a pequeños cristales de titanomagnetita de hasta 10 μm , los cuales varían de forma anhedral rellenando espacios a esquelética entre las distintas muestras. Junto a esto la matriz también contiene una muy escasa cantidad de cristales de espinela zonados con núcleos de espinela rica en cromo y bordes de titanomagnetita de hasta 50 μm .

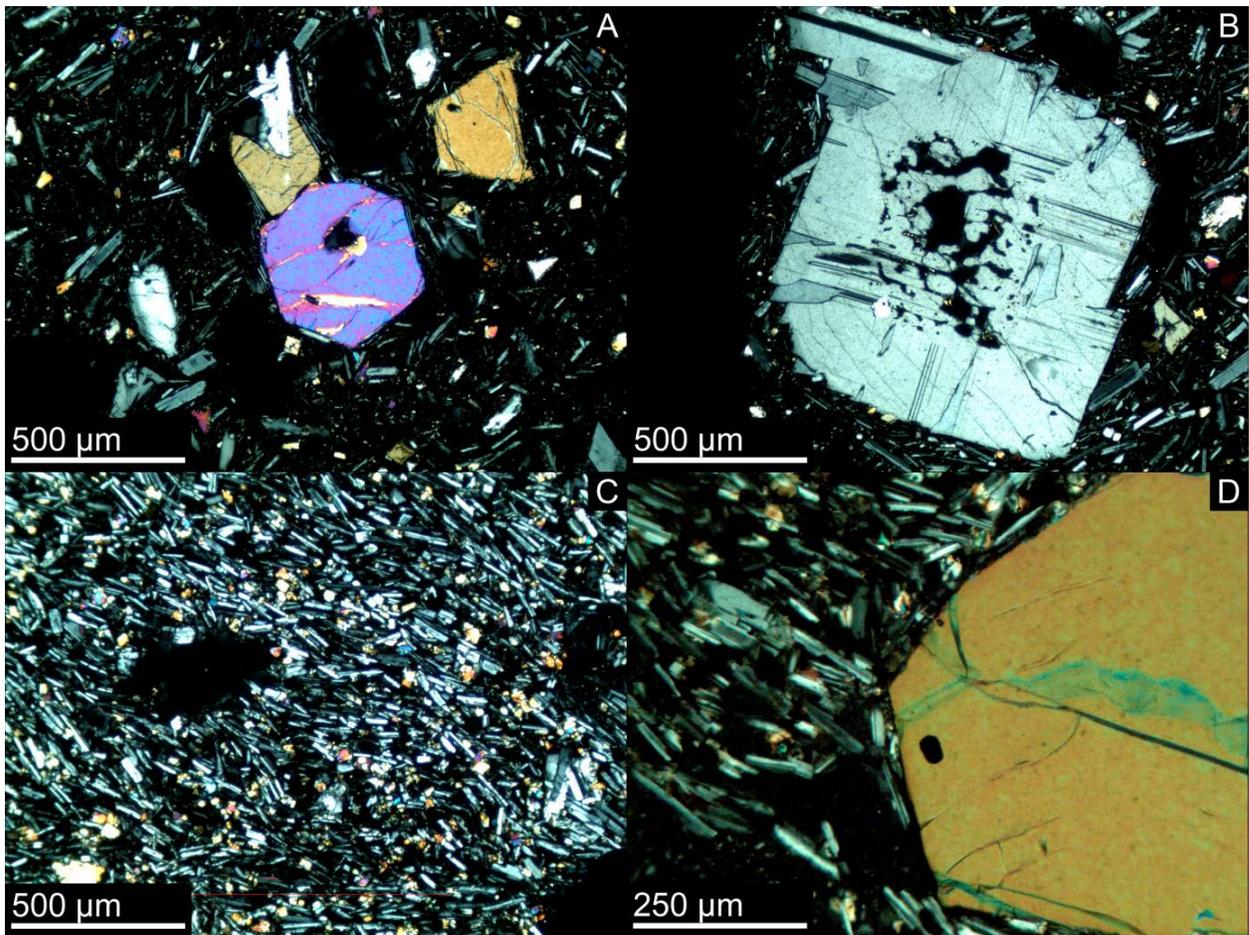


Figura 7. Huelemolle. **A)** Fotomicrografía óptica a nicoles cruzados donde se observan fenocristales de olivino con espacios vacíos y una matriz con plagioclasas no orientadas, notar como los fenocristales no contienen óxidos incluidos. **B)** Fotomicrografía óptica a nicoles cruzados de un fenocristal de plagioclase con textura de sieve. **C)** Fotomicrografía óptica a nicoles cruzados de la matriz de un basalto con cristales de plagioclase orientados. **D)** Fotomicrografía óptica a nicoles cruzados donde se aprecia la relación de la matriz con plagioclasas orientadas y un fenocristal de olivino, que incluye un pequeño cristal opaco.

3.1.4 Cordillera Cañi

Corresponden a basaltos con una textura porfírica, con fenocristales de olivino y clinopiroxeno, los primeros de hasta 800 μm . Los fenocristales de olivino se encuentran fracturados, mientras que los fenocristales de clinopiroxeno tienen signos de reacción en sus bordes. Dentro de los fenocristales se pueden encontrar abundantes cristales de espinela rica en cromo, de forma euhedral a redondeada con un tamaño de 5 a 30 μm , los cuales en algunos casos se encuentran formando cadenas lineales de hasta 8 cristales, todos de tamaños similares. La matriz está formada por cristales de clinopiroxeno de 10 a 100 μm y plagioclasas tabulares de entre 20 a 120 μm de largo, junto a pequeños cristales de titanomagnetita de forma subhedral y un tamaño de 10 μm .

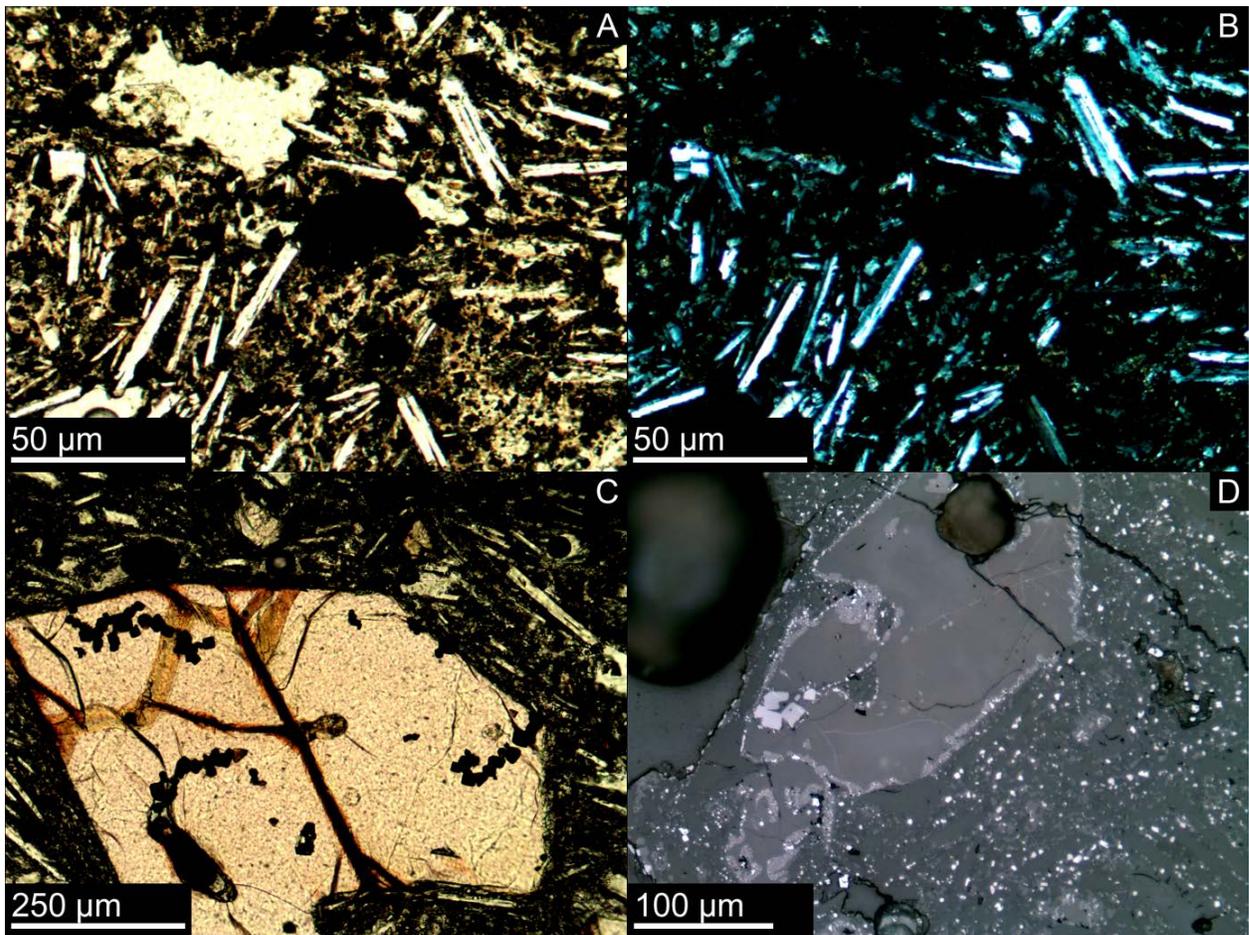


Figura 8. Cordillera Cañi. **A)** Fotomicrografía óptica a nicols paralelos de la matriz de un basalto de Cordillera Cañi. **B)** Fotomicrografía óptica a nicols cruzados del mismo sector que A. **C)** Fotomicrografía óptica a nicols paralelos de un fenocristal de olivino con inclusiones de óxidos formando cadenas. **D)** Fotomicrografía óptica bajo luz reflejada donde se aprecia un fenocristal de anfíbola con un borde de reacción donde se han formado pequeños cristales de óxidos.

3.2 Caracterización de minerales del grupo de la espinela

3.2.1 La Barda

El primer grupo de espinelas encontradas en las lavas de La Barda corresponden a espinelas incluidas en fenocristales de olivino o clinopiroxeno conteniendo estos hasta ~20 inclusiones. Las espinelas tienen un tamaño de entre 5 a 100 μm , una forma circular a ovalada y no presentan zonaciones, teniendo un color gris claro en las imágenes (Figura 9).

El análisis de 3 cristales de espinela incluidas en un cristal de olivino muestra que estas tienen una composición con $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al}) = 0,33 - 0,45$; $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}) = 0,52 - 0,59$ y $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Cr}+\text{Al}) = 0,21-0,26$, lo que indica que su composición corresponde a espinelas s.s. según la nomenclatura presentada en la introducción de este trabajo.

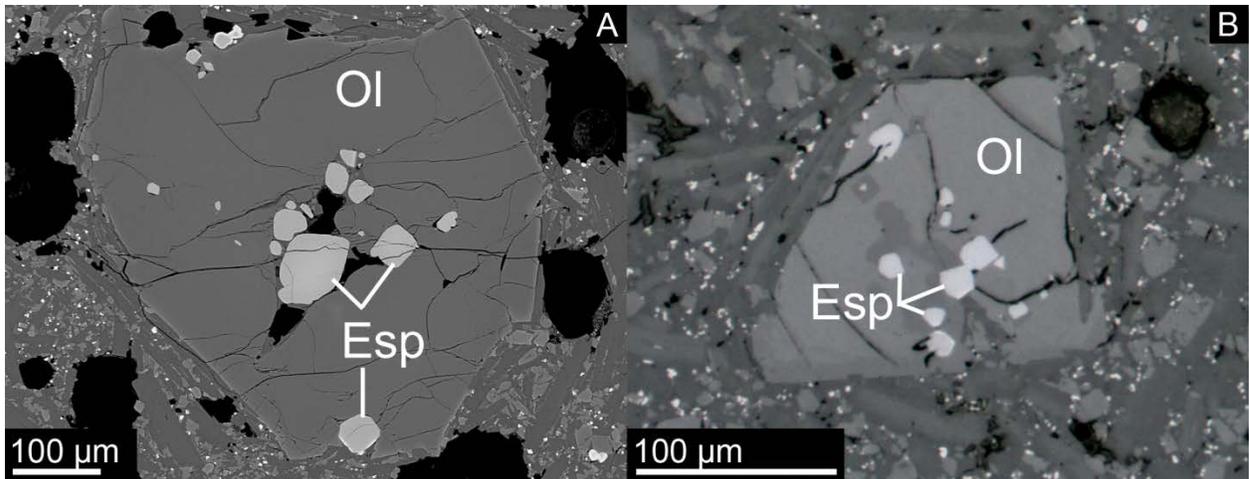


Figura 9. Espinelas sin zonación de La Barda. **A)** Fotomicrografía de electrones retrodispersados utilizando SEM donde se observa un fenocristal con inclusiones de espinela s.s. **B)** Fotomicrografía óptica bajo luz reflejada donde se observa un fenocristal con inclusiones de espinela s.s.

Un segundo grupo de cristales está constituido por cristales similares a los primeros, pero que se encuentran en los bordes de un fenocristal o rodeados totalmente por la matriz. En los bordes de estos cristales que no se encuentran protegidos por un fenocristal, se ha desarrollado una zonación, que se presenta como un núcleo gris redondeado seguido por un borde de color blanco de titanomagnetita. La proporción relativa entre núcleo gris y borde blanco es variable, encontrándose desde cristales donde sólo existe una delgada lámina blanca en sus bordes hasta aquellos donde el borde de titanomagnetita representa un tercio del diámetro del cristal. El borde de titanomagnetita presenta hacia el exterior un aspecto irregular, donde este ha crecido en los espacios disponibles de la matriz. Este estilo de zonación se denominará como **Zonación Normal** en este trabajo (Figura 10).

Los núcleos grises del grupo de espinelas con zonación normal analizados (Figura 10A y Figura 15) corresponden a hercinita, con una composición de $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al}) = 0,41 - 0,54$; $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}) = 0,33 - 0,39$ y $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Cr}+\text{Al}) = 0,16 - 0,27$.

Por otra parte los bordes de estos cristales están formados por titanomagnetita, con $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al}) = 0,56 - 0,70$; $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}) = 0,17 - 0,30$ y $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Cr}+\text{Al}) = 0,34 - 0,72$ junto a un alto contenido de titanio ($\% \text{TiO}_2$ en peso = $1,56 - 4,50$).

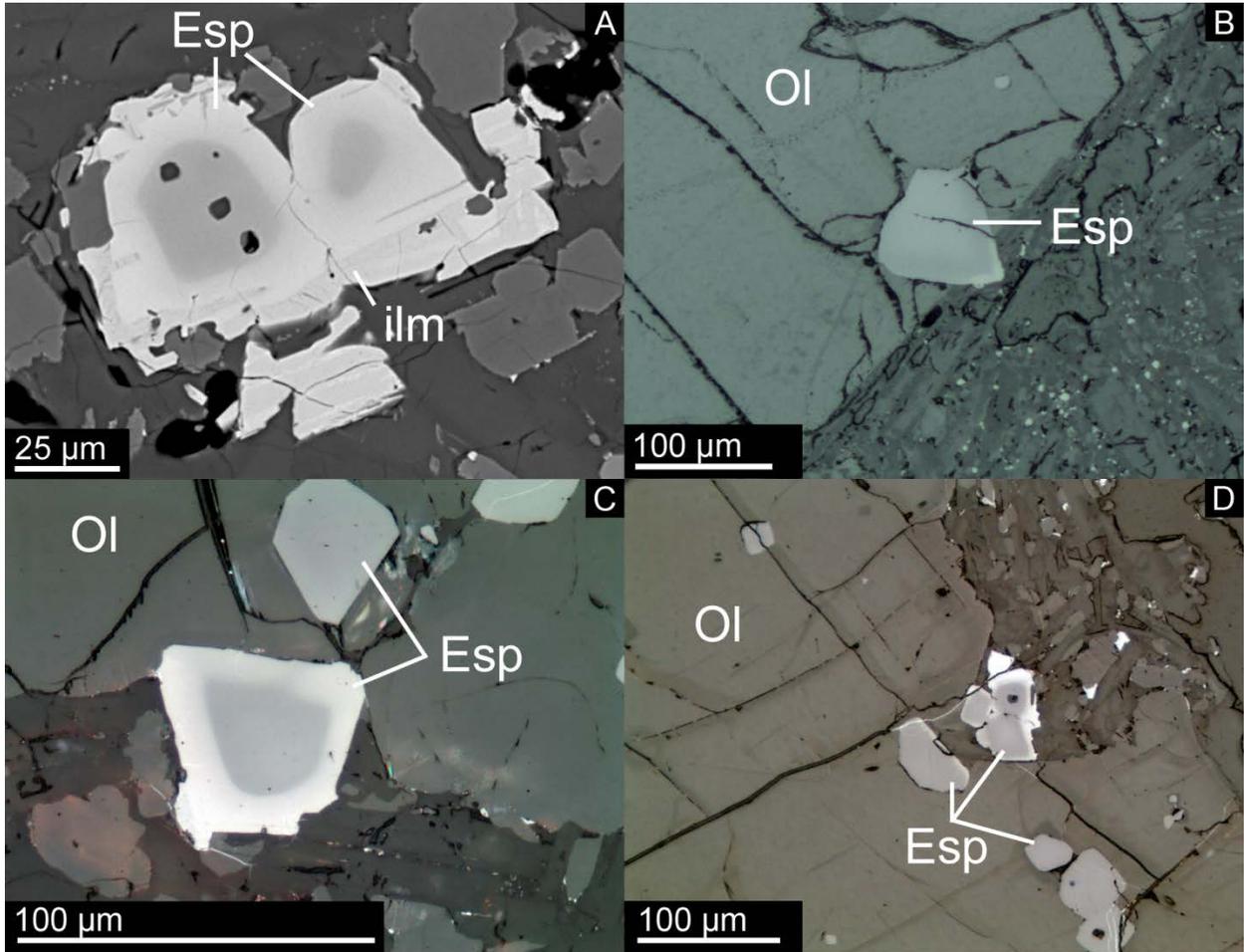


Figura 10. Cristales de espinela con zonación normal de La Barda. **A)** Fotomicrografía de electrones retrodispersados utilizando SEM donde se observan juntos dos cristales con un núcleo de hercinita de color gris y un borde de titanomagnetita de color blanco. En un tono intermedio se observa exsolución de ilmenita. **B), C) y D)** Fotomicrografías ópticas bajo luz reflejada donde se observan cristales con zonación normal, con núcleos de hercinita y bordes de titanomagnetita. En particular se puede apreciar como el borde de titanomagnetita aparece asociado a la exposición de los cristales a la matriz.

Un tercer grupo de cristales, particular a las lavas de La Barda, se presenta con inclusiones vítreas en sus centros (de 1 a 5 μm de diámetro) y una zonación diferente a la de tipo normal definida anteriormente y que es la que domina en los cristales del grupo de la espinela de los centros eruptivos estudiados en este trabajo. Los cristales de este grupo, de igual tamaño, forma y ubicación a aquellas del segundo grupo, presentan un ligero gradiente de color desde núcleo gris claro hasta un borde gris oscuro similar a los cristales del primer grupo. El núcleo gris claro de estos cristales tiene una forma subhedral con bordes planos y esquinas redondeadas, mientras que los bordes más oscuros parecen haber crecido a partir de estas superficies planas. Superpuesto a esta zonación los cristales tienen un borde de titanomagnetita en aquellos bordes expuestos a la matriz de la roca. La mayoría de los cristales donde se observa esta zonación presentan una inclusión vítrea en su centro (Figura 11).

Los núcleos claros en los cristales del tercer grupo analizados (Figura 11A y Figura 16) corresponden a magnesiocromitas, con $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al}) = 0,50 - 0,63$; $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}) = 0,54 - 0,58$ y $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Cr}+\text{Al}) = 0,13 - 0,15$.

Los bordes más oscuros corresponden a la composición de espinelas s.s., similar a aquella de las espinelas incluidas en fenocristales, con $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al}) = 0,35 - 0,48$; $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}) = 0,48 - 0,62$ y $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Cr}+\text{Al}) = 0,15 - 0,21$.

Gracias a los perfiles composicionales (Figura 16) puede observarse que la zonación de este tipo corresponde exclusivamente a un intercambio entre aluminio y cromo en la estructura del cristal. Esto también queda claro en el gráfico $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$ vs. $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})$ (Figura 13), donde el campo que ocupan estas espinelas corresponde a una línea casi vertical. Debido a esto la zonación observada en este caso será denominada **Zonación de Cr-Al**.

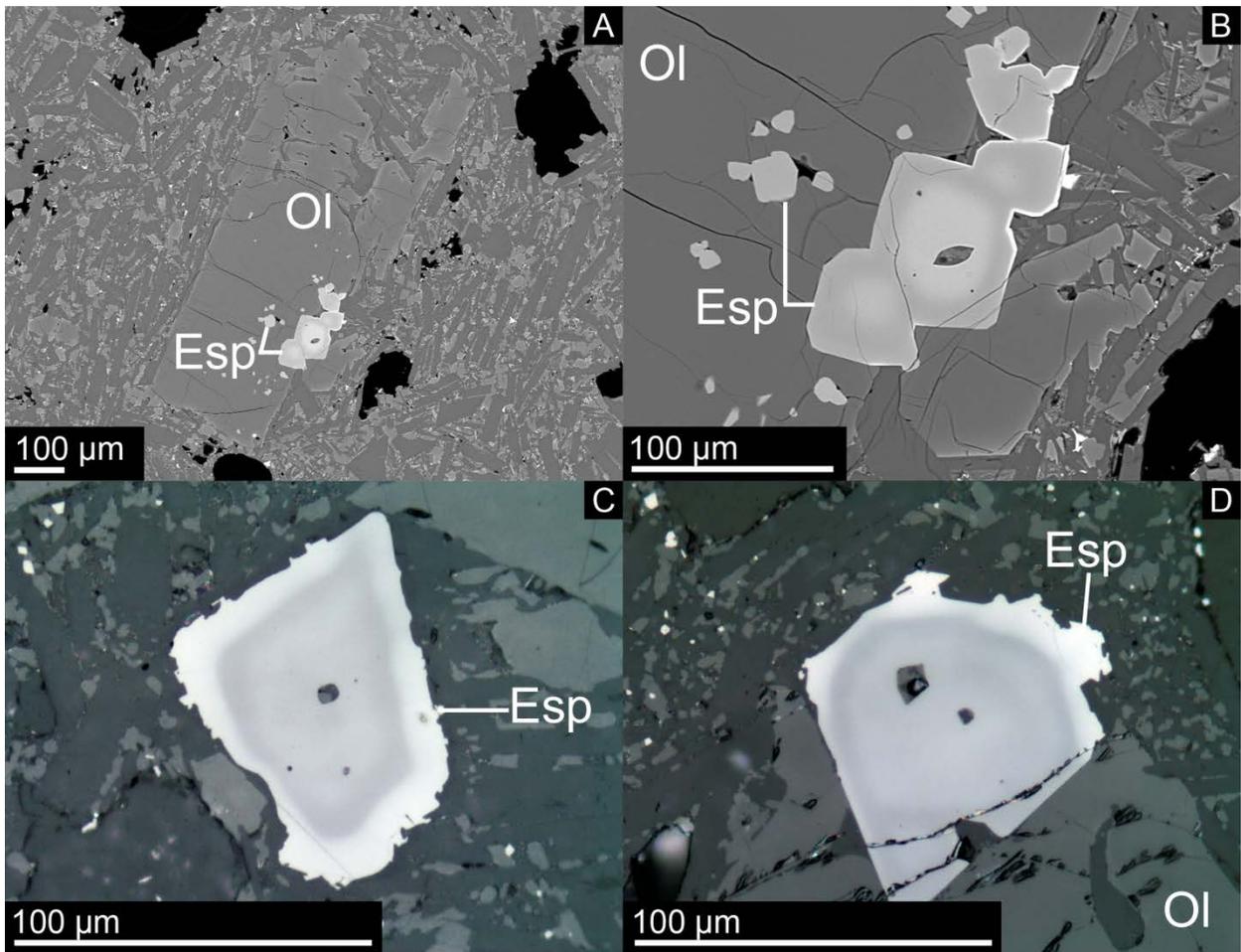


Figura 11. Espinelas con zonación de Cr-Al en La Barda. **A) y B)** Fotomicrografías de electrones retrodispersados utilizando SEM donde se aprecian cristales de espinela en el borde de un fenocristal. Aquellos en el centro de la fotografía B contienen un núcleo más claro (magnesiochromita, más rico en cromo) y un exterior más oscuro (espinela s.s., más rico en aluminio), además de un fino borde de titanomagnetita en contacto con la matriz. **C) y D)** Fotomicrografía óptica bajo luz reflejada donde se aprecian cristales de espinela con un núcleo de magnesiochromita más inclusiones vítreas en su centro, rodeado por una zona de espinela s.s. y finalmente rodeado por un borde de titanomagnetita.

Finalmente, un cuarto grupo está conformado por abundantes cristales de titanomagnetita de muy pequeño tamaño (menor a 20 µm), de forma subhedral con bordes rectos repartidos uniformemente en la matriz de las rocas, formados durante la última etapa de cristalización en superficie. (Figura 12).

La coloración blanca de la titanomagnetita es característica y permite postular que tanto los cristales diseminados por la matriz como los bordes de blancos de los cristales con zonación normal tienen una misma composición. Se encontró en forma muy escasa en dichos bordes de titanomagnetita la ocurrencia de exsolución de ilmenita (Figura 10A y Figura 15), pero en cambio esta no fue observada en los microlitos de titanomagnetita, posiblemente por su pequeño tamaño.

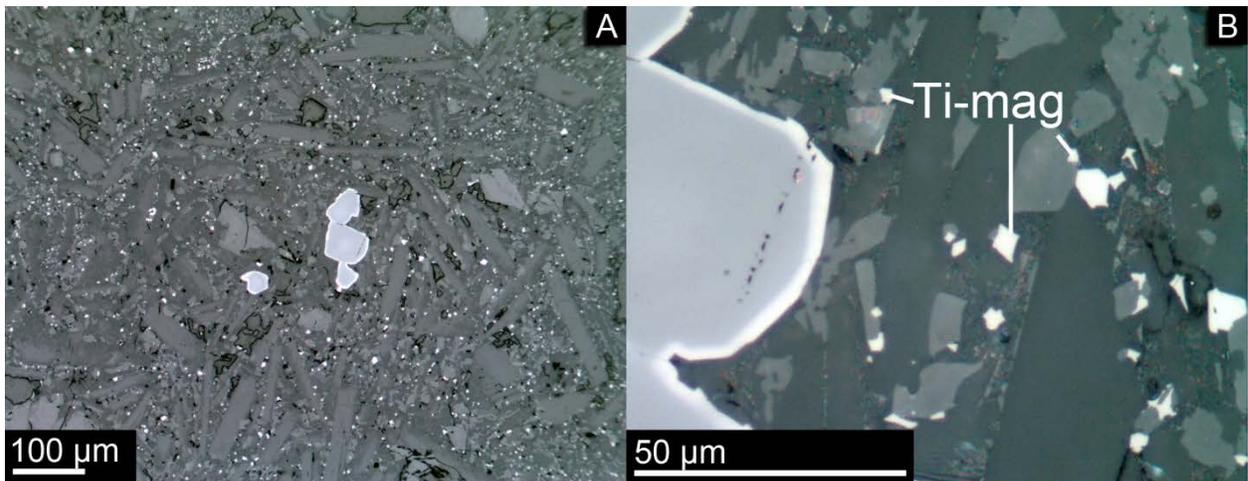


Figura 12. Titanomagnetitas de La Barda. **A)** Fotomicrografía óptica bajo luz reflejada donde se aprecia la distribución de los cristales de titanomagnetita (cristales blancos) en la matriz. **B)** Detalle de A, donde se observa la forma principalmente subhedral que tienen las titanomagnetitas de la matriz.

Un resumen de la composición de las espinelas analizadas en La Barda se presenta en las Figura 13 y Figura 14. Se observa como en el caso de la zonación de Cr-Al, esta se trata exclusivamente de un intercambio de Cr por Al y como el borde de los cristales con este tipo de zonación tienen similar composición que las espinelas incluidas en fenocristales. Por otra parte las espinelas con zonación normal presentan un #Mg menor y una tendencia de núcleo a borde en la cual el #Cr aumenta para luego disminuir mientras aumenta continuamente el #Fe³⁺. Esta tendencia se observa también en los perfiles composicionales de la Figura 15, donde desde el núcleo hacia el borde, la concentración de Cr₂O₃ disminuye primero que la concentración de Al₂O₃, junto a un continuo aumento de la concentración de Fe₂O₃.

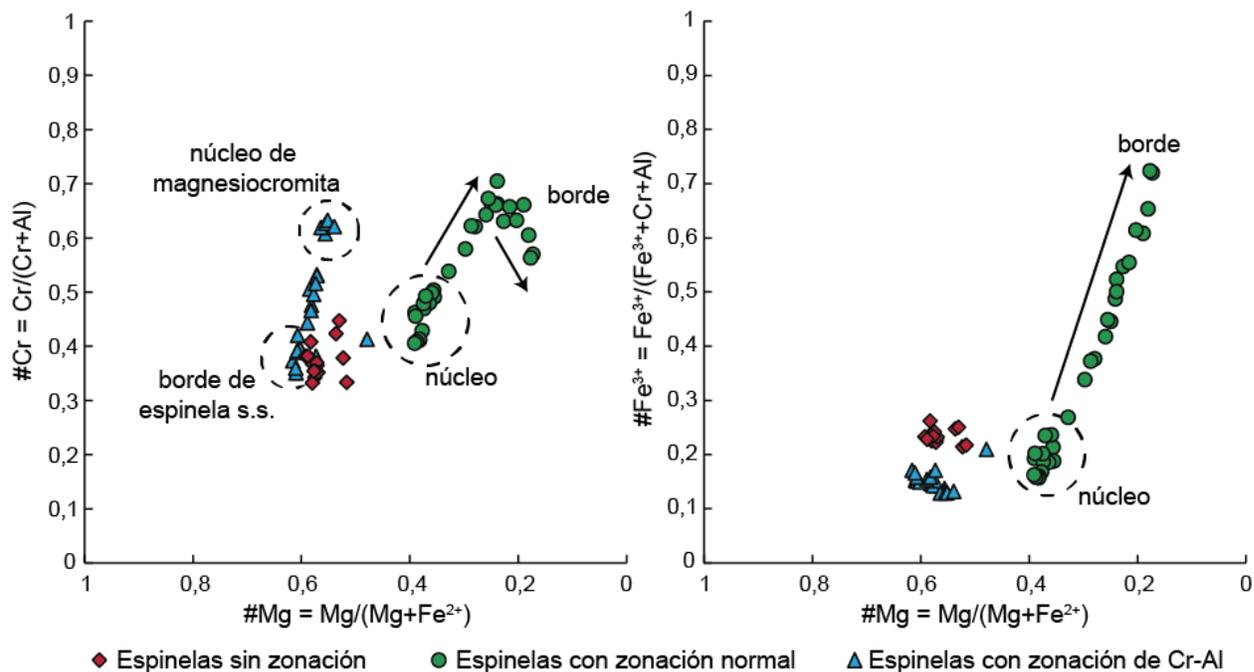


Figura 13. Gráficos de la composición de las espinelas analizadas de La Barda en términos de $\#Cr$ ($Cr/Cr+Al$), $\#Fe^{3+}$ ($Fe^{3+}/Fe^{3+}+Cr+Al$) y $\#Mg$ ($Mg/Mg+Fe^{2+}$).

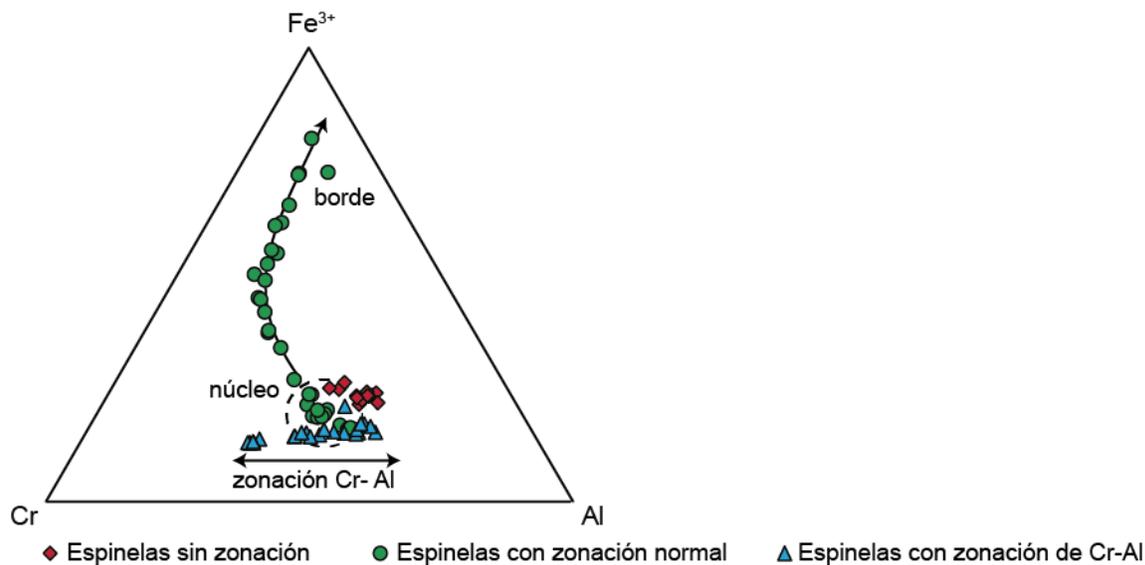


Figura 14. Gráfico ternario de la composición de las espinelas analizadas de La Barda en términos de su contenido de Cr, Al y Fe^{3+} .

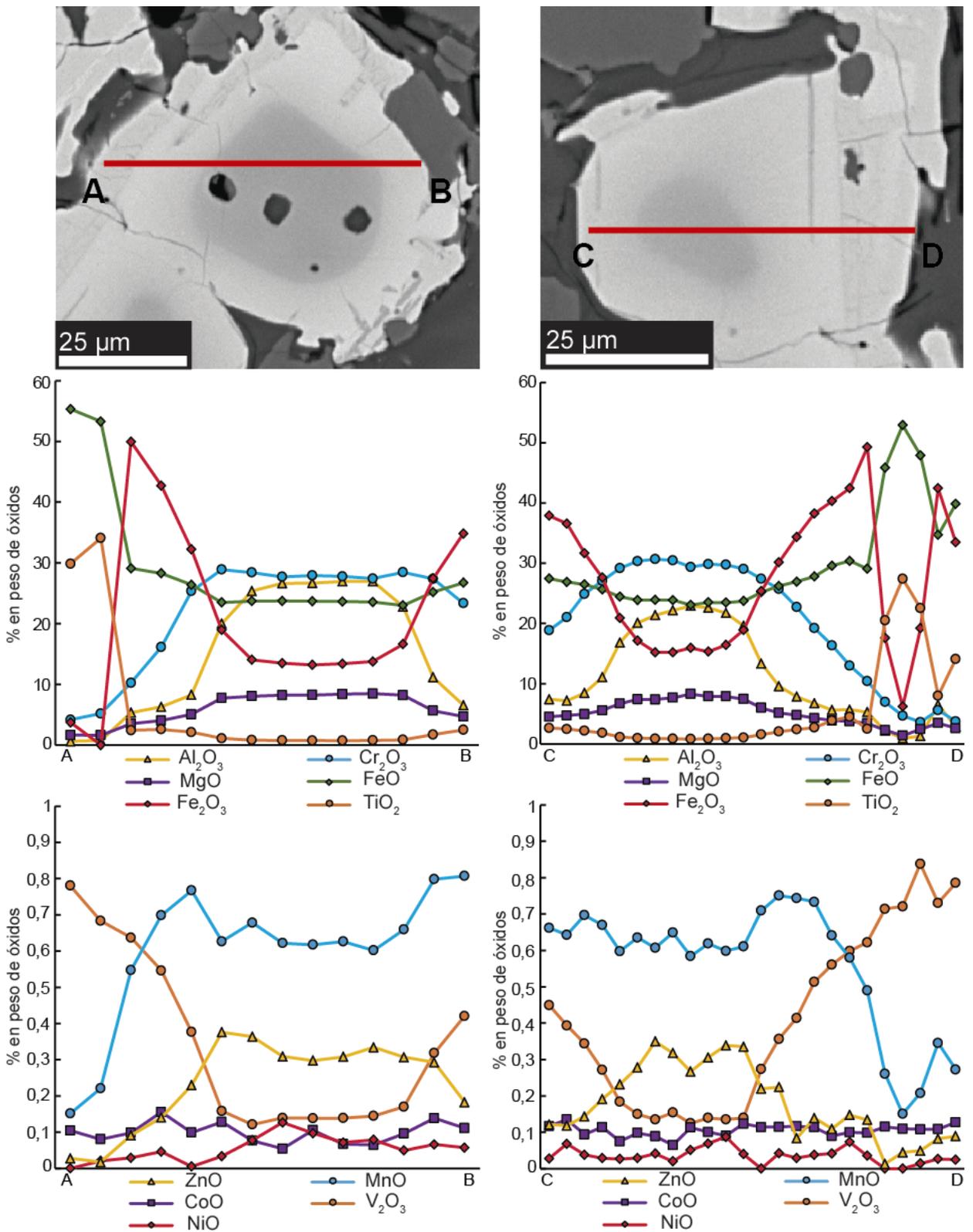


Figura 15. Perfiles composicionales de elementos mayores y menores de dos cristales de espinela con zonación normal y exsolución de ilmenita en sus bordes. Se aprecian en las fotomicrografías los núcleos de hercinita (color gris), el borde de titanomagnetita (color blanco) y la ilmenita (color gris claro).

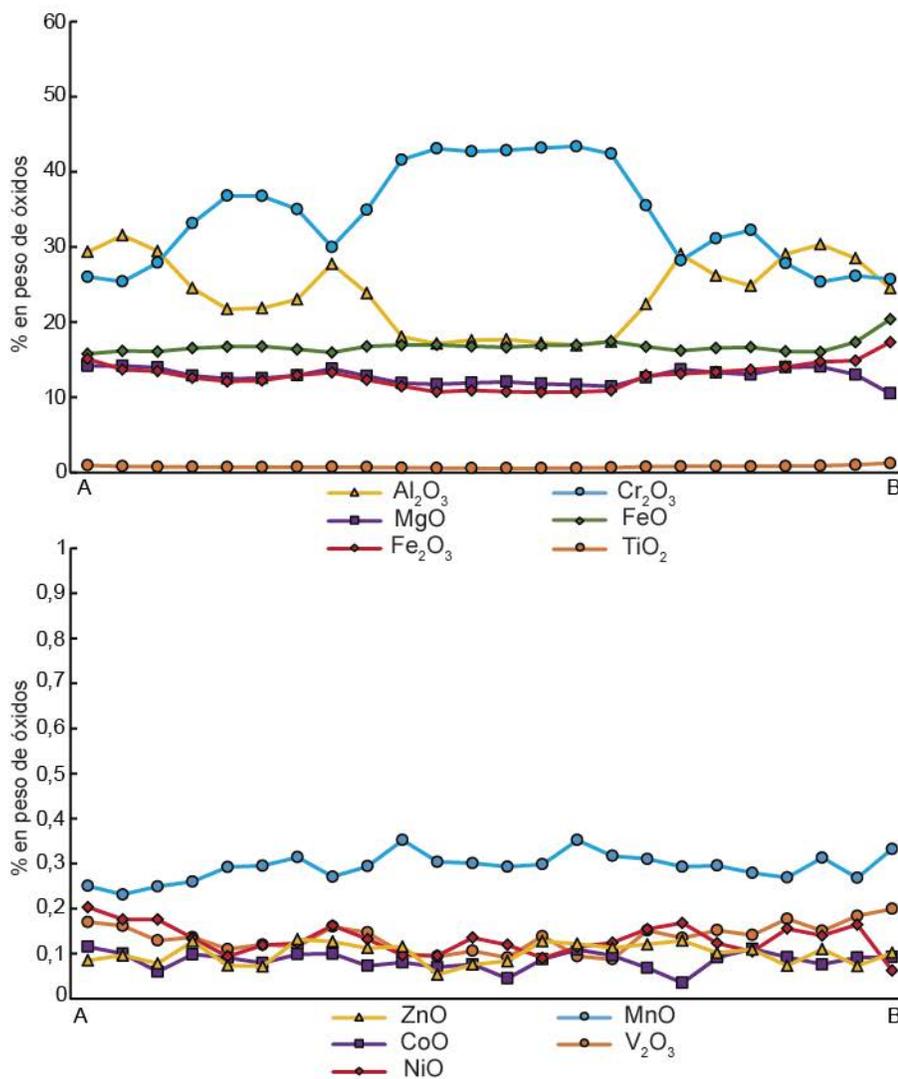
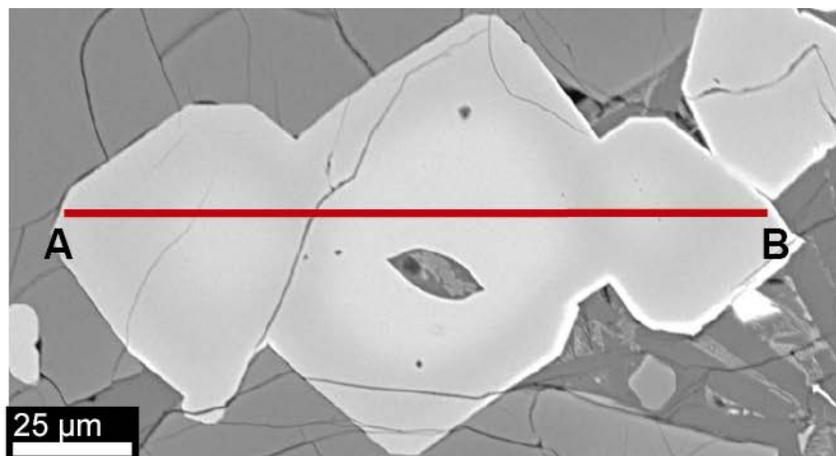


Figura 16. Perfil composicional de elementos mayores y menores de un grupo de tres cristales de espinela con zonación de Cr-Al. Se ve como esta zonación sólo involucra estos dos elementos (Cr y Al), no existiendo variación en la concentración de ninguno de los otros elementos analizados.

3.2.2 Caburgua

El primer grupo de espinelas encontradas en las lavas de Caburgua corresponden espinelas incluidas en fenocristales de olivino o clinopiroxeno conteniendo estos hasta ~20 inclusiones de espinela. Las espinelas tienen un tamaño de entre 5 a 120 μm , una forma circular a ovalada y no presentan zonaciones, teniendo un color gris bajo luz reflejada en el microscopio óptico. Algunas espinelas de este tipo se presentan como cadenas de cristales del mismo tamaño, fusionados parcialmente (Figura 17).

Las espinelas incluidas en fenocristales analizadas, 3 cristales al interior de un único fenocristal de olivino (Figura 17B), muestran, a diferencia de lo observado en el caso de La Barda, una mayor variación en su composición, con $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al}) = 0,46 - 0,51$; $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}) = 0,33 - 0,57$ y $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Cr}+\text{Al}) = 0,21 - 0,52$, valores resumidos en la Figura 20, y con los cuales su composición está entre espinela s.s. y hercinita.

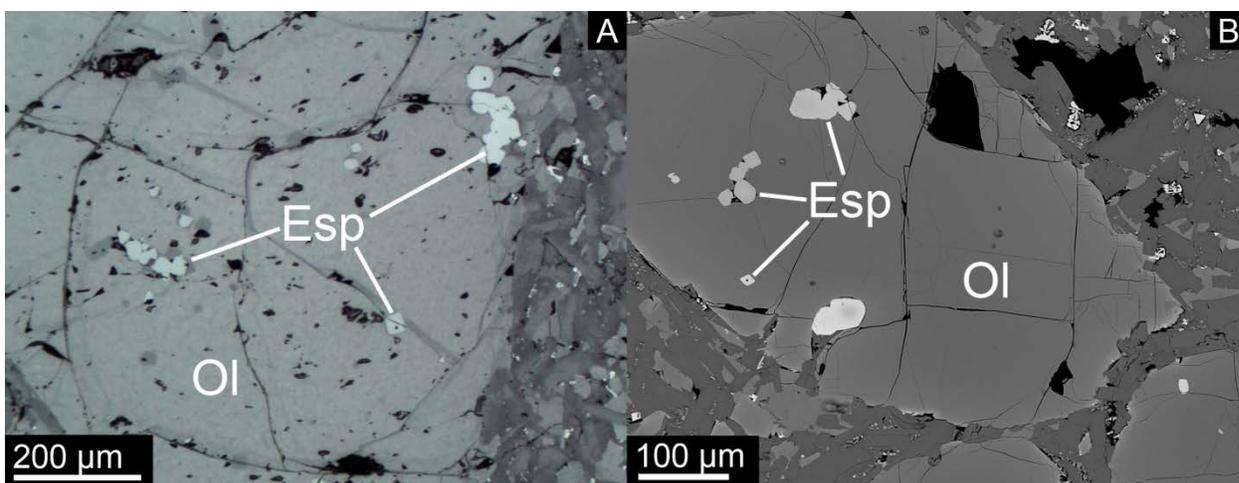


Figura 17. Espinelas sin zonación de Caburgua. **A)** Fotomicrografía óptica bajo luz reflejada de un fenocristal de olivino con inclusiones de espinela sin zonación del mismo tamaño formando cadenas. **B)** Fotomicrografía de electrones retrodispersados utilizando SEM donde se observan espinelas sin zonación al interior de un fenocristal.

En los bordes de los fenocristales o en la matriz se encuentran también espinelas con zonación normal, con un tamaño de hasta 150 μm y compuestas por un núcleo gris redondeado, rodeado por un borde blanco de titanomagnetita que en este caso constituye un volumen relativo mayor del cristal, ocupando esta más de la mitad del diámetro de los cristales zonados observados bajo el microscopio. La zonación se presenta tanto en los bordes expuestos a la matriz de cristales de espinela ubicados en los bordes de un fenocristal como en cristales de espinela dentro de la matriz, en cuyo caso la zonación es radial.

Las espinelas con zonación normal en Caburgua presentan núcleos de composición de hercinita con $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al}) = 0,32 - 0,46$; $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}) = 0,41 - 0,49$ y $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Cr}+\text{Al}) = 0,19 - 0,27$.

Los bordes de titanomagnetita tienen una composición de $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al}) = 0,40 - 0,71$; $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}) = 0,08 - 0,41$ y $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Cr}+\text{Al}) = 0,32 - 0,90$. Cabe destacar que como se aprecia en la Figura 22, la zonación puede presentarse de forma gradual, siendo algo arbitraria la frontera entre hercinita y titanomagnetita.

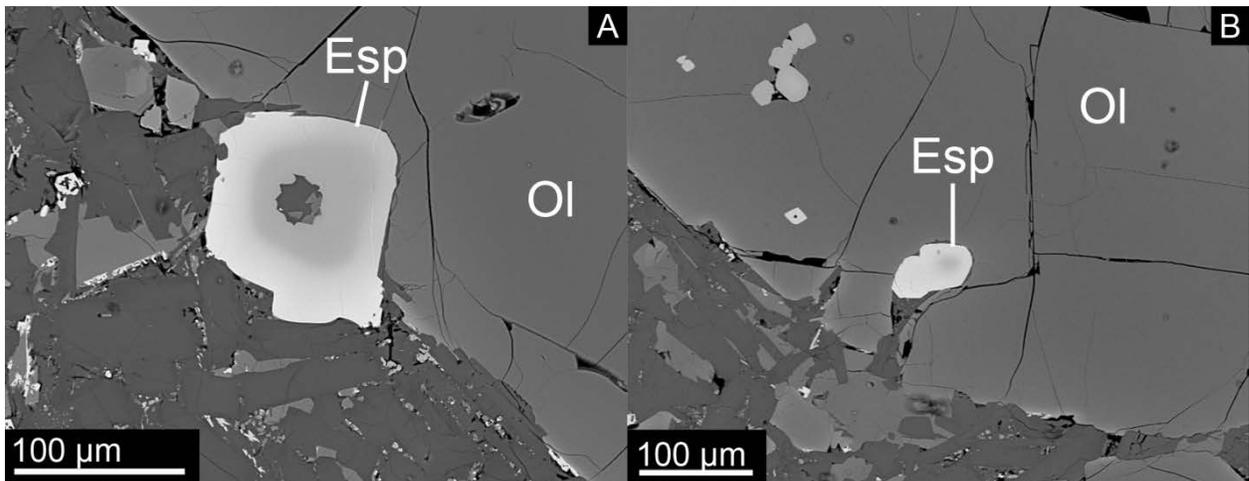


Figura 18. Espinelas con zonación normal de Caburgua. **A)** y **B)** Fotomicrográficas de electrones retrodispersados utilizando SEM donde se aprecian cristales de espinela con zonación normal, parcialmente incluidos en un fenocristal, y como dicha zonación es mucho más fuerte en dirección a la matriz de la roca, desde un núcleo de hercinita de color gris hacia un borde blanco de titanomagnetita.

Formando parte de la matriz se encuentran abundantes cristales de titanomagnetita, con rasgos esqueléticos, alargados o subhedrales, de 1 hasta 50 µm de largo.

Debido a su pequeño tamaño, fue muy difícil realizar un análisis de la composición química de los microlitos de titanomagnetita. Sólo existen dos análisis con resultados confiables en Caburgua, y estos arrojan una composición de $Cr/(Cr+Al) = 0,01$; $Mg/(Mg+Fe^{2+}) = 0,07$, $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Cr+Al) = 0,93$ y $TiO_2 = 16,52 - 18,74\%$ en peso. Estos valores indican que su composición se ubica completamente en el campo de magnetita-ulvoespinela, sin componentes ricos en Cr, Al o Mg.

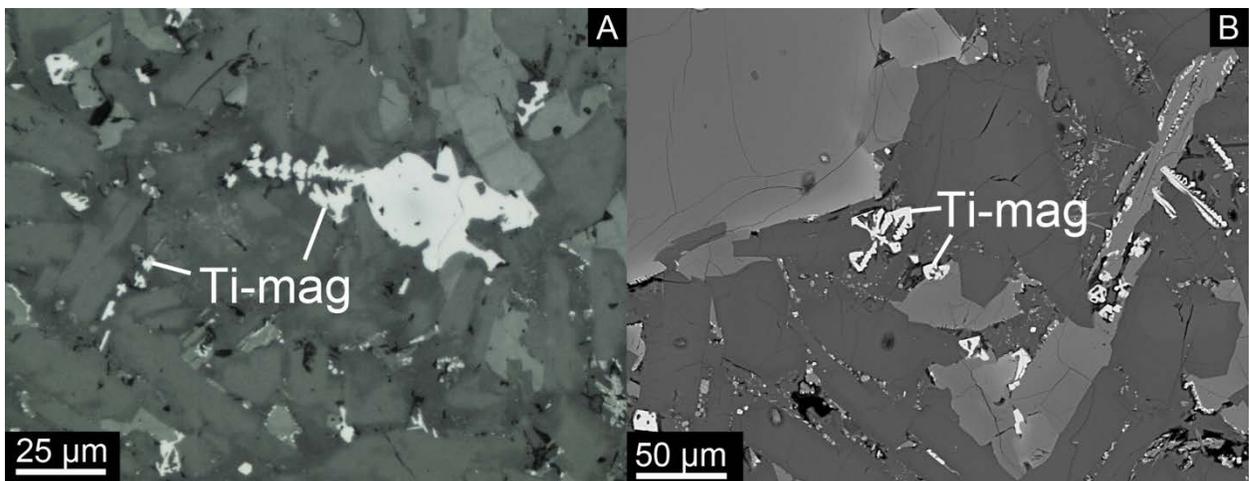


Figura 19. Titanomagnetitas de Caburgua. **A)** Fotomicrografía óptica bajo luz reflejada de la matriz de un basalto de Caburgua, donde se aprecian los pequeños cristales de titanomagnetita de forma esquelética. **B)** Fotomicrografía de electrones retrodispersados utilizando SEM donde también se aprecia la forma esquelética de los cristales de titanomagnetita encontrados en la matriz.

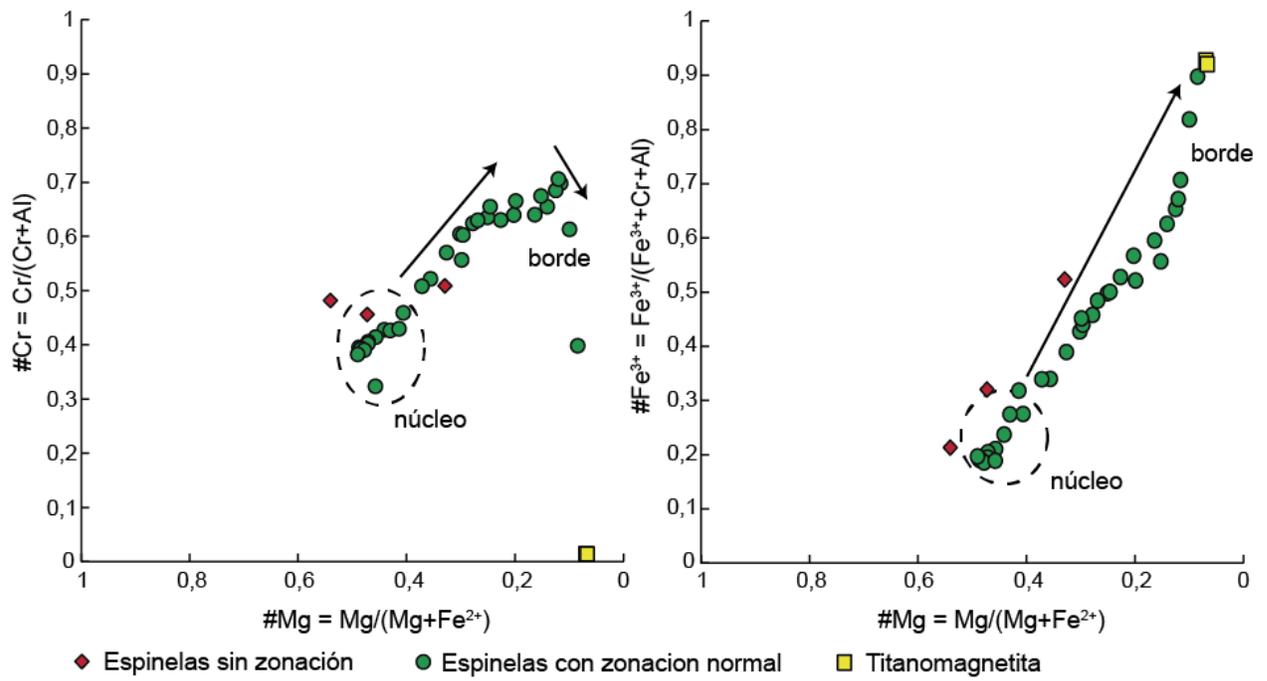


Figura 20. Gráficos de la composición de las espinelas analizadas de Caburgua en términos de $\#Cr$ ($Cr/Cr+Al$) $\#Fe^{3+}$ ($Fe^{3+}/Fe^{3++Cr+Al}$) y $\#Mg$ ($Mg/Mg+Fe^{2+}$)

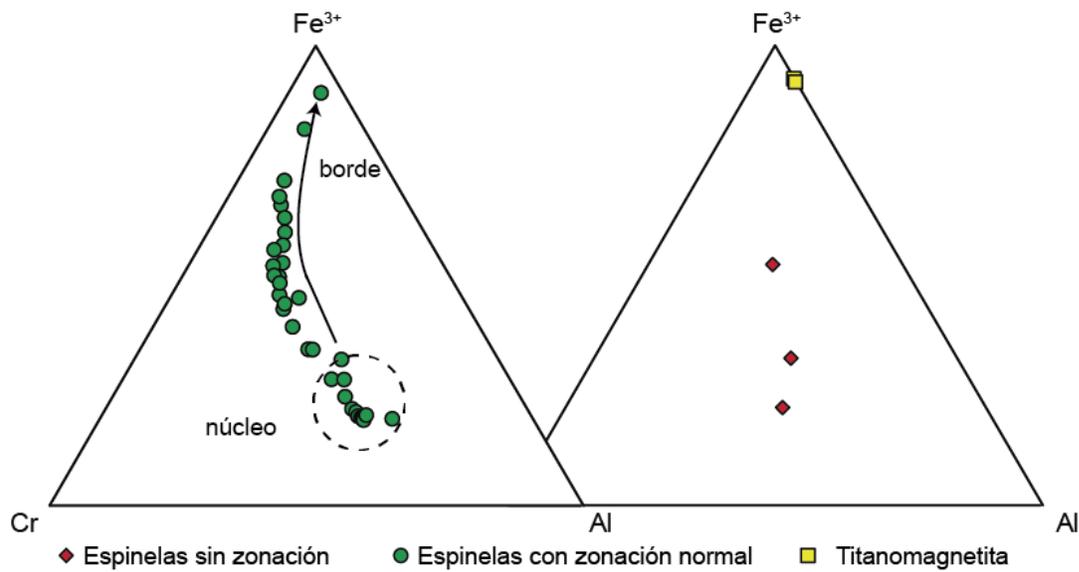


Figura 21. Gráfico ternario de la composición de las espinelas analizadas de Caburgua en términos de su contenido de Cr , Al y Fe^{3+} .

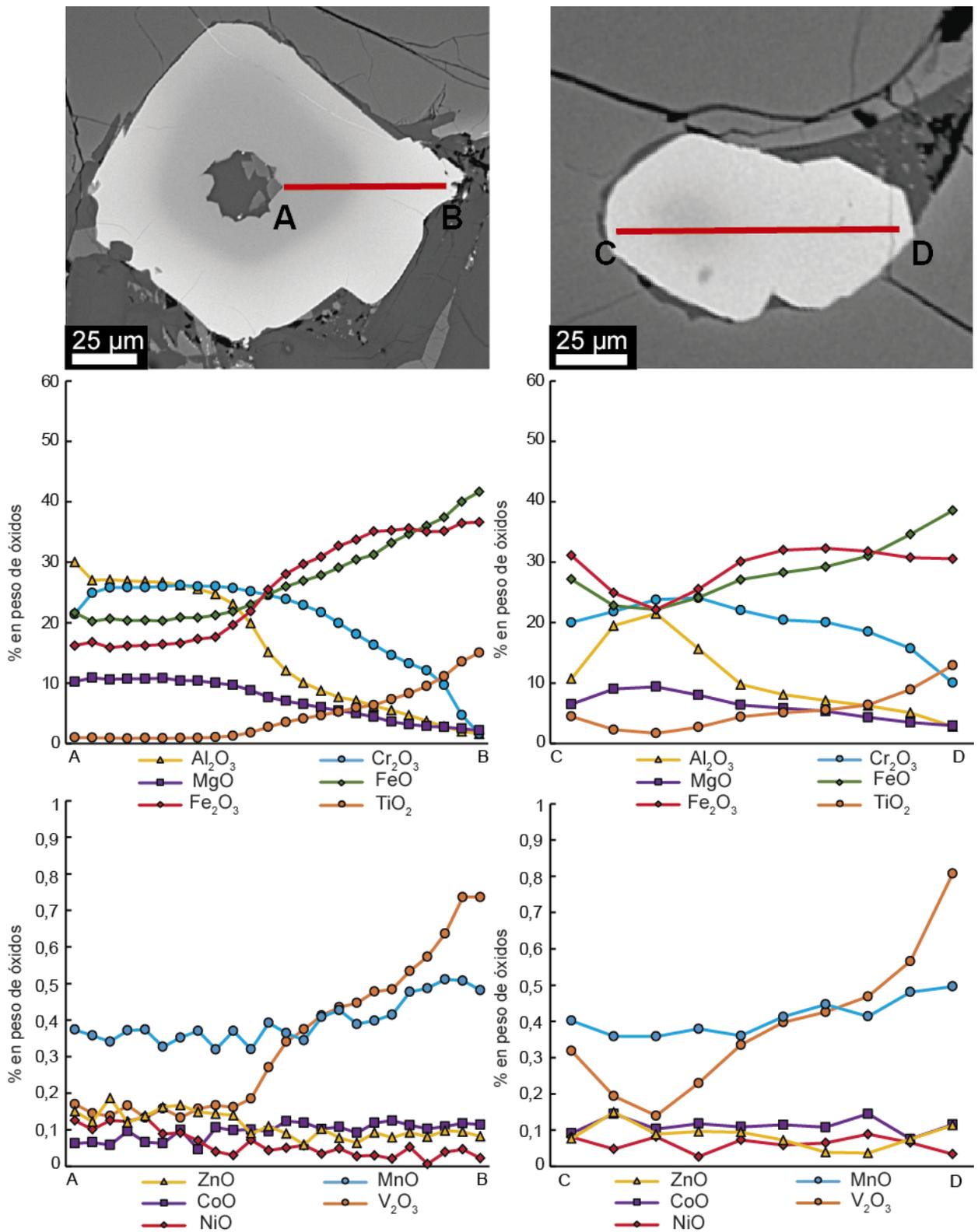


Figura 22. Perfiles composicionales de elementos mayores y menores de dos cristales de espinela con zonación normal de Caburga. Se aprecia en las fotomicrografías los núcleos de hercinita (color gris) y los bordes de titanomagnetita.

3.2.3 Huelemolle

En las lavas de Huelemolle encontramos que, junto con la escasa abundancia de fenocristales de olivino y clinopiroxeno, las espinelas primitivas (es decir, aquellas ricas en Cr, Al y Mg) están casi totalmente ausentes, tanto al interior de los fenocristales como en la matriz. Aquellos escasos cristales de este tipo encontrados en la matriz presentan zonación normal, con centros grises y bordes blancos de titanomagnetita ocupando estos últimos más de dos tercios del diámetro de los cristales que alcanzan hasta 100 μm (Figura 23A). Los núcleos tienen una forma redondeada, mientras que el exterior de titanomagnetita tiene bordes irregulares. Los cristales presentan texturas de reabsorción tanto en el borde de titanomagnetita como en el núcleo.

El análisis de un cristal con zonación normal en la matriz (Figura 23A y Figura 26) muestra que el núcleo tiene una composición de hercinita con $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al}) = 0,35 - 0,37$; $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}) = 0,34 - 0,38$ y $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Cr}+\text{Al}) = 0,16 - 0,21$.

El borde de titanomagnetita tiene una composición con $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al}) = 0,44 - 0,64$; $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}) = 0,13 - 0,20$; $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Cr}+\text{Al}) = 0,42 - 0,79$ y $\text{TiO}_2 = 5,45 - 12,44$ % en peso.

La matriz contiene abundantes cristales de titanomagnetita, con tamaños de 1 a 30 μm . En algunas de las muestras de este grupo la titanomagnetita tiene forma subhedral, mientras que en otras esta tiene forma esquelética. Junto con esto, en aquellas muestras donde la titanomagnetita es subhedral, presenta exsolución de ilmenita, que se observa como cambios discretos de coloración en los cristales a lo largo de líneas rectas (Figura 23C).

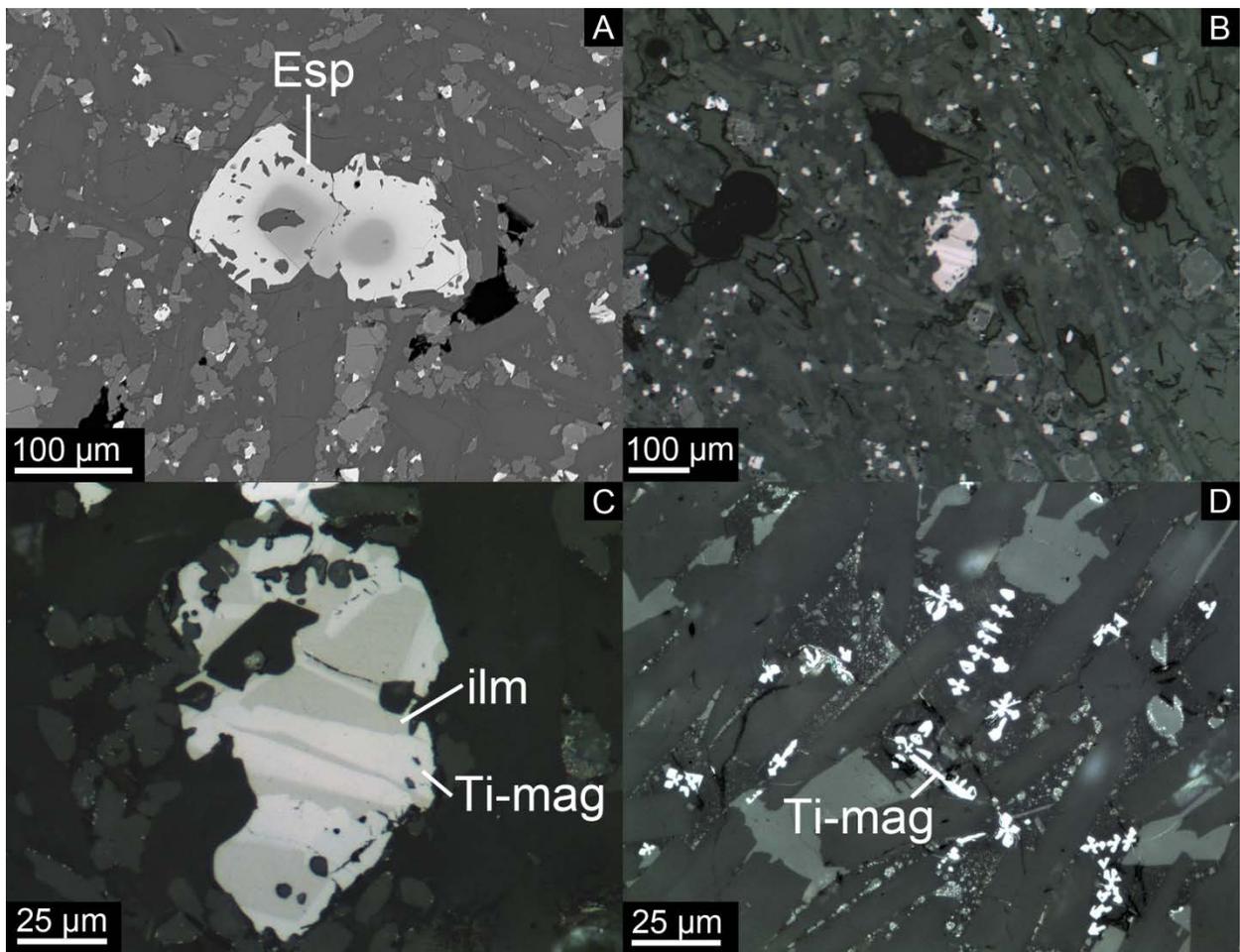


Figura 23. Espinelas de Huelemolle. **A)** Fotomicrografía de electrones retrodispersados utilizando SEM donde se observa un cristal de espinela con zonación normal en la matriz, donde tanto el núcleo de hercinita como el borde de titanomagnetita se encuentra con espacios vacíos. **B)** Fotomicrografía óptica bajo luz reflejada de la matriz de un basalto de Huelemolle, donde se aprecian cristales de titanomagnetita con forma anhedral repartidos por la matriz. **C)** Fotomicrografía óptica bajo luz reflejada del cristal de mayor tamaño al centro de B, donde se ve como éste está formado por dos minerales distintos, posiblemente titanomagnetita e ilmenita. **D)** Fotomicrografía óptica bajo luz reflejada de la matriz de un basalto de Huelemolle, donde la titanomagnetita repartida por la matriz tiene forma esquelética.

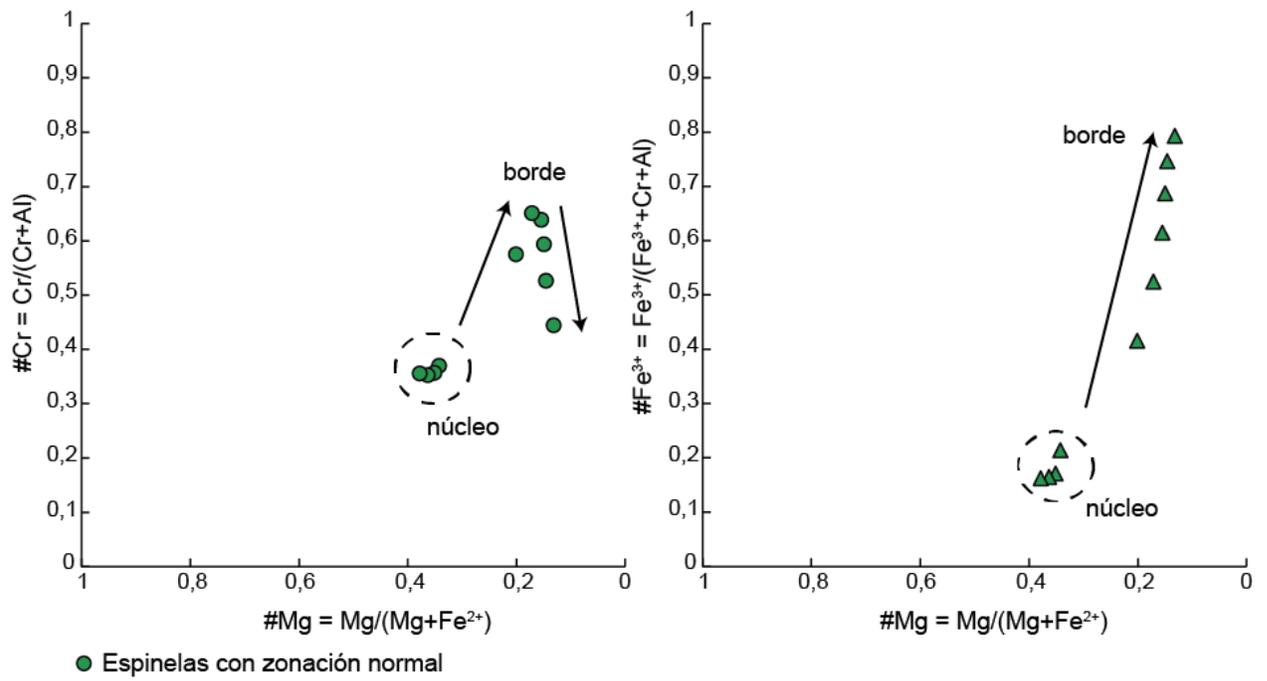


Figura 24. Gráficos de la composición de la espinela con zonación normal analizada de Huelemolle en términos de #Cr ($Cr/Cr+Al$), #Fe³⁺ ($Fe^{3+}/Fe^{3++Cr+Al}$) y #Mg ($Mg/Mg+Fe^{2+}$).

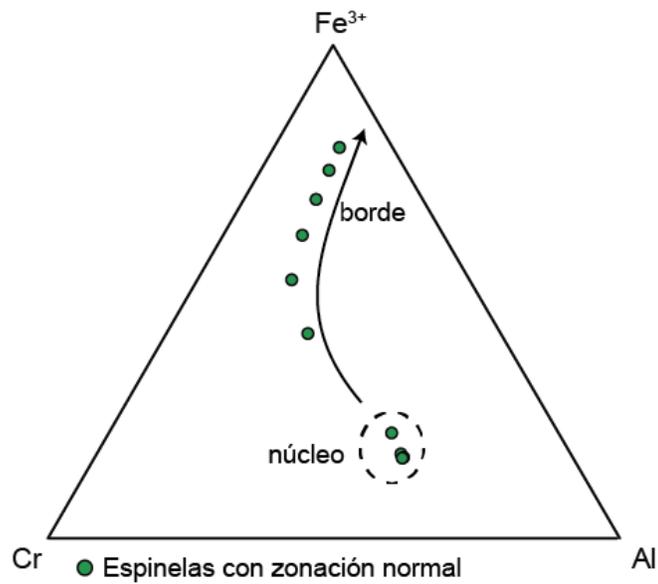


Figura 25. Gráfico ternario de la composición de la espinela con zonación normal analizada de Huelemolle en términos de su contenido de Cr, Al y Fe³⁺.

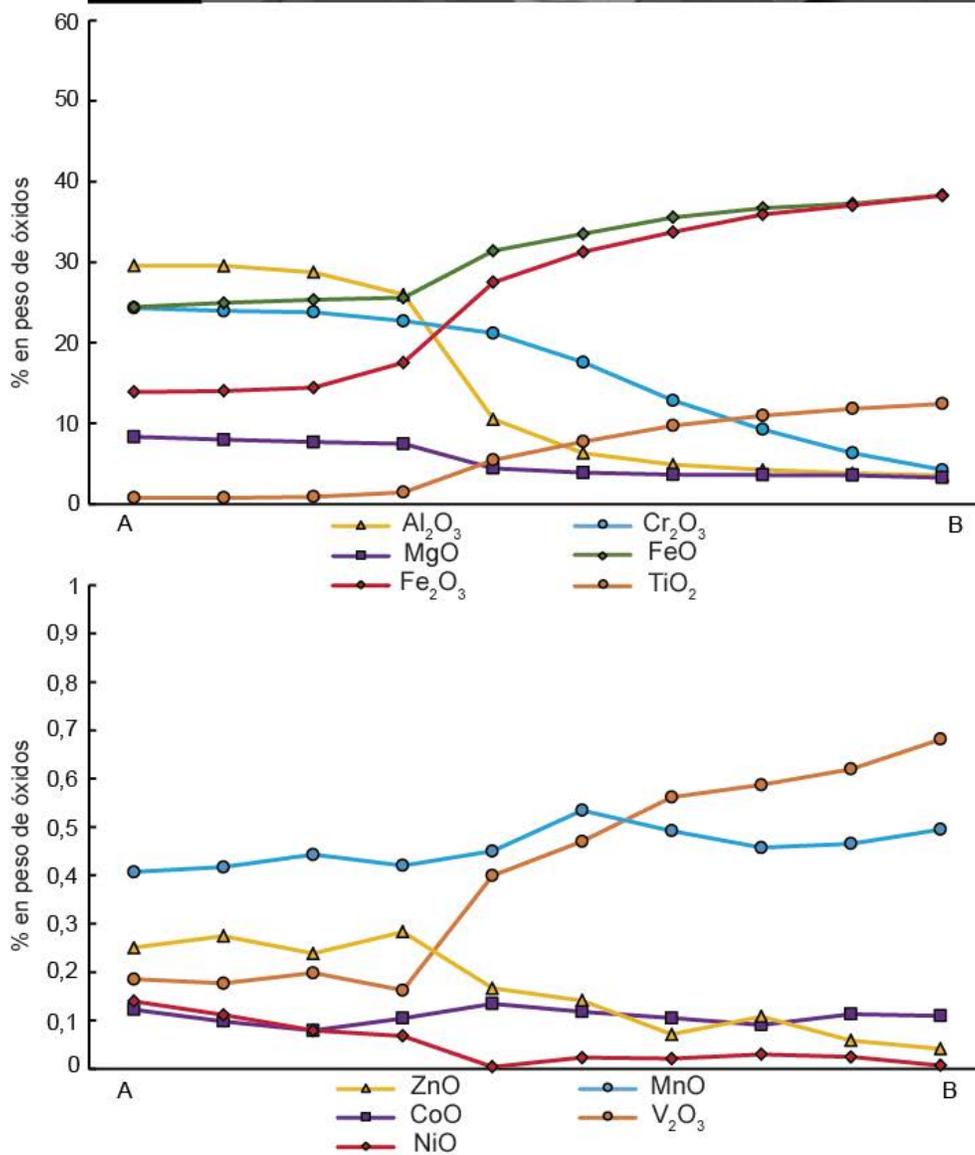
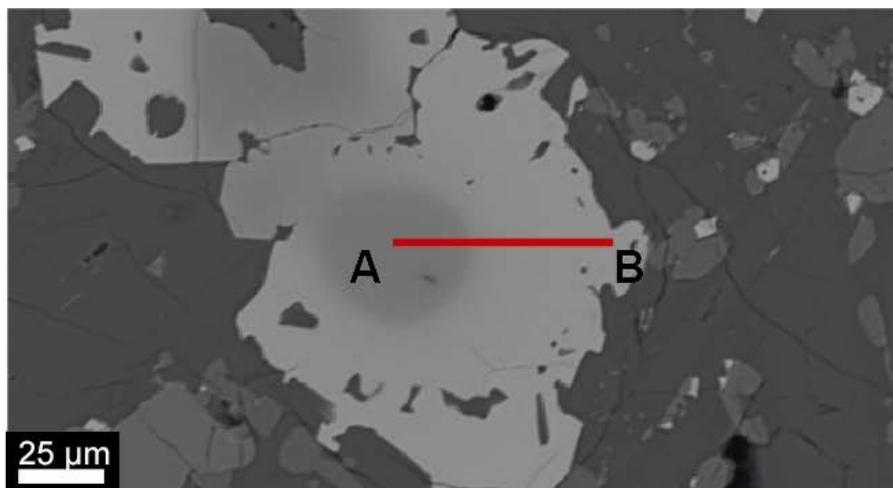


Figura 26. Perfil composicional de elementos mayores y menores del cristal de espinela con zonación normal de Huelemolle. Se aprecia en las fotomicrografías los núcleos de hercinita (color gris) y los bordes de titanomagnetita.

3.2.4 Cordillera Cañi

En las lavas de Cordillera Cañi encontramos espinelas sin zonación incluidas en fenocristales de olivino y clinopiroxeno. Estas tienen una forma subhedral a redondeada y un tamaño entre 5 a 20 μm , encontrándose en ocasiones formando cadenas de hasta 10 cristales de tamaños similares (Figura 27).

Las espinelas incluidas en fenocristales de olivino tienen una composición de espinela s.s. con $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al}) = 0,32 - 0,33$, $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}) = 0,59 - 0,62$ y $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Cr}+\text{Al}) = 0,15 - 0,17$. En la Figura 30A-B puede observarse como la composición de todos los cristales que forman parte de la cadena es la misma, lo que indica que se cristalizaron bajo iguales condiciones y por lo tanto en un mismo momento.

En aquellos casos donde los cristales de espinela se encuentran insertos en la matriz o en el borde de un fenocristal, estos presentan una zonación desde un núcleo gris hacia un borde blanco de titanomagnetita en dirección a la matriz. Estos tienen el mismo tamaño que aquellos incluidos en fenocristales y la forma de su borde de titanomagnetita es irregular. A diferencia de los cristales con zonación descritos en otros centros eruptivos en este trabajo, la zonación en este caso es en su mayoría menos intensa y con fronteras discretas entre núcleo y borde, en otras palabras, aparece creciendo hacia afuera a partir del núcleo y no formar una zonación gradual.

En la matriz también se encuentran diseminados cristales de titanomagnetita de formas subhedral a irregular, con un tamaño de entre 1 a 10 μm (Figura 27C).

El análisis de un cristal de titanomagnetita en el borde de un fenocristal y que parece haber formado parte (parcialmente) de la cadena de cristales de espinela adyacente antes de sufrir un cambio en su composición (Figura 27B y Figura 30C-D) muestra una composición de $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al}) = 0,39 - 0,62$; $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}) = 0,12 - 0,20$; $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Cr}+\text{Al}) = 0,53 - 0,75$ y $\text{TiO}_2 = 8,45 - 12,61\%$ en peso.

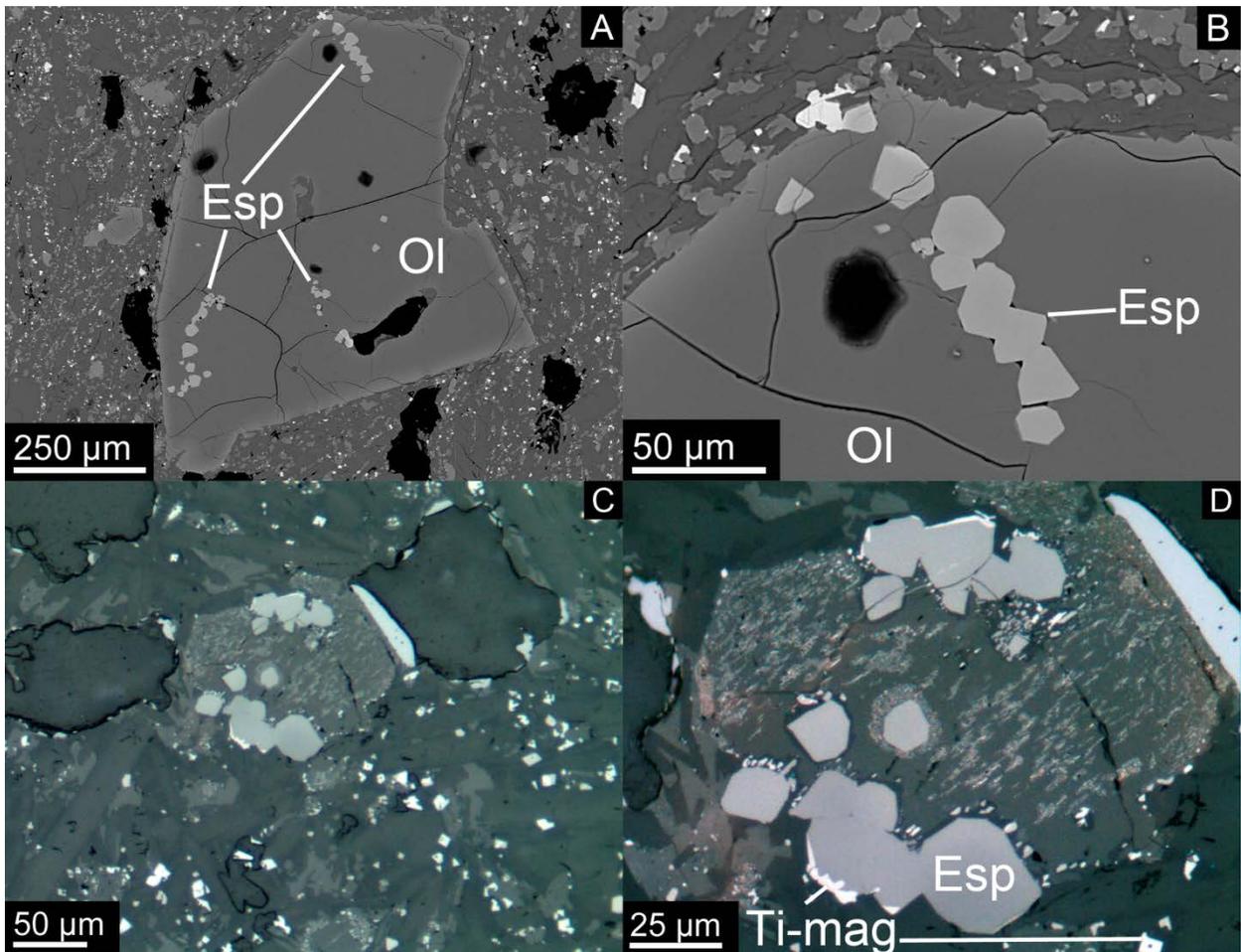


Figura 27. Espinelas de Cordillera Cañi. **A)** Fotomicrografía de electrones retrodispersados utilizando SEM, donde se observan inclusiones de espinela s.s. en un fenocristal de olivino, rodeado por una matriz con cristales de titanomagnetita diseminada. **B)** Fotomicrografía de electrones retrodispersados utilizando SEM. Detalle de la hilera de inclusiones de espinela de la parte superior de A. Se aprecia como los cristales de la cadena tienen un tamaño similar y como la transición entre espinela s.s. y titanomagnetita del cristal superior es abrupta. **C)** y **D)** Fotomicrografías ópticas bajo luz reflejada con cristales de espinela s.s. en los bordes de un fenocristal y titanomagnetita diseminada en la matriz. Se aprecia la forma que adoptan los cristales de titanomagnetita. Además, se puede observar en los cristales de mayor tamaño de espinela como la zonación entre espinela s.s. y titanomagnetita tiene una frontera abrupta y no gradual.

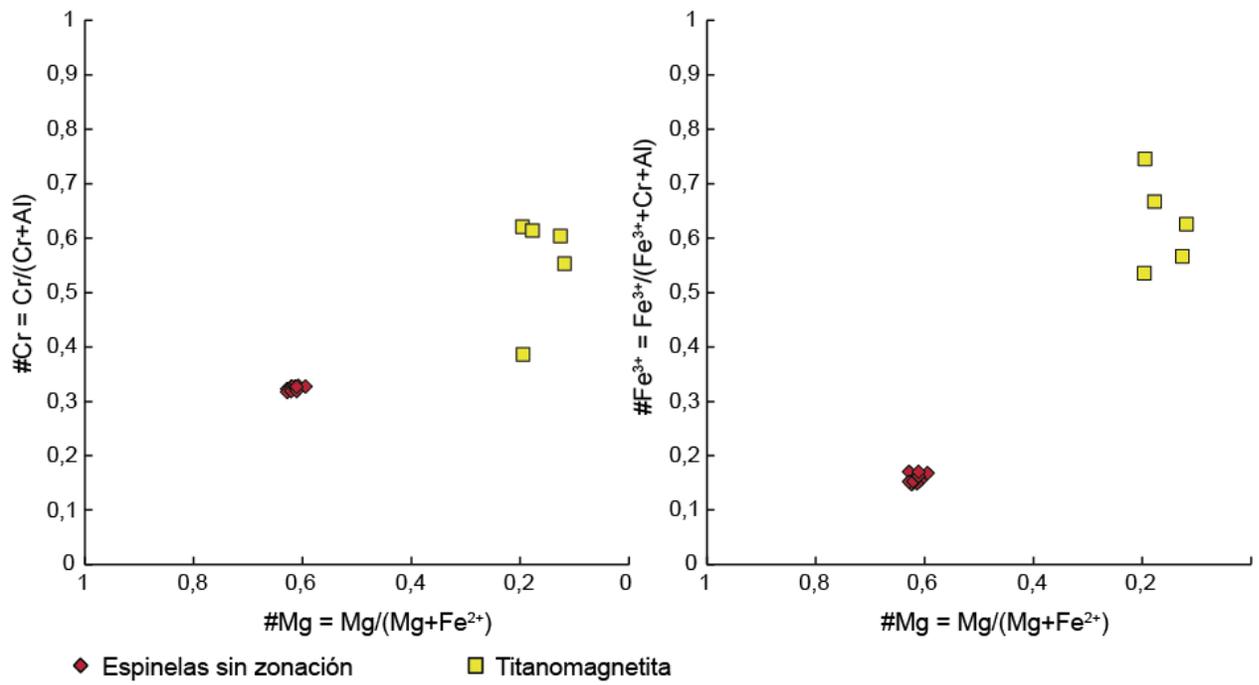


Figura 28. Gráficos de la composición de las espinelas analizadas de Cordillera Cañi en términos de $\#Cr$ ($Cr/Cr+Al$), $\#Fe^{3+}$ ($Fe^{3+}/Fe^{3+}+Cr+Al$) y $\#Mg$ ($Mg/Mg+Fe^{2+}$).

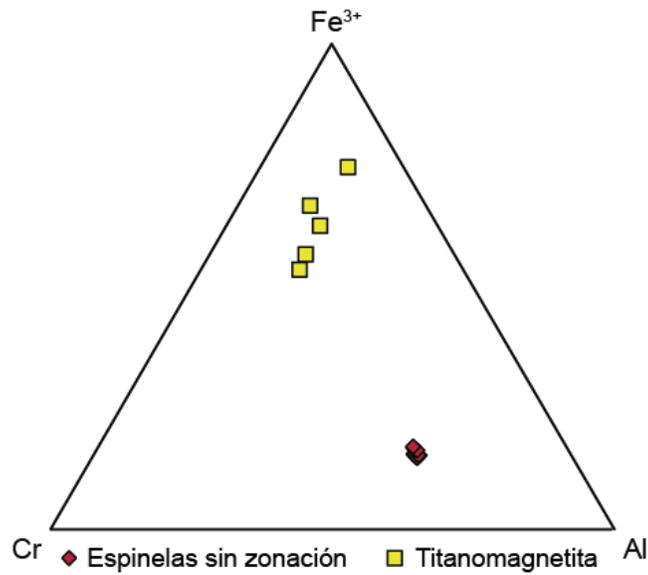


Figura 29. Gráfico ternario de la composición de las espinelas analizadas de Cordillera Cañi en términos de su contenido de Cr, Al y Fe³⁺.

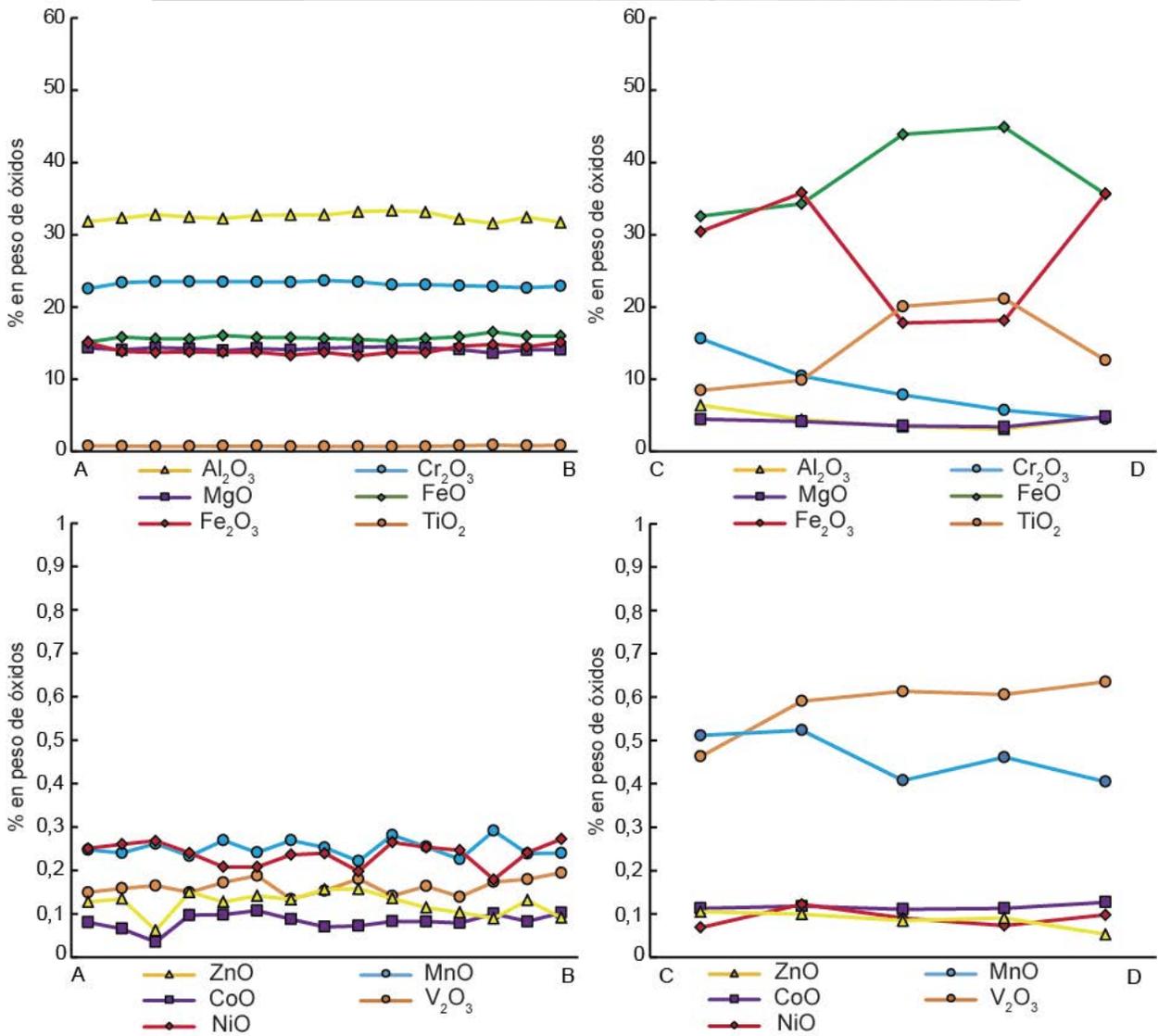
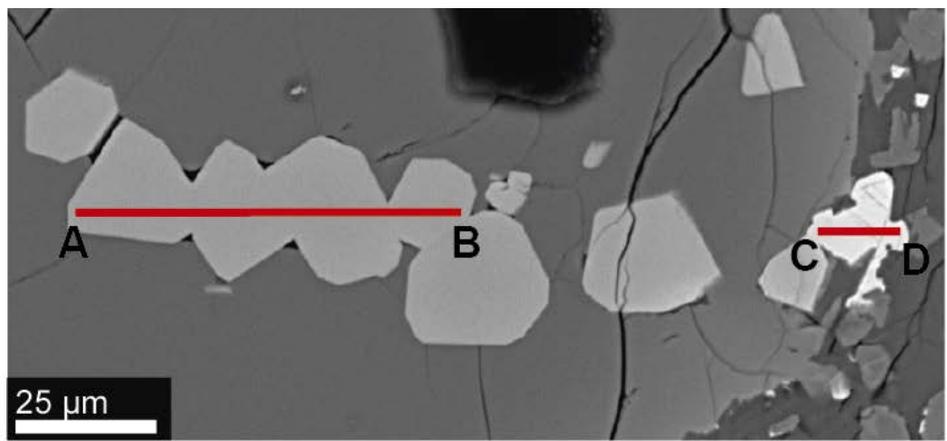


Figura 30. Perfiles composicionales de elementos mayores y menores de a través de una cadena de cristales de espinela al interior y en el borde de un fenocristal de olivino de Cordillera Cañi.

3.2.5 Resumen de las espinelas encontradas.

Las espinelas descritas comparten características en común entre los distintos centros eruptivos y pueden ser clasificadas en 4 grupos.

Espinelas con zonación de Cr-Al, compuestas por un núcleo euédrico con esquinas redondeadas de color gris claro compuesto por magnesiocromita cubierto por un borde gris oscuro compuesto de espinela s.s., con variación sólo en sus contenidos de Cr y Al. Los cristales tienen tamaños de 50 a 150 μm y se encuentran tanto incluidos en fenocristales como expuestos a la matriz, en cuyo caso presentan una zonación normal superpuesta. Las espinelas de este tipo tienen una escasa abundancia y se encuentran exclusivamente en muestras provenientes de La Barda.

Espinelas sin zonaciones incluidas en fenocristales de olivino y clinopiroxeno, presentan forma subédrica y tamaños de 10 a 120 μm y un color. Son relativamente abundantes, en ocasiones forman cadenas de cristales de tamaño similar, están presentes en todas las muestras analizadas y su composición corresponde a espinela s.s.

Espinelas con zonación normal, se encuentran siempre en contacto con la matriz, tienen tamaños de 50 a 150 μm y se componen de un núcleo redondeado de composición de hercinita rodeado de un borde de titanomagnetita, siendo la variación composicional continua de núcleo a borde. Cristales de este tipo se encuentran en todos los centros eruptivos.

Titanomagnetitas, corresponden a pequeños cristales diseminados en la matriz, con forma subédrica o esquelética y un tamaño no mayor a 20 μm . Se encuentran presentes en todas las muestras.

Así, basados en su composición química y relaciones texturales tenemos que las espinelas cristalizaron en el siguiente orden temporal:

- 1) Núcleos de magnesiocromita de espinelas con zonación de Cr-Al.
- 2) Bordes de espinela s.s. de espinelas con zonación de Cr-Al.
Espinelas s.s. sin zonaciones incluidas en fenocristales.
Núcleos de espinela s.s.-hercinita de espinelas con zonación normal.
- 3) Bordes con composición tendiente a titanomagnetita de espinelas con zonación normal.
- 4) Microlitos de titanomagnetita diseminados en la matriz.

4 DISCUSIÓN

4.1 Fugacidad de Oxígeno

4.1.1 Óxidos de Fe-Ti

En la literatura se encuentran variadas formulaciones de oxibarómetros basados en equilibrio entre fases minerales aplicables a basaltos, que en esencia dependen de la partición de Fe ferroso y férrico entre las fases (Herd, 2008). Entre éstos encontramos el oxibarómetro de equilibrio entre óxidos de Fe-Ti (Buddington y Lindsley, 1964; Lindsley y Frost, 1992; Ghiorso y Sack, 1991; Lattard et al. 2005). La principal limitación de esta herramienta consiste en que el intercambio de Fe y Ti entre pares de cristales continúa durante el enfriamiento, por lo que los óxidos no mantienen sus composiciones originales. Junto a esto los minerales involucrados, magnetita-ulvoespinela y hematita-ilmenita se encuentran entre las últimas fases en cristalizar en rocas basálticas, por lo que indicarían una fugacidad de oxígeno distinta a aquella del magma primario (Herd, 2008). En las muestras estudiadas fue encontrado sólo un par de cristales suficientemente grandes donde se encuentra titanomagnetita e ilmenita en contacto, correspondientes a La Barda (Figura 10A). Conocida la composición de ambas fases (Figura 15), fue posible realizar una estimación de la temperatura y la fugacidad de oxígeno asociadas a la formación de éstas, utilizando la formulación del geotermómetro y oxibarómetro de óxidos de Fe-Ti de Ghiorso y Evans (2008), por medio de una aplicación *on-line*. Los resultados de esta aplicación fueron muy variables, con 3 pares de datos resultando en una temperatura de más de 1300 °C, claramente muy por encima de lo real, mientras que el resultado de otros 3 pares fue de una temperatura de cerca de 800°C y una fugacidad de oxígeno de 2,9 unidades logarítmicas sobre el *buffer* FQM. El detalle de los resultados se presenta en la Tabla 1.

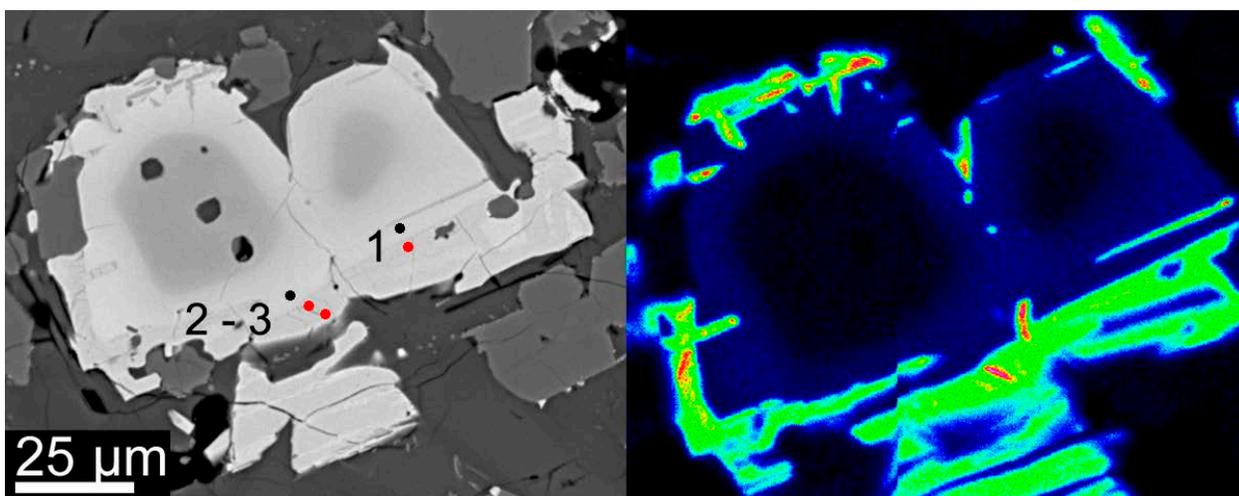


Figura 31. Cristal de espinela con zonación normal proveniente de La Barda, con exsolución de ilmenita en sus bordes de titanomagnetita. Los puntos rojos indican el lugar de los análisis por microsonda electrónica de ilmenita, mientras que los puntos negros indican los análisis por microsonda electrónica de titanomagnetita. Los pares de datos están indicados con los números 1, 2 y 3. La imagen de la derecha corresponde a un mapa composicional donde se representa la concentración de Ti en los cristales y donde se aprecia de forma más clara la morfología de la exsolución de ilmenita (sectores verdes y rojos) en la titanomagnetita (sector azul).

Par	1		2		3	
	Titanomagnetita	Ilmenita	Titanomagnetita	Ilmenita	Titanomagnetita	Ilmenita
SiO ₂	0,20	0,78	0,05	0,16	0,38	0,10
TiO ₂	2,48	27,41	2,44	29,84	2,44	34,09
Al ₂ O ₃	5,27	0,91	5,33	0,61	5,33	0,77
Fe ₂ O ₃	49,25	0,00	49,94	0,00	49,94	0
V ₂ O ₃	0,62	0,72	0,64	0,78	0,64	0,68
Cr ₂ O ₃	10,40	4,66	10,24	4,16	10,24	5,19
FeO	29,07	58,47	29,10	58,67	29,10	53,27
MnO	0,49	0,15	0,55	0,15	0,55	0,22
MgO	3,40	1,38	3,50	1,65	3,50	1,62
ZnO	0,13	0,04	0,09	0,03	0,09	0,02
NiO	0,04	0,00	0,03	0	0,03	0,02
T °C (intercambio Fe-Ti)		848		813		798
log fO ₂ (relativo a NNO)		2,3		2,25		2,21
log fO ₂ (relativo a FQM)		2,9		2,91		2,87

Tabla 1. Temperatura y fugacidad de oxígeno estimadas para pares de titanomagnetita-ilmenita ubicados en el borde del cristal doble zonado en Figura 15. Las concentraciones de óxidos se encuentran en porcentaje en peso. El modelo de cálculo asume una presión de 200 MPa.

4.1.2 Vanadio

El vanadio es un metal de transición, que forma parte en forma de elemento traza de la composición de los basaltos y de las espinelas, y cuya concentración fue determinada para las espinelas de este estudio. Una aplicación del vanadio ligado a la determinación del estado redox del magma parental consiste en la determinación de su concentración en conjunto con la del escandio en la roca. Estos elementos se comportan de manera muy similar en sistemas magmáticos, por lo que su concentración no se ve afectada por procesos de cristalización fraccionada, contaminación cortical o degasificación. (Herd, 2008; Lee et al., 2005). Por otra parte, mientras el vanadio existe en múltiples estados de oxidación, el escandio sólo existe como Sc^{3+} , por lo que es la fugacidad de oxígeno el factor que tendrá la mayor influencia sobre la razón V/Sc.

El trabajo de Lee et al. (2005), basado en la determinación de la razón V/Sc para una serie de basaltos de arco, MORB's y peridotitas, asumiendo una fusión parcial isothermal (1410°C) e isobárica (1,5 GPa) dentro del campo de estabilidad de la espinela en el manto, junto a un manto convectivo fértil con una razón V/Sc constante (Herd, 2008), sugiere, en contraste con trabajos anteriores basados en distintos oxibarómetros, que el manto superior se encontraría fuertemente amortiguado (*buffered*) en relación a la fugacidad de oxígeno, y que la fugacidad de oxígeno elevada encontrada en lavas de arco sería producto de procesos de diferenciación, que oscurecerían la fugacidad de oxígeno original del magma primario.

En relación a los conos monogenéticos estudiados en este trabajo, existen disponibles datos de la concentración de vanadio y escandio en roca total en el trabajo de Hickey-Vargas et al. (2016). El resultado de la aplicación del oxibarómetro de V/Sc sobre estos datos indica una fugacidad de oxígeno relativa (en unidades logarítmicas) al buffer FQM de $\Delta\log(\text{FQM})$ de entre -0,3 a 0,4, es decir, prácticamente equivalentes a la fugacidad de oxígeno definida por el *buffer* FQM (Figura 32).

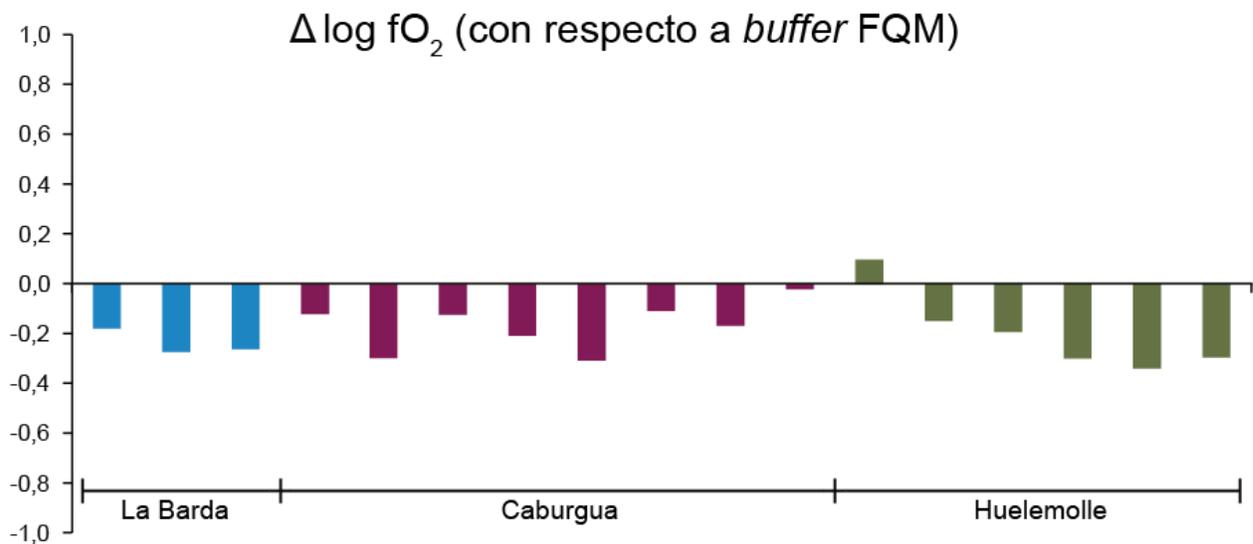


Figura 32. Fugacidad de oxígeno con respecto al *buffer* de fayalita-cuarzo-magnetita calculada a partir de la concentración de V y Sc reportada por Hickey-Vargas et al. (2016) para lavas de los centros eruptivos de Huelemolle, Caburgua y La Barda. (No existen datos de la concentración de V y Sc en rocas de Cordillera Cañi)

Papike et al. (2005) desarrolló un oxibarómetro semi-cuantitativo utilizando el contenido de vanadio en cromita. El vanadio presenta 4 estados de valencia (+2, +3, +4, y +5) y en teoría si las proporciones relativas de las especies de V pueden ser calibradas contra la fugacidad de oxígeno, este elemento formaría un oxibarómetro apropiado para todos los basaltos (Herd, 2008). El oxibarómetro de Papike et al. (2005) se basa en la dependencia del coeficiente de partición en V en espinela con la fugacidad de oxígeno. En dicho trabajo, se mostró cómo el vanadio se comporta de manera diferente en basaltos terrestres y lunares. Utilizando perfiles composicionales de espinelas con zonación normal (es decir, desde cromita hacia titanomagnetita), se observa como en ambos casos existe, desde el núcleo hacia el borde de los cristales, una disminución de la concentración de Cr, Al y Mg, junto a un aumento de Fe, Ti y Mn. Sin embargo, las muestras lunares muestran una correlación positiva entre los contenidos de Cr y V, junto a una correlación negativa para Ti y V, mientras que las muestras terrestres muestran una correlación negativa para Cr y V y una correlación positiva para Ti y V

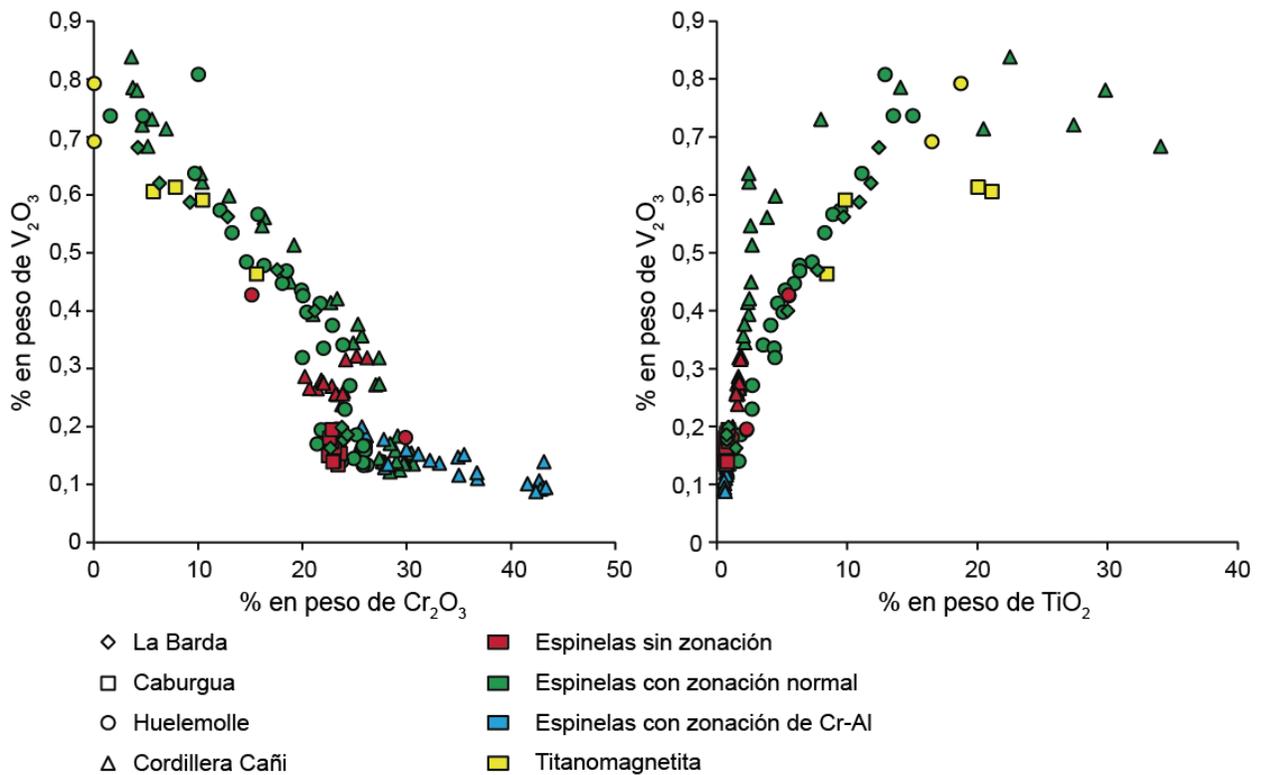


Figura 33. Gráficos de V_2O_3 vs. Cr_2O_3 y V_2O_3 vs. TiO_2 para el total de los análisis de espinelas zonadas. Se aprecia como el vanadio tiene una correlación negativa con el cromo, mientras que tiene una correlación positiva con el titanio.

Como se aprecia en la Figura 33, las espinelas de los centros eruptivos menores analizadas cumplen con la relación encontrada en Papike et al. (2005).

Una formulación cuantitativa del oxibarómetro de Papike et al. (2005) se logra si el contenido de V en el magma parental es conocido, asumiendo equilibrio entre la fase fundida y el núcleo de las espinelas. Así la fugacidad de oxígeno puede ser calculada a partir de la relación entre el coeficiente de partición de vanadio en espinela con la fugacidad de oxígeno presentada por Canil (2002):

$$\log \left[d \left(\frac{V_{fundido}}{V_{espinela}} \right) - 1 \right] = b \log f_{O_2} + c \quad (1)$$

Los valores de los coeficientes se encuentran en el *Background Data Set* que acompaña a Canil (2002). Papike et al. (2005) utilizaron las concentraciones de V en roca total como aproximación al contenido de V en la fase fundida, obteniendo resultados consistentes con otros estudios y donde se aprecia la relación entre la fugacidad de oxígeno y el coeficiente de partición del vanadio. (Herd, 2008)

Posteriormente, Righter et al. (2006) en un estudio experimental sobre la dependencia del coeficiente de partición de níquel, cobalto y vanadio entre la fase fundida y la espinela con respecto a la temperatura, composición de la espinela y la fugacidad de oxígeno, propone la siguiente expresión, que representa la dependencia del coeficiente de partición del vanadio con respecto a los factores recién señalados, siendo X_{Cr} , $X_{Fe^{3+}}$, X_{Al} y X_{Ti} las fracciones catiónicas de estos elementos en la espinela calculadas en base a 4 oxígenos, además de presentar los coeficientes calculados en el estudio.

$$D(V) = a \left(\frac{1}{T} \right) + b(\log fO_2) + c(X_{Cr}) + d(X_{Fe^{3+}}) + e(X_{Al}) + f(X_{Ti}) + g(V \text{ en vidrio}) + h(\#Mg \text{ de la espinela}) + i \quad (2)$$

Una última formulación experimental sobre los factores que influyen en el coeficiente de partición del vanadio se encuentra en el trabajo de Wijbrans et al. (2015), donde se propone la expresión:

$$\log(D_V) = a + b * \log fO_2 + c * \log fO_2^2 + d * \#Cr \text{ de la espinela} \quad (3)$$

Una importante limitante en el uso de cualquiera de las tres expresiones presentadas consiste en que, a diferencia de las muestras generadas experimentalmente en los estudios señalados, las muestras no contienen vidrio, sino que su matriz es cristalina, por lo que no es posible conocer la concentración de vanadio en un líquido en contacto con las espinelas, mientras que al mismo tiempo no fueron analizadas en este estudio la composición de inclusiones vítreas en las espinelas, que podrían haber entregado los valores necesarios. Una última limitante consiste en que no existen análisis de la concentración de vanadio en roca total de las muestras analizadas.

A pesar de esto, se estudió la fugacidad de oxígeno en las muestras por medio de la fórmula de Wijbrans et al. (2015), utilizando para esta la concentración de vanadio en roca total reportada por Hickey-Vargas et al. (2016) para lavas de los centros eruptivos de La Barda, Caburgua y Huelemolle como una estimación, por lo menos del orden de magnitud, de la concentración de vanadio en el líquido magmático, junto a las concentraciones de vanadio en los núcleos de las espinelas correspondientes a dichos centros, mientras que fue utilizada una temperatura de 1165 °C de acuerdo a al cálculo de geotermometría realizado por Morgado et al. (2015) en pares de fenocristales de olivino y clinopiroxeno por medio del geotermómetro de olivino-augita (Loucks, 1996). Los resultados de la aplicación de este oxibarómetro (Tabla 2) indican una fugacidad de oxígeno relativa (en unidades logarítmicas) al buffer de fayalita-cuarzo-magnetita de $\Delta\log(FQM) = -2,03$ a $-0,10$.

Centro Eruptivo	Muestra	Tipo de Espinela	V espinela [ppm]	V roca total [ppm] (Hickey-Vargas et al., 2016)	$\Delta\log(\text{FQM})$
<i>La Barda</i>	BARDA21-1 DER	Zonación Normal	848	207	-0,74
	BARDA21-1 IZQ	Zonación Normal	944	207	-1,01
	BARDA24-2 Núcleo	Zonación Cr-Al (rica en Cr)	640	207	-0,10
	BARDA24-2 Borde	Zonación Cr-Al (rica en Cr)	1098	207	-1,47
<i>Caburgua</i>	CAB31-1	Zonación Normal	1131	200	-1,68
	CAB31-2 ZONADO	Zonación Normal	951	200	-1,13
	CAB31-2 NO ZON 1	Incluida en Fenocristal	1327	200	-2,37
	CAB31-2 NO ZON 2	Incluida en Fenocristal	1228	200	-2,00
<i>Huelemolle</i>	HUEL2-2	Zonación Normal	1260	204	-2,03

Tabla 2. Fugacidad de oxígeno relativa el buffer de FQM estimada a partir de la fórmula de Wijbrans et al. (2015). (No existen datos de la concentración de V en rocas de Cordillera Cañi). En los cálculos se utilizó una temperatura de 1165°C y una presión de 11 Kbar de acuerdo a los resultados obtenidos por Morgado et al. (2015) para las condiciones P-T de la cámara magmática. Los valores de concentración de vanadio en las espinelas son aquellos obtenidos directamente por medio de microsonda electrónica (en forma de % peso del óxido), convertidos a ppm por conveniencia.

En todas las fórmulas propuestas en la literatura revisada, existe una relación inversa entre el coeficiente de partición del vanadio y la fugacidad de oxígeno. Esto junto con el hecho de utilizar la concentración de vanadio en roca total para realizar los cálculos implica que aquellas muestras con mayor concentración de vanadio entregarán los resultados más bajos de fugacidad de oxígeno. Como se observa en la Figura 33, existe una correlación negativa entre el contenido de Cr y V y una correlación positiva entre Ti y V en las espinelas de los centros eruptivos menores, por lo que es en aquellas espinelas más primitivas donde se estima una fugacidad de oxígeno más alta según este método.

En general los resultados obtenidos mediante los dos últimos métodos, que indicarían las condiciones redox existentes en el magma primario antes de sufrir procesos de diferenciación, difieren en 1 a 2 unidades logarítmicas, siendo aquellas muestras que presentan una zonación normal o que se encuentran al interior de fenocristales de olivino las que muestran mayores diferencias. Por otra parte, existen argumentos texturales y químicos, que serán discutidos más adelante, para proponer que las primeras espinelas formadas y que corresponderían a las condiciones más primitivas son los núcleos de las espinelas que presentan la llamada zonación de Cr-Al. El núcleo de magnesiocromita de dichas espinelas presenta la menor concentración de vanadio de todas las espinelas analizadas y la fugacidad de oxígeno estimada en este es igual a aquella calculada por medio del método de V/Sc, por lo que se propone que esta correspondería a las condiciones originales del magma.

Una explicación para el resto de los resultados de fugacidad de oxígeno, obtenidos mediante la estimación del coeficiente de partición del vanadio y que presentan valores de 1 a 2 unidades bajo el *buffer* de FQM, radica en que dichas muestras presentan una mayor concentración de titanio, el cual según Righter et al. (2006) ejerce un control sobre el coeficiente de fugacidad de oxígeno, el cual no está tomado en cuenta en la formulación de Wijbrans et al. (2015). Dicho control queda expresado en la formulación de Righter et al. (2006), para el coeficiente de partición del vanadio entre la espinela y la

fase fundida (Ecuación 2), donde se encuentra el término ($f \cdot X_{Ti}$) con $f = 6,33$ (con desviación estándar = 5.14). Esto, más la mayor concentración de titanio que presentan estas muestras explicaría por qué la aplicación de la ecuación de Wijbrans et al. (2015) subestimaría la fugacidad de oxígeno para las espinelas analizadas. Junto con esto, el trabajo de Papike et al. (2015) muestra que el coeficiente de partición del V^{4+} , aumenta en vez de disminuir cuando existe Fe^{3+} en las espinelas y la fugacidad de oxígeno es relativamente alta (lo que implica una mayor razón V^{4+}/V^{3+} en el líquido), lo que explica porque aumenta la concentración de vanadio en conjunto con las concentraciones de Ti y Fe^{3+} , y que por lo tanto las estimaciones de la fugacidad de oxígeno realizadas para las espinelas con un mayor componente magnetita-ulvoespinela no son válidas.

4.1.3 Olivino-Espinela-Ortopiroxeno

El oxibarómetro más usado con relación a las espinelas se basa en el equilibrio entre olivino, ortopiroxeno y espinela. Gracias a que las fases involucradas están cerca del liquidus de muchas de las rocas basálticas, los resultados de este oxibarómetro serían buenos indicadores de las temperaturas y fugacidad de oxígeno magmáticas. Sin embargo, se requiere determinar la composición de las tres fases involucradas, lo que no fue realizado en este estudio, y comprobar que éstas son cogenéticas y se mantuvieron en equilibrio (Herd, 2008).

Existen formulaciones del oxibarómetro que sólo necesitan de la composición de espinela y olivino. Entre las últimas calibraciones encontramos la de Nikolaev et al. (2016), la cual considera las concentraciones de Fe^{2+} y Mg en olivino y Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg, Al y Cr en la espinela. La fórmula tiene la forma:

$$\Delta QFM = \frac{A}{T} + \frac{BP}{T} + C \ln \frac{X_{Fe^{2+}}^{Ol}}{X_{Fe^{2+}}^{Ol} + X_{Mg}^{Ol}} + D_1 \ln \frac{X_{Fe^{2+}}^{Sp}}{X_{Fe^{2+}}^{Sp} + X_{Mg}^{Sp}} + D_2 \left(\ln \frac{X_{Fe^{2+}}^{Sp}}{X_{Fe^{2+}}^{Sp} + X_{Mg}^{Sp}} \right)^2 + E_1 \ln \frac{X_{Fe^{3+}}^{Sp}}{X_{Fe^{3+}}^{Sp} + X_{Al}^{Sp} + X_{Cr}^{Sp}} + E_2 \left(\ln \frac{X_{Fe^{3+}}^{Sp}}{X_{Fe^{3+}}^{Sp} + X_{Al}^{Sp} + X_{Cr}^{Sp}} \right)^2 + F \quad (4)$$

Utilizando la fórmula 4, se estimó la fugacidad de oxígeno, utilizando una temperatura de 1165°C y una presión de 11 Kbar de acuerdo a los resultados de Morgado et al. (2015), para las espinelas más primitivas, y ante la ausencia de análisis de olivinos en conjunto a los de espinela se utilizó una composición de Fo_{83} para todos los cálculos, que son presentados en la Tabla 3.

Centro Eruptivo	Muestra	Tipo de Espinela	ΔF_{QM} a $F_{O_{83}}$, 1165°C y 11 Kbar
<i>La Barda</i>	BARDA21-1 DER	Zonación Normal	0,66
	BARDA21-1 IZQ	Zonación Normal	0,40
	BARDA24-2 Borde	Zonación Cr-Al (rica en Al)	0,06
	BARDA24-2 Núcleo	Zonación Cr-Al (rico en Cr)	-0,05
	BARDA24-3 CEN	Incluida en Fenocristal	0,97
	BARDA24-3 INF	Incluida en Fenocristal	0,81
	BARDA24-3 SUP	Incluida en Fenocristal	0,72
<i>Caburgua</i>	CAB31-1	Zonación Normal	0,64
	CAB31-2 No Zonados 1	Incluida en Fenocristal	1,42
	CAB31-2 No Zonados 2	Incluida en Fenocristal	0,70
	CAB31-2 Zonado	Zonación Normal	1,20
<i>Huelemolle</i>	CORD22A-1 INT	Incluida en Fenocristal	0,00
<i>Cordillera Cañi</i>	HUEL2-2	Zonación Normal	0,41

Tabla 3. Fugacidad de oxígeno estimada mediante el oxibarómetro de olivino-espinela. En el caso de las espinelas con zonación normal se utilizó para el cálculo la composición más rica en Mg, Cr y Al de cada cristal, que corresponde a los núcleos. En el caso de la espinela con zonación de Cr-Al, se utilizó tanto la composición de su núcleo rico en Cr como aquella de su borde rico en Al.

Se observa como a diferencia del método mediante la partición de vanadio explorado en el punto anterior, en este caso la estimación está, en primer lugar, más cercana a los resultados obtenidos mediante V/Sc e indica un aumento de la fugacidad de oxígeno desde la espinela más primitiva (el núcleo de BARDA24-2), hacia el resto de las espinelas, más ricas Fe^{3+} y Ti. Teniendo estos dos resultados contradictorios y dada la discusión en el Capítulo 4.1.2 sobre las importantes limitaciones en el uso de la concentración de vanadio en las espinelas para estimar la fugacidad de oxígeno, se cree que el presente método es el que entrega resultados más confiables.

El aumento de la fugacidad de oxígeno observado a partir de las espinelas más primitivas hacia aquellas con mayor contenido de Fe^{3+} se considera que es producto de la evolución del líquido residual, con un aumento de la concentración de Fe^{3+} en el líquido y la espinela que cristaliza a partir de éste, durante la cristalización a baja presión de olivino y clinopiroxeno y no necesariamente refleja un cambio en las condiciones redox debido a otros procesos como degasificación del magma.

La variación, de una unidad logarítmica, en los valores de fugacidad de oxígeno calculados a partir de las espinelas, son, debido a la forma de realizar los cálculos, exclusivamente producto de la variación en $Mg/(Mg+Fe^{2+})$ y $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Cr+Al)$ de las espinelas. Por otra parte la selección un tanto arbitraria de una composición del olivino de $F_{O_{83}}$ afecta los resultados, si por ejemplo se utiliza una composición de $F_{O_{87}}$, todos los valores de fugacidad de oxígeno aumentan en 0,72 unidades logarítmicas. Debido a que la composición de las espinelas no es producto exclusivo de la fugacidad de oxígeno, como se verá en los capítulos siguientes, sólo podemos concluir que la fugacidad de oxígeno no sufrió un cambio importante u observable con el método utilizado y superior entre 0 a 2 unidades logarítmicas sobre el buffer de fayalita-cuarzo-magnetita, equivalentes a un $\log f_{O_2}$ entre -8 a -6 en condiciones de 1165°C y 11 kbar.

4.2 Composición del líquido en equilibrio con las espinelas

Diversos estudios han tratado sobre la composición del líquido en equilibrio con espinelas de una composición dada. En estos se presentan sencillas ecuaciones que relacionan aspectos particulares de la composición de las espinelas con aquellos del líquido a partir del cual cristalizaron, como la razón FeO/MgO (Maurel y Maurel, 1982; Auge, 1987) y las concentraciones de Al₂O₃ (Maurel y Maurel, 1982; Kamenetsky et al. 2001; Zaccarini et al., 2011) y TiO₂ (Kamenetsky et al., 2001; Zaccarini et al. 2011).

En su estudio sobre depósitos de cromita en la ofiolita del norte de Omán, Auge (1987) presenta una ecuación, desarrollada por C. Maurel que relaciona la razón FeO/MgO de las espinelas con aquella del líquido.

$$\ln\left(\frac{FeO}{MgO}\right)_{esp} = 0,47 - 1,07Y_{esp}^{Al} + 0,64Y_{esp}^{Fe^{3+}} + \ln\left(\frac{FeO}{MgO}\right)_{liq} \quad (5)$$

$$(FeO, MgO \text{ en } \% \text{ peso}, Y_{esp}^{Al} = Al/(Al+Cr+Fe^{3+}), Y_{esp}^{Fe^{3+}} = Fe^{3+}/(Al+Cr+Fe^{3+}))$$

Con respecto a la concentración de Al₂O₃ en las espinelas con aquella del líquido, Maurel y Maurel (1982) presentan la siguiente fórmula que las relaciona.

$$(Al_2O_3)_{esp} = 0,035(Al_2O_3)_{liq}^{2,42} \quad (6)$$

Por otra parte, Zaccarini et al. (2011) presenta un set de cuatro ecuaciones que relacionan los contenidos de Al₂O₃ y TiO₂ en espinela con respecto a aquellos en el líquido, obtenidos a partir de una regresión lineal de los datos de composición de espinelas e inclusiones vítreas al interior de estas presentados por Kamenetsky et al. (2001). Estas ecuaciones discriminan entre el set de datos obtenidos de basaltos tipo MORB, asociados a espinelas altas en aluminio, con aquellos basaltos de arco de islas, asociados a espinelas altas en cromo (Tabla 4y Figura 34).

Al ₂ O ₃	MORB	$(Al_2O_3)_{liq} = 4,1386\ln(Al_2O_3)_{esp} + 2,2828$	R ² = 0,6649
	Arco	$(Al_2O_3)_{liq} = 5,2253\ln(Al_2O_3)_{esp} + 1,1232$	R ² = 0,9723
TiO ₂	MORB	$(TiO_2)_{liq} = 0,708\ln(TiO_2)_{esp} + 1,6436$	R ² = 0,8455
	Arco	$(TiO_2)_{liq} = 1,0897(TiO_2)_{esp} + 0,0982$	R ² = 0,9098

Tabla 4. Ecuaciones que relacionan el contenido de Al₂O₃ y TiO₂ entre las espinelas y la fase fundida en equilibrio. (Zaccarini et al. 2011).

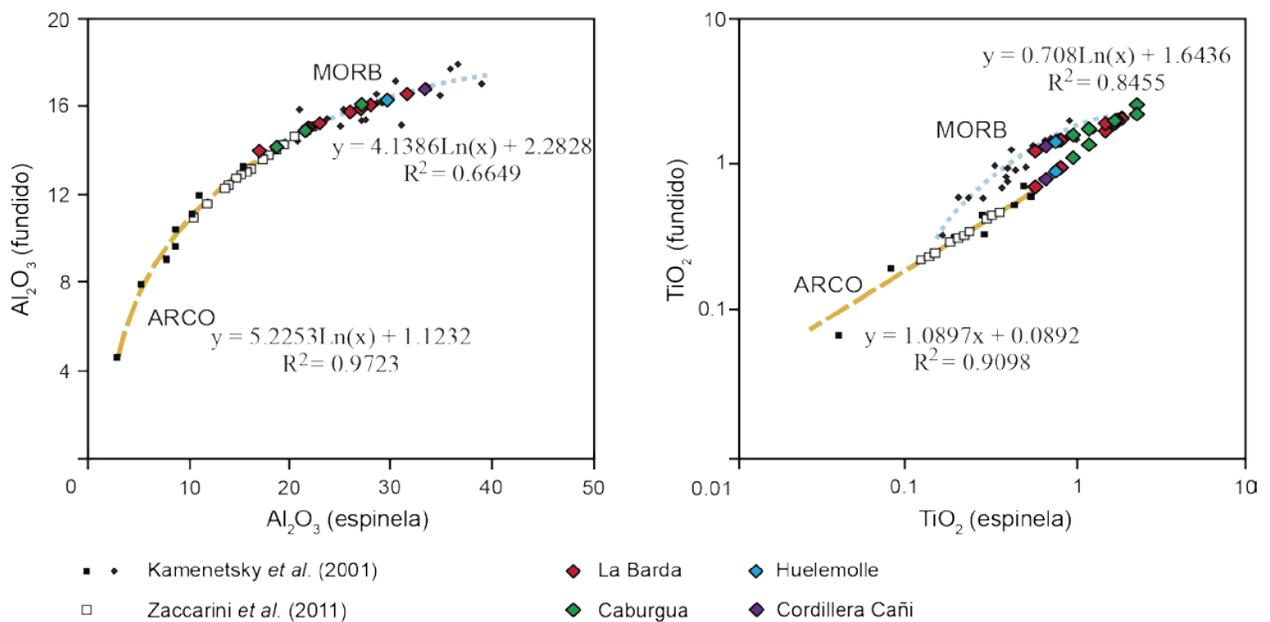


Figura 34. Gráficos modificados de Zaccarini et al. (2011) donde se presentan las regresiones lineales (líneas punteada y discontinua) obtenidas en dicho trabajo a partir de los datos de concentración de Al_2O_3 y TiO_2 en espinelas y en inclusiones vítreas dentro de estas reportados por Kamenetsky et al. (2001) (cuadrados y rombos negros), junto con el resultado de utilizar las ecuaciones obtenidas para las espinelas del propio trabajo de Zaccarini (cuadrados blancos) y para aquellas espinelas analizadas en este trabajo (rombos coloreados). En el caso del Al_2O_3 ambas regresiones resultan en resultados muy similares, por lo que fue sólo incluido el resultado a partir de la ecuación para espinelas de alto aluminio. En cambio, para el caso del TiO_2 se incluye el resultado de ambas expresiones para resaltar los diferentes resultados que entregan.

De los análisis de las espinelas realizados en este trabajo, fueron seleccionados aquellos que corresponden a las composiciones más primitivas, en particular, aquellos de los núcleos de las espinelas con zonación normal, las espinelas sin zonación incluidas dentro de fenocristales de olivino, y el núcleo y borde de la espinela analizada con zonación de Cr-Al (BARDA24-2), para estimar la composición del líquido a partir del cual se formaron usando las ecuaciones presentadas (Tabla 5).

	FeO/MgO líquido	Al ₂ O ₃ líquido (% peso)			TiO ₂ líquido (% peso)	
	(Auge, 1987)	(Maurel y Maurel, 1982)	MORB (Zaccarini et al., 2011)	Arco (Zaccarini et al., 2011)	MORB (Zaccarini et al., 2011)	Arco (Zaccarini et al., 2011)
La Barda						
BARDA21-1 DER	3,13	14,58	15,24	15,24	1,49	0,97
BARDA21-1 IZQ	3,33	15,59	15,92	16,09	1,42	0,88
BARDA24-2 Borde	1,42	16,64	16,57	16,91	1,49	0,97
BARDA24-2 Núcleo	1,39	12,86	13,99	13,66	1,25	0,71
BARDA24-3 CEN	1,81	14,27	15,03	14,97	2,08	2,12
BARDA24-3 INF	1,58	15,59	15,92	16,09	1,95	1,77
BARDA24-3 SUP	1,51	15,35	15,76	15,89	1,92	1,71
Caburgua						
CAB31-1	2,27	15,58	15,91	16,08	1,53	1,02
CAB31-2 No Zonado 1	2,27	13,39	14,39	14,17	2,23	2,58
CAB31-2 No Zonado 2	1,68	14,23	15,00	14,93	1,76	1,38
CAB31-2 Zonado	2,75	14,19	14,97	14,90	2,02	1,93
Huelemolle						
HUEL2-2	3,63	16,20	16,30	16,57	1,44	0,91
Cordillera Cañi						
CORD22A-1 INT	1,35	17,02	16,79	17,20	1,35	0,81

Tabla 5. Cálculo de la razón FeO/MgO y el contenido de Al₂O₃ y TiO₂ del líquido en equilibrio con las composiciones más primitivas de las diferentes espinelas analizadas.

	Morgado et al. (2015)		
	FeO/MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂
La Barda	0,91	16,82	1,08
Caburgua	0,96	17,50	1,13
Huelemolle	1,34	17,98	1,14
Cord. Cañi	0,75	17,28	1,17

Tabla 6. Valores promedio de FeO/MgO, Al₂O₃ y TiO₂ obtenidos de las mediciones publicadas por Morgado et al. (2015).

Los valores de FeO/MgO del líquido en equilibrio con las espinelas difiere significativamente, siendo siempre superior, a aquellos obtenidos de la composición de la roca total reportados en la literatura para las lavas estudiadas (Tabla 6). Esta diferencia podría deberse a que las espinelas han sufrido un reequilibrio posterior a su cristalización, intercambiando Fe²⁺ y Mg con el líquido residual. Esta hipótesis se ve apoyada por el hecho de que son los cristales en contacto con la matriz de la roca y que presentan una zonación normal los que entregan la estimación más alta para el FeO/MgO del líquido, aun cuando la estimación fue realizada en base a la composición de sus núcleos, por lo que estos cristales se habrían reequilibrado con un líquido residual de mayor FeO/MgO

tras la cristalización de la matriz durante y posterior a la erupción. El reequilibrio de las espinelas en términos de Fe-Mg²⁺ es relativamente rápido y explica las diferencias en términos de FeO/MgO entre los cristales con zonación normal frente a aquellos incluidos en fenocristales. (Roeder et al., 2003; Scowen et al., 1991).

Los fenocristales de olivino de los basaltos estudiados tienen una composición de Fo₈₇ a Fo₈₁ (Morgado et al. 2015). De acuerdo al trabajo de Roeder y Emslie (1970), la composición del olivino es un reflejo directo de la composición del líquido en términos de FeO/MgO, estando los olivinos de dicha composición en equilibrio con un líquido con FeO/MgO entre 0,89 a 1,24. Como se explicó en el párrafo anterior, la composición de las espinelas en términos de FeO/MgO varía posterior a su formación como consecuencia de un intercambio de Fe²⁺ y Mg con el líquido en evolución, en el caso de aquellas espinelas expuestas a la matriz, y por ello presentan de acuerdo a la ecuación (5), un aparente equilibrio con un líquido con valores de FeO/MgO más altos, aun cuando cristalizaron antes o en conjunto con los fenocristales de olivino. En el caso de las espinelas incluidas en fenocristales de olivino, la ecuación (5) entrega valores de FeO/MgO para el líquido en equilibrio menores a aquellas expuestas a la matriz, pero ligeramente mayores a aquellos deducidos a partir de la composición de los fenocristales de olivino donde se encuentran incluidas. Debido a que las espinelas están incluidas en fenocristales éstas necesariamente cristalizaron antes o en conjunto con los fenocristales de olivino que las incluyen, luego la ligera diferencia en los valores de FeO/MgO obtenidos a partir de la composición de ambos, que indica que las espinelas cristalizaron a partir de un líquido que sufrió un aumento de FeO/MgO lo que es generalmente una consecuencia de la cristalización de olivino, puede deberse tanto a que la ecuación (5) no está completamente bien calibrada, o a que las espinelas, a pesar de estar protegidas al interior de los cristales de olivino, sufrieron un intercambio de Fe²⁺ y Mg por difusión con el líquido o con los propios olivinos que las contienen, que al tener un volumen de 3 órdenes de magnitud más grande no sufrirían un cambio observable en su composición. Sin embargo un proceso de este tipo, donde ocurra un cambio en la composición de las espinelas está documentado sólo en rocas plutónicas o metamórficas. El trabajo de Ozawa (1984) muestra que a una tasa de enfriamiento rápida, como es el caso en los basaltos, las espinelas no alcanzarían a sufrir un cambio en su composición como consecuencia de difusión de Fe²⁺ y Mg con el cristal de olivino que las contiene, mientras que el trabajo de Kamenetsky (2001) muestra en un estudio con una extensa base de datos como para espinelas con un Cr/(Cr+Al) y olivinos con un Fo dados, los valores de Mg/(Mg+Fe²⁺) de espinelas incluidas en fenocristales de olivino son ligeramente menores (hasta 10% mol) en lavas subaéreas comparadas con lavas submarinas, lo que muestra como un ligero re-equilibrio de las espinelas incluidas en fenocristales con los fenocristales de olivino es posible y explicaría la ligera diferencia en los valores de FeO/MgO del líquido calculados. Esta disminución en Mg/(Mg+Fe²⁺) que sufren las espinelas claramente afecta sólo ligeramente los cálculos de fugacidad de oxígeno a partir del oxibarómetro de olivino-espinela del capítulo 4.3.1 por lo que las conclusiones generales obtenidas no se ven afectadas.

En contraste, la concentración de Al₂O₃ estimada para el líquido en equilibrio con las espinelas concuerda con aquella registrada para la roca total, excepto para el núcleo rico en cromo del cristal con zonación de Cr-Al (BARDA24-2 Núcleo). A diferencia del Fe²⁺ y Mg, los cationes trivalentes Cr³⁺ y Al³⁺ tienen una tasa de difusión mucho menor (Roeder et al., 2003), y la composición de las espinelas con respecto a estos elementos

no cambia significativamente en los tiempos involucrados en la formación de lavas (Scowen, 1991) por lo que los cristales con zonación de Cr-Al podrían indicar un aumento en la concentración de Al_2O_3 en el magma posterior a la formación de los núcleos de magnesiocromita. Esta posibilidad será analizada en el Capítulo 4.4 como uno de los posibles orígenes de la zonación de Cr-Al definida en este trabajo. La diferencia en la tasa de difusión entre cationes divalentes (Fe^{2+} y Mg^{2+}) y trivalentes (Al^{3+} y Cr^{3+}) entonces explica como las espinelas analizadas retienen su composición original en términos de $\#Cr = Cr/(Cr+Al)$ pero han sido modificadas en términos de $\#Mg = Mg/(Mg+Fe^{2+})$.

El trabajo de Kamenetsky et al. (2001), de donde provienen los datos usados para la construcción de las ecuaciones presentadas por Zaccarini et al. (2011), presenta también una relación entre la composición de las espinelas en términos de su concentración de Al_2O_3 y TiO_2 con su origen. En la Figura 35 se observa como las espinelas de los centros eruptivos analizados se encuentran en el diagrama de discriminación en los campos correspondientes a signatures de OIB (basaltos de islas oceánicas) y MORB (basalto de dorsal centro-oceánica). Así mismo, las ecuaciones de Zaccarini et al (2011) discriminan entre un set de datos para espinelas de basaltos de rift oceánico (MORB) con aquellas provenientes de basaltos de arco, en función de su contenido de Al_2O_3 , poniendo el alto contenido de Al_2O_3 de las espinelas de este trabajo en el campo de las espinelas de MORB, aun cuando las dos ecuaciones son muy similares. Sin embargo, los basaltos de los centros eruptivos menores Caburgua-Huelmolle estudiados en este trabajo se enmarcan en un ambiente de arco volcánico, por lo que el diagrama de discriminación de ambiente geotectónico de origen de las espinelas en basaltos no es válido. Esto indica que existen factores adicionales a la composición del líquido que controlarían la composición de las espinelas que cristalizan a partir de este, y la composición de las espinelas por sí misma no sería un método confiable para conocer el origen de un basalto dado.

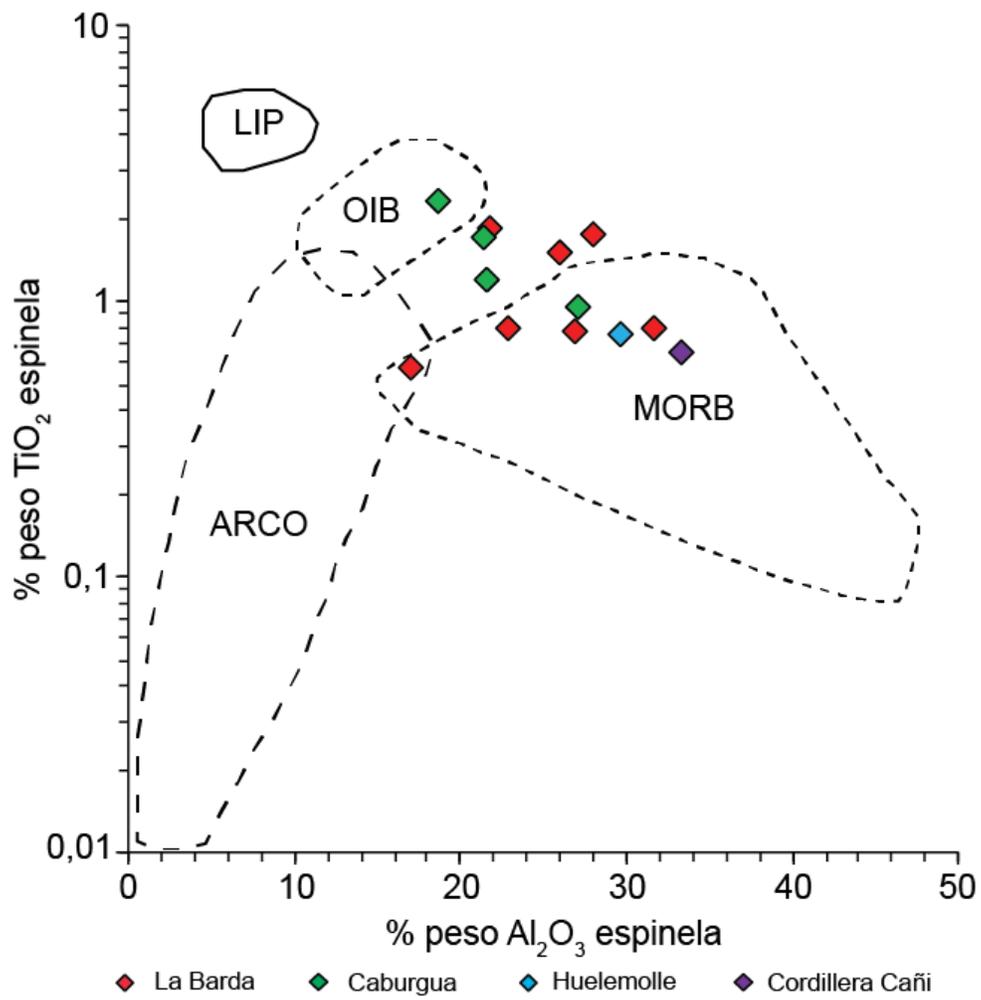


Figura 35. Gráfico de discriminación entre espinelas con signatura de basaltos de arco, basaltos de islas oceánicas (OIB), basaltos de dorsal centro-oceánica (MORB) y basaltos de gran provincia ígnea (LIP), modificado de Kamenetsky et al. (2001).

4.3 Elementos de transición

En relación a la concentración de elementos de transición en las espinelas (Zn, Co, Mn, Cr, Ti, V), se puede determinar que, a las condiciones de fugacidad de oxígeno a las que se encuentran estas lavas, el vanadio está en forma de V^{4+} y tiende a concentrarse en mucho mayor medida en la porción de composición magnetita-ulvoespinela (es decir aquella de ordenamiento inverso) de las espinelas, alcanzando concentraciones de hasta 0,85 % en peso de V_2O_3 . El manganeso alcanza concentraciones de hasta 0,85% en peso de MnO, pero su distribución entre las espinelas s.s. y la titanomagnetita es mucho más pareja, sólo existiendo un pequeño aumento de su concentración en conjunto con el aumento de la concentración de Fe en la titanomagnetita. De forma contraria, el zinc muestra una mayor concentración en los núcleos de espinela s.s., llegando hasta 0,4% en peso de ZnO en éstos. El resto de los elementos analizados (Co y Ni) no presentan diferencias en sus concentraciones, que en todas las muestras se mantienen bajo un 0,2% en peso de NiO y CoO, por lo que éstos no se concentrarían en estas fases. Para los elementos V, Mn y Zn, sus concentraciones son mucho más bajas en los cristales que presentan zonación de Cr-Al que en aquellos formados con posterioridad y que tienen mayores concentraciones de Al y Fe. Las diferencias en concentración de elementos de transición expuestas son un reflejo de las afinidades de cada elemento (o especie) para reemplazar elementos mayores en la estructura cristalina, siendo la capacidad del V^{4+} de sustituir al Ti^{4+} en la estructura de la ulvoespinela el efecto más prominente.

4.4 Origen de las texturas y zonaciones composicionales en espinelas

Como vimos durante la introducción de este trabajo, las espinelas ricas en Cr, Al y Mg corresponden, junto al olivino, a las primeras fases en cristalizar durante el enfriamiento de un magma de composición basáltica (Hill y Roeder, 1974). Debido a esto, la textura y composición de estos minerales puede indicar las condiciones o procesos durante la estadía del magma en profundidad. Los minerales del grupo de la espinela encontrados en las lavas de los centros eruptivos menores Caburgua-Huelemolle estudiadas fueron clasificadas a partir de su textura y composición en cuatro grupos: (1) Espinelas con zonación de Cr-Al, (2) Espinelas sin zonación incluidas en fenocristales, (3) Espinelas con zonación normal y (4) Titanomagnetitas diseminadas en la matriz.

En base a su composición, rica en Cr, Al y Mg, los tres primeros grupos corresponden a espinelas que cristalizaron antes de la erupción de las lavas. La mayoría de estas espinelas tienen una composición de espinela s.s. a hercinita, variando en el caso de aquellas con zonación normal hacia una composición más rica en Fe^{2+} , Fe^{3+} y Ti hacia los bordes. Sin embargo en el caso de las lavas de La Barda se encontraron las espinelas del grupo 1, que tienen un núcleo de magnesiocromita (es decir, más rico en Cr y pobre en Al) y un borde de espinela s.s., este último de composición similar a las espinelas incluidas en fenocristales, sin presentar variación en términos de $Mg/(Mg+Fe^{2+})$ entre núcleo y borde.

Junto con estar restringidas sólo a las lavas de La Barda, las espinelas del grupo 1 son muy bajas en número y se encuentran acompañadas por espinelas más numerosas de los grupos 2 y 3. Sus núcleos presentan una forma subhedral, donde se distinguen claramente las caras de los cristales pero con esquinas redondeadas. Los cristales de este grupo se encuentran tanto en la matriz como incluidos en fenocristales, y presentan un tamaño igual o mayor a los cristales de otros grupos. El perfil composicional disponible de una cadena de tres cristales de este grupo muestra que además de presentar éstos una zonación en términos de $Cr/(Cr+Al)$ existe una correlación entre el tamaño de los cristales y el $Cr/(Cr+Al)$ máximo que estos alcanzan en su núcleo. A mayor tamaño de los núcleos de magnesiocromita, éstos tienen una mayor concentración de Cr, y no fue posible encontrar cristales con núcleos de magnesiocromita menores a 10 μm .

De acuerdo a trabajos experimentales (Hill y Roeder, 1974; Roeder y Reynolds, 1991), la temperatura, concentración de cromo en el líquido magmático y la fugacidad de oxígeno son claves para determinar el número y composición de las espinelas que cristalizan. En primer lugar la fugacidad de oxígeno controla la solubilidad del Cr en el líquido, aumentando la solubilidad de Cr cuando disminuye la fugacidad de oxígeno, mientras que una mayor concentración de Cr en el líquido provoca que se extienda la curva del liquidus de la espinela hacia valores más bajos de fugacidad de oxígeno. De acuerdo a los resultados de Hill y Roeder (1974), a una fugacidad de oxígeno baja, el número y tamaño de las espinelas en cristalizar es bajo y estas adquieren una composición más rica en Cr, mientras que a una fugacidad de oxígeno alta, las espinelas cristalizan en mayor número y adquieren una composición más rica en Al. Sin embargo el trabajo de Roeder y Reynolds (1991) muestra que, aunque la concentración de Cr en un líquido basáltico es muy sensible a la fugacidad de oxígeno, la composición de espinela coexistiendo con él es relativamente insensible a la fugacidad de oxígeno a valores en o bajo el *buffer* de fayalita-cuarzo-magnetita (FQM), debido a que es el

contenido de Cr^{3+} y no el Cr total disuelto en el líquido lo que controlaría, junto a la concentración de Al_2O_3 , la composición de la espinela en términos de $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$. Junto a esto, en este trabajo no fue encontrada evidencia (Capítulo 4.1.3) de una variación en la fugacidad de oxígeno entre la cristalización de los núcleos y bordes de las espinelas con zonación de Cr-Al.

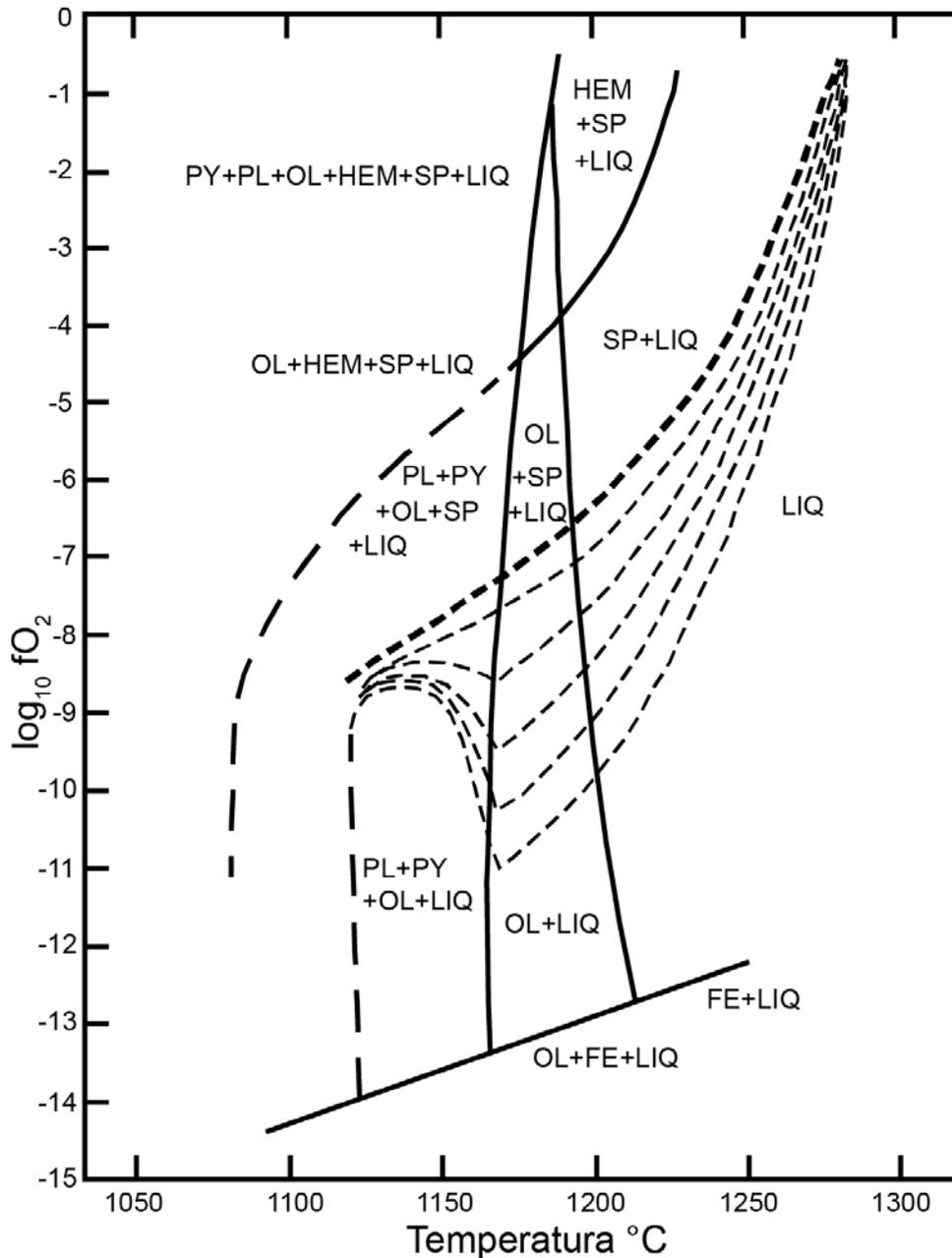


Figura 36. Gráfico de $\log f\text{O}_2$ vs temperatura experimental que ilustra las diferentes fases y sus campos de estabilidad que cristalizan a partir de un líquido de composición basáltica. Las líneas discontinuas en el campo de estabilidad de la espinela indican un aumento en el número y tamaño de los cristales de espinela desde alta a baja temperatura, cristalizando la mayoría a partir de la línea discontinua gruesa. LIQ: líquido, SP: espinela, OL: olivino, PY: piroxeno, PL: plagioclasa, HEM: hematita, FE: hierro metálico.

Los trabajos de Roeder et al. (2001) y Roeder et al. (2003) argumentan que una variación importante de $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$ a un $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})$ constante puede deberse tanto a una variación en la concentración de Al_2O_3 como se vio en el párrafo anterior, o a la cristalización controlada por difusión de las espinelas.

Una variación de la concentración de elementos en el líquido magmático puede ser atribuida a procesos como cristalización fraccionada o de mezcla de magmas. La cristalización de plagioclasa provocaría una disminución de la concentración de Al_2O_3 en el líquido y con ello una disminución del $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$ de las espinelas, caso contrario al observado para las espinelas con zonación de Cr-Al, mientras que la cristalización de olivino (teniendo los fenocristales de olivino de las lavas estudiadas una composición de Fo_{81-87}) si aumentaría la concentración de Al_2O_3 en el líquido, pero también tendría el efecto de aumentar la concentración relativa de Fe^{2+} versus el Mg, efecto que no se refleja en el $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})$ de la zonación de Cr-Al que se mantiene constante. Finalmente un cambio en la concentración de Al_2O_3 , debido a una mezcla de magmas podría explicar la variación en $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$ observada, como ha sido planteado para lavas de tipo MORB del Pacífico Oriental (Allan et al. 1988). Sin embargo no se encuentran otras evidencias de un proceso de este tipo en las lavas estudiadas. Junto con esto, los volúmenes involucrados en el volcanismo de los centros eruptivos menores Caburgua-Huelemolle son muy menores y por lo tanto no habría existido una cámara magmática de volumen suficiente para que se diera a cabo este proceso.

Los trabajos de Roeder et al. (2001) y Roeder et al. (2003) describen espinelas con zonación, donde existe una variación de su $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$ manteniendo un $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})$ constante. En estos trabajos, los autores sostienen que, debido a la gran diferencia en concentración de cromo entre las espinelas y el líquido basáltico a partir del cual cristalizan, sería la difusión del cromo en el líquido hacia el cristal en crecimiento lo que controlaría tanto la composición como la morfología de los cristales. Así, la necesidad de contar con un gran volumen de líquido para obtener el cromo necesario para formar las espinelas explica el pequeño tamaño que estas presentan.

La magnesiocromita, que se encuentra siempre formando el núcleo de los cristales del grupo 1, representaría los primeros cristales de espinela en cristalizar a partir del líquido basáltico. La variación en la composición de las espinelas desde magnesiocromita a la mucha más abundante espinela s.s. podría estar dada por el ascenso del magma hacia la superficie, donde ocurre una transición desde un crecimiento lento de pocos cristales de magnesiocromita a un crecimiento mucho más rápido de cristales de espinela s.s., con un $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$ más bajo. El hecho de que los núcleos más grandes de magnesiocromita tienen un $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$ mayor, indicaría que estos fueron los primeros en cristalizar, generando un empobrecimiento en la cantidad de cromo disponible en el líquido, provocando que cristales posteriores del mismo tipo sólo alcanzaran tamaños y un $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$ menor. Posteriormente, durante el ascenso, se alcanzan condiciones de temperatura ligeramente menores que permiten la cristalización de la espinela más rica en aluminio en mucho mayor número, como se observa en los resultados de Hill y Roeder (1974) (Figura 36) y que está representada por los bordes de espinela s.s. de los cristales con zonación de Cr-Al, las espinelas incluidas en fenocristales y los núcleos de las espinelas con zonación normal.

Las cadenas de cristales de espinela s.s., euhedrales, del mismo tamaño y composición indican también un crecimiento rápido controlado por la difusión del cromo.

Sekerka (1993) describe como cuando un cristal alcanza un tamaño crítico, la diferencia en supersaturación en el líquido adyacente a las caras y a las esquinas del cristal se hace lo suficientemente grande como para favorecer el crecimiento a partir de las esquinas del cristal. Así, cada cristal de la cadena crece hasta un cierto tamaño donde se favorece el crecimiento a partir de las esquinas y comienza a crecer un nuevo cristal de la cadena.

Conforme disminuye la temperatura y cristalizan distintas fases a partir del magma, las espinelas adquieren una composición cada vez más rica en hierro y titanio, disminuyendo su concentración de cromo, aluminio y magnesio. Esto se debe a la evolución de la composición del líquido residual ante la cristalización de olivino, clinopiroxeno, plagioclasa y espinelas en la matriz, llevando la composición de las espinelas desde espinelas s.s. y hercinitas hacia una composición de magnetita – ulvoespinela ($\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$). Esta evolución puede observarse claramente en los perfiles composicionales de las espinelas que presentan una zonación normal (grupo 3). Finalmente junto a los bordes de estas espinelas cristalizan en la matriz pequeños microlitos de titanomagnetita, últimas espinelas en cristalizar.

La zonación normal existente en las espinelas del Grupo 3 puede constituir desde un fino borde hasta ocupar 2/3 del área de un cristal observado bajo el microscopio. En aquellos casos donde el borde de titanomagnetita es suficientemente extenso como para ser analizado bajo microsonda electrónica, se observa que existe un cambio gradual en la composición desde espinela s.s. en el núcleo hasta titanomagnetita en los bordes. En el estudio en general de las espinelas se reconoce el llamado gap de la espinela (Roeder, 1994; Barnes y Roeder, 2001) que corresponde a la ausencia en muchos casos de espinelas con composiciones intermedias entre espinelas ricas en Cr, Al y Mg y espinelas ricas en Fe^{3+} y Fe^{2+} . Este gap es producto de una reacción entre las espinelas, clinopiroxeno y el líquido, que empobrece el líquido en cromo y evita la cristalización de espinelas hasta que un descenso de la temperatura y un aumento de la concentración de Fe^{3+} en el líquido vuelvan a hacer de la espinela una fase estable, en este caso con una composición más cercana a titanomagnetita. El trabajo de Hill y Roeder (1974) muestra cómo la existencia de este gap está controlada por la fugacidad de oxígeno. Este se presenta sólo a una baja fugacidad de oxígeno (menor a $\log f\text{O}_2 = -9$), mientras que a una fugacidad de oxígeno más alta no existe una interrupción en la cristalización de espinela ya que hay una cantidad suficiente de Fe^{3+} para estabilizarla (Figura 36). Por lo tanto, la forma gradual que toma el cambio de composición desde espinelas más primitivas hasta titanomagnetita indica que la fugacidad de oxígeno era relativamente alta durante su cristalización. Los descensos en la concentración de Al, Cr, y Mg, junto al aumento de la concentración de Fe^{2+} , Fe^{3+} y Ti en las espinelas del grupo 3 desde núcleo a borde son un reflejo de los cambios de composición del líquido residual ante la cristalización de plagioclasa, olivino y clinopiroxeno.

Como vimos los bordes de los cristales con zonación normal pueden presentarse de diversos tamaños o grosores. Esta diferencia podría estar dada por la tasa de enfriamiento del magma. Así encontramos que como en las lavas de Caburgua y Huelemolle las espinelas del grupo 3 presentan una zonación normal muy desarrollada, con un borde blanco formando casi 2/3 de los cristales, mientras que en La Barda y Cordillera Cañi este borde es en general mucho más delgado. Esto indicaría cualitativamente tasas menores de enfriamiento para las lavas de Caburgua y Huelemolle en comparación con aquellas de La Barda y Cordillera Cañi.

Los microlitos de titanomagnetita disseminados en la matriz de las lavas pueden presentarse de forma subhedral o esquelética y en ocasiones presentar exsolución de ilmenita. Los trabajos de Hammer (2006) y Mollo et al (2013) muestran cómo varía la morfología de los microlitos de titanomagnetita en lavas de composición básica. Bajo tasas rápidas de enfriamiento, debido a un mayor superenfriamiento, los microlitos de titanomagnetita adquieren formas esqueléticas, mientras que ante una tasa más baja estos presentan formas subhedrales (Figura 37). Junto con esto, el trabajo de Turner et al. (2008) muestra cómo la velocidad de ascenso del magma afecta el desarrollo de exsolución de ilmenita a partir de un cristal de titanomagnetita, diferenciando entre erupciones de ascenso rápido (explosivas), donde el material expulsado es enfriado rápidamente antes de que pueda oxidarse y generar exsolución, frente a erupciones efusivas de ascenso lento donde el enfriamiento es más lento y existe un tiempo suficiente para que el magma se oxide y se genere una exsolución de ilmenita.

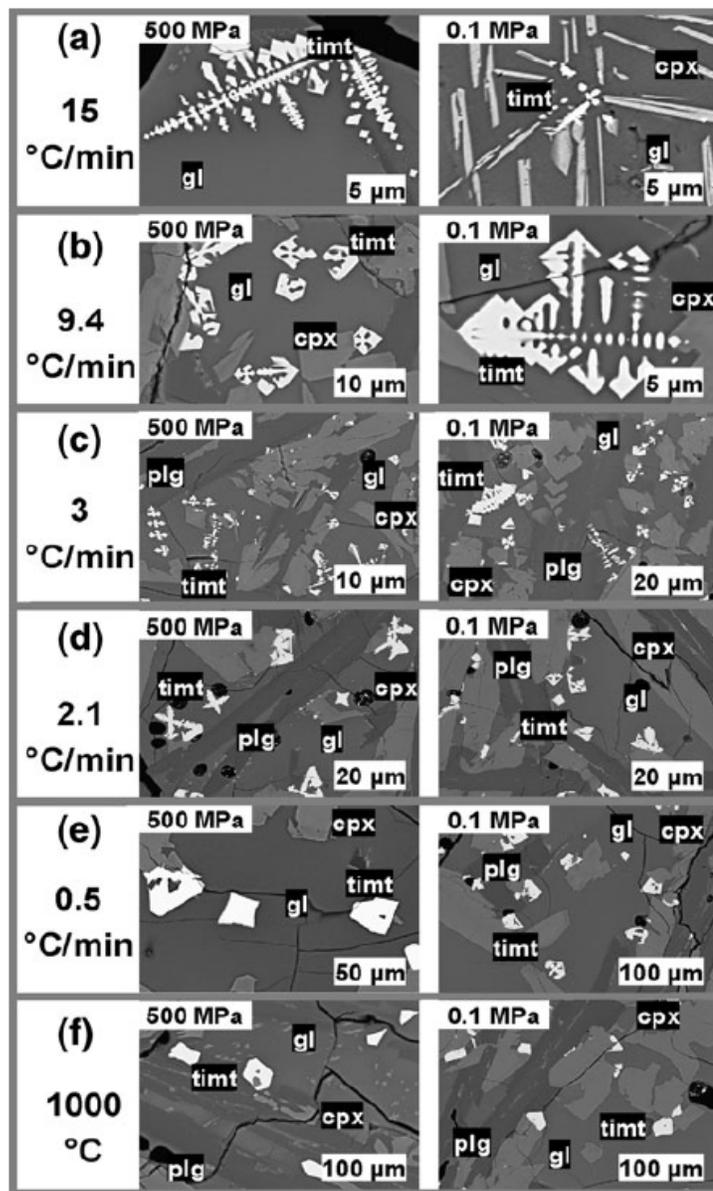


Figura 37. Relación entre la textura de los microlitos de titanomagnetita y la tasa de enfriamiento, para muestras enfriadas desde 1250 a 1000 °C, a presiones de 500 MPa y 0,1 MPa. Obtenido de Mollo et al. (2013).

En relación a los cristales de titanomagnetita en la matriz de las rocas, se encuentra una relación entre la forma que presentan los cristales y la existencia o ausencia de ilmenita. La exsolución de ilmenita sólo se encuentra asociada a microlitos de titanomagnetita subhedrales, lo que indica un enfriamiento relativamente lento, como en los casos de las muestras de La Barda y Huelemolle. Por otra parte, los cristales de titanomagnetita con forma esquelética indican una tasa de enfriamiento mayor de la lava, encontrado esto en muestras provenientes de Caburgua, Huelemolle y Cordillera Cañi. El grupo Huelemolle está compuesto por tres conos y por ello es posible encontrar ambos casos.

Como no existe una completa correlación entre el tamaño que alcanzan los bordes de color blanco de los cristales con zonación normal y la morfología de los microlitos de titanomagnetita de la matriz, se postula que la formación de estos, aunque controlada por la tasa de enfriamiento de las lavas, se daría en distintas etapas, formándose la zonación normal de los cristales durante la fase final de ascenso y erupción y los microlitos de titanomagnetita cuando el flujo de lava se encuentra ya detenido y casi completamente sólido.

5 CONCLUSIONES

La mineralogía de espinelas de las lavas basálticas de los centros eruptivos menores Cabargua-Huelemolle está compuesta principalmente por minerales del grupo de la espinela, específicamente magnesiocromitas, espinelas, hercinitas y titanomagnetitas, clasificadas en 4 grupos:

- (1) Cristales con zonación de Cr-Al, que se componen de un núcleo de magnesiocromita y un borde de espinela, y se encuentran tanto en la matriz como incluidos en fenocristales de olivino, aunque en escaso número.
- (2) Cristales sin zonación, que tienen una composición de espinela y se encuentran incluidos en fenocristales de olivino y clinopiroxeno.
- (3) Cristales con zonación desde hercinita a titanomagnetita, los cuales se encuentran siempre en contacto con la matriz de la roca.
- (4) Microlitos de titanomagnetita diseminados en la matriz.

Se encuentra evidencia de un aumento en la concentración de vanadio en las espinelas con un aumento en el componente magnetita-ulvoespinela de éstas, lo que dificulta el uso de la concentración de este elemento traza como indicador de la fugacidad de oxígeno.

La composición de las espinelas y la ausencia de evidencia de una pausa en la cristalización de éstas (gap de la espinela) durante el ascenso y la evolución del magma producto de la cristalización de minerales silicatados indican que la fugacidad de oxígeno fue relativamente alta y se mantuvo constante, con un valor entre 0 a 2 unidades logarítmicas sobre el buffer de fayalita-cuarzo-magnetita.

Las espinelas presentan evidencia de una fuerte variación en la tasa de crecimiento de los cristales y que se manifiesta tanto en un cambio de la composición desde magnesiocromitas hacia espinelas s.s. como en la formación de cadenas de cristales de similar tamaño y composición, controlado por la difusión de cromo a través del líquido hacia los cristales en crecimiento.

La influencia de la difusión de cromo en el crecimiento y composición de las espinelas añade una dificultad para los modelos que intentan relacionar la composición del líquido en equilibrio con las espinelas en términos del contenido de aluminio y titanio. Esto también afecta los intentos de establecer una relación entre el contenido de aluminio de las espinelas y el ambiente de origen de los basaltos de los que forman parte.

Los microlitos de titanomagnetita en la matriz y la exsolución de ilmenita a partir de la titanomagnetita representan el último estadio de enfriamiento de los basaltos en la superficie, reconociéndose diferencias en la tasa de enfriamiento entre los distintos flujos analizados.

BIBLIOGRAFÍA

- Allan, J. (1992). Cr-spinel as a petrogenetic indicator: deducing magma composition from spinel in highly altered basalts from the Japan Sea, Sites 794 and 797. *Proc. Ocean Drilling*, 127/128, 837-847.
- Allan, J., Sack, R., & Batiza, R. (1988). Cr-rich spinels as petrogenetic indicators: MORB-type lavas from the Lamont seamount chain, eastern Pacific. *American Mineralogist*, 73, 741-753.
- Augé, T. (1987). Chromite deposits in the northern Oman ophiolite: Mineralogical constraints. *Mineralium Deposita*, 22, 1-10.
- Ballhaus, C., Berry, R., & Green, D. (1991). High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 107, 27-40.
- Barnes, S., & Roeder, P. (2001). The Range of Spinel Compositions in Terrestrial Mafic and Ultramafic Rocks. *Journal of Petrology*, 42(12), 2279-2302.
- Buddington, A., & Lindsley, D. (1964). Iron-Titanium Oxide Minerals and Synthetic Equivalents. *Journal of Petrology*, 5, 310-357.
- Canil, D. (2002). Vanadium in peridotites, mantle redox and tectonic environments: Archean to present. *Earth and Planetary Science Letters*, 195, 75-90.
- Cembrano, J., & Lara, L. (2009). The link between volcanism and tectonics in the southern volcanic zone of the Chilean Andes: A review. *Tectonophysics*, 471, 96-113.
- Cembrano, J., Hervé, F., & Lavenu, A. (1996). The Liquiñe-Ofqui fault zone: a long-lived intra-arc fault system in southern Chile. *Tectonophysics*, 259, 55-66.
- Charrier, R., Baeza, O., Elgueta, S., Flynn, J., Gans, F., Kay, S., . . . Zurita, E. (2002). Evidence for Cenozoical extensional basin development and tectonic inversion south of the flat-slab segment, southern Central Andes, Chile (33°-36°S.L.). *Journal of South American Earth Sciences*, 15, 115-137.
- Clynne, M., & Borg, L. (1997). Olivine and chromian spinel in primitive calc-alkaline and tholeiitic lavas from the southernmost Cascade Range, California: A reflection of relative fertility of the source. *Canadian Mineralogist*, 35, 453-472.
- Farías, M. (2007). *Tectónica y erosión en la evolución del relieve de los Andes de Chile central durante el Neógeno*. Obtenido de <http://www.repositorio.uchile.cl/handle/2250/102978>
- Ghiorso, M., & Evans, B. (2008). Thermodynamics of Rhombohedral Oxide Solutions and a Revision of the Fe-Ti Two-Oxide Geothermometer and Oxygen-Barometer. *American Journal of Science*(308), 957-1039.
- Ghiorso, M., & Sack, R. (1991). Fe-Ti oxide geothermometry - Thermodynamic formulation and the estimation of intensive variables in silicic magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 108, 485-510.
- Hammer, J. E. (2006). Influence of fO₂ and cooling rate on the kinetics and energetics of Fe-rich basalt crystallization. *Earth and Planetary Science Letters*, 248, 618-637.

- Herd, C. (2008). Basalts as probes of Planetary Interior Redox State. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 68, 527-553.
- Hervé, F. (1994). The Southern Andes between 39° and 44°S latitude: the geological signature of a transpressive tectonic regime related to magmatic arc. En K. Reutter, E. Scheuber, & P. Wigger (Edits.), *Tectonics of the Southern Central Andes* (págs. 243-248). Springer Verlag.
- Hickey-Vargas, R., Sun, M., & Holbik, S. (2016). Geochemistry of basalts from small eruptive centers near Villarrica stratovolcano, Chile: Evidence for lithospheric mantle components in continental arc magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 185, 358-382.
- Hill, R., & Roeder, P. (1974). The Crystallization of Spinel from Basaltic Liquid as a Function of Oxygen Fugacity. *The Journal of Geology*, 82(6), 709-729.
- Kamenetsky, V., Crawford, A., & Meffre, S. (2001). Factors Controlling Chemistry of Magmatic Spinel: an Empirical Study of Associated Olivine, Cr-spinel and Melt Inclusions from Primitive Rocks. *Journal of Petrology*, 42(4), 655-671.
- Lattard, D., Sauerzapf, U., & Kasemann, M. (2005). New calibration data for the Fe-Ti oxide thermo-oxybarometers from experiments in the Fe-Ti-O system at 1 bar, 1000-1300 °C and a large range of oxygen fugacities. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149, 735-754.
- Lee, C.-T. A., Leeman, W. P., Canil, D., & Li, Z.-X. A. (2005). Similar V/Sc Systematics in MORB and Arc Basalts: Implications for the Oxygen Fugacities of their Mantle Source Regions. *Journal of Petrology*, 46(11), 2313-2336.
- Lindsley, D., & Frost, B. (1992). Equilibria among Fe-Ti oxides, pyroxenes, olivine and Quartz: Part I. Theory. *American Mineralogist*, 77, 987-1003.
- Loucks, R. (1996). A precise olivine-augite Mg-Fe exchange geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 125, 140-150.
- Maurel, C., & Maurel, P. (1982). Etude expérimentale de la distribution de l'aluminium entre bain silicaté basique et spinelle chromifère. Implications pétrogénétiques: teneur en chrome des spinelles. *Bulletin de Minéralogie*, 105, 197-202.
- Mollo, S., Putirka, K., & Iezzi, G. (2013). The control of cooling rate on titanomagnetite composition: implications for a geospeedometry model aplicable to alkaline rocks from Mt. Etna Volcano. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165, 457-475.
- Morgado, E. (2015). *Contrasting records from mantle to surface of holocene lavas of two nearby arc volcanic complexes: Caburga-Huelemolle small eruptive centers and Villarrica volcano, Southern Chile*. Santiago, Chile: Universidad de Chile - Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Obtenido de <http://repositorio.uchile.cl/handle/2250/135197>
- Morgado, E., Parada, M., Contreras, C., Castruccio, A., Gutiérrez, F., & McGee, L. (2015). Contrasting records from mantle to surface of holocene lavas of two nearby arc volcanic complexes: Caburga-Huelemolle small eruptive centers and Villarrica

- volcano, Southern Chile. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 306, 1-16.
- Nikolaev, G., Ariskin, A., Barmina, G., Nazarov, M., & Almeev, R. (2016). Test of the Ballhaus-Berry-Green Ol-Opx-Sp Oxybarometer and Calibration of a New Equation for estimating the Redox State of Melts Saturated with Olivine and Spinel. *Geochemistry International*, 54(4), 301-320.
- Ozawa, K. (1984). Olivine-spinel geospeedometry: Analysis of diffusion-controlled Mg-Fe²⁺ exchange. *Geochimica et Cosmochimica*, 48, 2597-2611.
- Papike, J., Burger, P., Bell, A., Shearer, C., Le, L., & Jones, J. (2015). Normal to inverse transition in martian spinel: Understanding the interplay between chromium, vanadium, and iron valence state partitioning through a crystal chemical lens. *American Mineralogist*, 100, 2018-2025.
- Papike, J., Karner, J., & Shearer, C. (2005). Comparative planetary mineralogy: Valence state partitioning of Cr, Fe, Ti and V among crystallographic sites in olivine, pyroxene and spinel from planetary basalts. *American Mineralogist*, 90, 277-290.
- Poustovetov, A., & Roeder, P. (2000). The distribution of Cr between basaltic melt and chromian spinel as an oxygen geobarometer. *The Canadian Mineralogist*, 39, 309-317.
- Righter, K., Leeman, W., & Hervig, R. (2006). Partitioning of Ni, Co and V between spinel-structured oxides and silicate melts: Importance of spinel composition. *Chemical Geology*, 227, 1-25.
- Roeder, P. (1994). Chromite: From the fiery rain of chondrules to the Kilauea Iki lava lake. *The Canadian Mineralogist*, 32, 729-746.
- Roeder, P., & Emslie, R. (1970). Olivine-Liquid Equilibrium. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 29, 275-289.
- Roeder, P., & Reynolds, I. (1991). Crystallization of Chromite and Chromium Solubility in Basaltic Melts. *Journal of Petrology*, 32(5), 909-934.
- Roeder, P., Poustetov, A., & Oskarsson, N. (2001). Growth forms and composition of chromian spinel in MORB magma; diffusion-controlled crystallization of chromian spinel. *Canadian Mineralogist*, 39, 397-416.
- Roeder, P., Thornber, C., Poustetov, A., & Grant, A. (2003). Morphology and composition of spinel in Pu'u 'Ō'o lava (1996-1998), Kilauea Volcano, Hawaii. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 123, 245-265.
- Scowen, P., Roeder, P., & Helz, R. (1991). Reequilibration of chromite within Kilauea Iki lava lake, Hawaii. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 107, 8-20.
- Sekerka, R. (1993). Role of instabilities in determination of the shapes of growing crystals. *Journal of Crystal Growth*, 128, 1-12.
- Smith, D., & Leeman, W. (2005). Chromian spinel-olivine phase chemistry and the origin of primitive basalts of the southern Washington Cascades. *Journal of volcanology and geothermal research*, 140, 49-66.

- Stern, C. R. (2004). Active Andean volcanism: its geologic and tectonic setting. *Revista Geológica de Chile*, 31(2), 161-206.
- Tassara, A., & Yañez, G. (2003). Relación entre el espesor elástico de la litósfera y la segmentación tectónica del margen andino (15-47°S). *Revista Geológica de Chile*, 30(2), 159-186.
- Turner, M., Cronin, S., Stewart, R., Bebbington, M., & Smith, I. (2008). Using titanomagnetite textures to elucidate volcanic eruption histories. *Geology*, 36(1), 31-34.
- Wijbrans, C., Klemme, S., Berndt, J., & Vollmer, C. (2015). Experimental determination of trace element partition coefficients between spinel and silicate melt : the influence of chemical composition and oxygen fugacity. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 169(45).
- Zaccarini, F., Garuti, G., Proenza, J., Campos, L., Thalhammer, O., Aiglsperger, T., & Lewis, J. (2011). Chromite and platinum group elements mineralization in the Santa Elena Ultramafic Nappe (Costa Rica): geodynamic implications. *Geologica Acta*, 9(3-4), 407-423.

ANEXOS

Anexo A Composición química de las espinelas

BARDA21-1 DER												
No.	SiO2	TiO2	V2O3	Al2O3	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CoO	NiO	ZnO	Total
108	0,47	2,64	0,45	7,41	18,84	61,51	0,66	4,50	0,12	0,03	0,12	96,74
109	0,14	2,45	0,39	7,17	21,03	59,79	0,64	4,72	0,14	0,07	0,12	96,66
110	0,08	2,16	0,34	8,45	24,89	54,94	0,70	4,93	0,09	0,04	0,14	96,77
111	0,05	1,81	0,27	11,07	27,05	50,50	0,67	5,56	0,11	0,03	0,19	97,32
112	0,07	1,12	0,18	16,81	29,16	43,22	0,60	6,68	0,07	0,03	0,23	98,18
113	0,07	0,95	0,15	20,08	30,33	39,31	0,64	7,39	0,10	0,03	0,28	99,31
114	0,03	0,87	0,14	21,37	30,65	37,58	0,61	7,37	0,09	0,04	0,35	99,09
115	0,06	0,84	0,15	22,17	30,45	37,55	0,65	7,65	0,06	0,02	0,32	99,92
116	0,15	0,81	0,12	22,91	29,35	37,37	0,58	8,27	0,11	0,05	0,27	100,00
117	0,10	0,85	0,14	22,61	29,83	37,28	0,62	7,88	0,10	0,07	0,31	99,79
118	0,03	0,93	0,14	21,73	29,74	38,23	0,60	7,88	0,09	0,09	0,34	99,79
119	0,08	1,03	0,14	19,59	29,05	40,74	0,61	7,44	0,12	0,04	0,34	99,18
120	0,03	1,56	0,27	13,34	27,38	48,02	0,71	5,97	0,11	0,00	0,22	97,62
121	0,05	2,03	0,36	9,59	25,70	53,34	0,75	5,14	0,11	0,04	0,22	97,34
122	0,07	2,39	0,41	7,83	22,72	57,83	0,74	4,79	0,12	0,03	0,08	97,02
123	0,07	2,71	0,51	6,73	19,22	62,18	0,73	4,28	0,11	0,04	0,14	96,73
124	0,10	3,87	0,56	5,63	16,35	65,84	0,64	3,88	0,09	0,04	0,11	97,11
125	0,05	4,50	0,60	5,68	12,98	68,56	0,58	3,75	0,10	0,07	0,15	97,02
126	0,20	2,48	0,62	5,27	10,40	73,39	0,49	3,40	0,10	0,04	0,13	96,52
127	0,32	20,49	0,71	2,18	6,95	61,67	0,26	2,28	0,12	0,00	0,01	94,99
128	0,78	27,41	0,72	0,91	4,66	58,47	0,15	1,38	0,11	0,00	0,04	94,64
129	0,28	22,53	0,84	1,29	3,61	65,16	0,21	2,44	0,11	0,01	0,05	96,53
130	0,13	7,98	0,73	6,49	5,59	72,87	0,35	3,45	0,11	0,03	0,08	97,81
131	0,15	14,10	0,79	2,83	3,74	69,92	0,27	2,60	0,13	0,02	0,09	94,64

BARDA21-1 IZQ												
No.	SiO2	TiO2	V2O3	Al2O3	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CoO	NiO	ZnO	Total
133	0,16	29,84	0,78	0,61	4,16	58,67	0,15	1,65	0,10	0,00	0,03	96,14
134	0,10	34,09	0,68	0,77	5,19	53,27	0,22	1,62	0,08	0,02	0,02	96,07
135	0,04	2,44	0,64	5,33	10,24	74,04	0,55	3,50	0,10	0,03	0,09	96,99
136	0,03	2,60	0,55	6,30	16,14	66,71	0,70	4,04	0,16	0,05	0,14	97,40
137	0,05	2,12	0,38	8,27	25,34	55,38	0,77	5,06	0,10	0,01	0,23	97,69
138	0,27	1,10	0,16	19,97	28,90	40,53	0,63	7,74	0,13	0,03	0,38	99,83
139	0,21	0,82	0,12	25,37	28,40	36,32	0,68	8,05	0,08	0,08	0,36	100,49
140	0,06	0,77	0,14	26,63	27,69	35,85	0,62	8,21	0,05	0,13	0,31	100,46
141	0,02	0,75	0,14	26,67	27,92	35,56	0,62	8,22	0,11	0,10	0,30	100,40
142	0,05	0,73	0,14	26,95	27,77	35,68	0,63	8,37	0,07	0,07	0,31	100,75
143	0,06	0,77	0,14	26,96	27,40	35,91	0,60	8,47	0,06	0,08	0,33	100,80
144	0,07	0,86	0,17	22,80	28,44	37,93	0,66	8,21	0,10	0,05	0,31	99,60
145	0,09	1,72	0,32	11,15	27,36	49,89	0,80	5,66	0,14	0,07	0,29	97,48
146	0,06	2,49	0,42	6,55	23,34	58,05	0,81	4,69	0,11	0,06	0,18	96,76

BARDA24-2												
No.	SiO2	TiO2	V2O3	Al2O3	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CoO	NiO	ZnO	Total
2	0,08	0,94	0,17	29,35	26,02	29,37	0,25	14,16	0,12	0,20	0,09	100,74
3	0,10	0,80	0,16	31,56	25,40	28,48	0,23	14,18	0,10	0,18	0,10	101,29
4	0,06	0,74	0,13	29,46	27,89	28,18	0,25	13,94	0,06	0,18	0,08	100,96
5	0,25	0,72	0,14	24,53	33,15	27,84	0,26	12,86	0,10	0,13	0,13	100,10
6	0,07	0,67	0,11	21,73	36,80	27,61	0,29	12,47	0,09	0,09	0,07	100,00
7	0,10	0,70	0,12	21,86	36,75	27,76	0,30	12,53	0,08	0,12	0,07	100,39
8	0,05	0,73	0,12	23,03	35,02	28,01	0,31	12,91	0,10	0,12	0,13	100,53
9	0,14	0,73	0,16	27,74	29,98	27,92	0,27	13,80	0,10	0,16	0,13	101,13
10	0,08	0,68	0,15	23,84	34,94	27,84	0,29	12,83	0,07	0,13	0,11	100,97
11	0,06	0,61	0,10	18,05	41,60	27,25	0,35	11,88	0,08	0,10	0,12	100,20
12	0,09	0,57	0,09	17,13	43,08	26,59	0,30	11,73	0,07	0,10	0,05	99,80
13	0,09	0,56	0,11	17,57	42,71	26,57	0,30	11,92	0,08	0,14	0,08	100,11
14	0,06	0,56	0,09	17,68	42,85	26,30	0,29	12,05	0,05	0,12	0,08	100,14
15	0,07	0,55	0,14	17,24	43,18	26,48	0,30	11,79	0,09	0,09	0,13	100,05
16	0,07	0,57	0,09	16,93	43,37	26,57	0,35	11,65	0,11	0,11	0,12	99,95
17	0,05	0,63	0,09	17,38	42,40	27,22	0,32	11,42	0,10	0,12	0,11	99,84
18	0,03	0,74	0,15	22,38	35,51	28,34	0,31	12,62	0,07	0,15	0,12	100,43
19	0,08	0,78	0,13	29,00	28,21	28,00	0,29	13,71	0,04	0,17	0,13	100,54
20	0,08	0,82	0,15	26,20	31,12	28,56	0,30	13,28	0,09	0,12	0,10	100,82
21	0,05	0,79	0,14	24,83	32,24	28,95	0,28	13,02	0,11	0,10	0,11	100,63
22	0,10	0,82	0,18	29,03	27,83	28,73	0,27	13,98	0,09	0,16	0,07	101,26
23	0,08	0,87	0,15	30,34	25,36	29,26	0,31	14,06	0,08	0,14	0,11	100,75
24	0,04	0,99	0,18	28,50	26,14	30,70	0,27	13,02	0,09	0,16	0,07	100,18
25	0,08	1,22	0,20	24,53	25,71	35,95	0,33	10,49	0,09	0,06	0,10	98,77

BARDA24-3 CEN												
No.	SiO2	TiO2	V2O3	Al2O3	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CoO	NiO	ZnO	Total
26	0,07	1,65	0,27	26,78	22,84	35,05	0,28	13,16	0,10	0,13	0,08	100,41
27	0,03	1,86	0,32	23,02	25,20	37,22	0,30	12,16	0,09	0,12	0,13	100,44
28	0,07	1,86	0,32	21,76	26,22	37,31	0,30	11,92	0,09	0,11	0,07	100,01
29	0,06	1,83	0,32	23,56	24,17	37,02	0,29	13,40	0,07	0,14	0,11	100,96
30	0,09	1,59	0,24	25,86	23,80	34,51	0,30	13,56	0,09	0,15	0,16	100,35

BARDA24-3 INF												
No.	SiO2	TiO2	V2O3	Al2O3	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CoO	NiO	ZnO	Total
36	0,07	1,54	0,26	26,45	23,96	35,69	0,33	11,89	0,08	0,12	0,11	100,52
37	0,09	1,70	0,27	27,66	21,41	35,70	0,24	13,38	0,09	0,16	0,07	100,77
38	0,07	1,74	0,27	27,96	20,71	36,03	0,23	13,51	0,12	0,18	0,08	100,90
39	0,90	1,67	0,29	27,21	20,26	35,09	0,22	11,45	0,08	0,13	0,08	97,37
40	0,09	1,54	0,25	26,97	23,33	34,80	0,27	13,40	0,09	0,13	0,10	100,97

BARDA24-3 SUP												
No.	SiO2	TiO2	V2O3	Al2O3	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CoO	NiO	ZnO	Total
31	0,08	1,61	0,26	26,59	23,22	34,48	0,25	13,08	0,08	0,15	0,11	99,90
32	0,05	1,69	0,28	27,05	21,83	35,41	0,26	13,11	0,08	0,13	0,06	99,95
33	0,05	1,62	0,28	26,84	21,98	36,17	0,25	13,27	0,09	0,15	0,17	100,89
34	0,05	1,74	0,27	26,99	22,04	35,41	0,25	13,36	0,09	0,11	0,10	100,41
35	0,07	1,49	0,26	25,95	23,87	34,21	0,30	13,40	0,09	0,16	0,10	99,90

CAB31-1 TIMAG												
No.	SiO2	TiO2	V2O3	Al2O3	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CoO	NiO	ZnO	Total
62	1,05	16,52	0,69	1,63	0,03	72,07	0,55	1,77	0,14	0,00	0,13	94,59
63	1,14	18,74	0,79	1,61	0,03	71,44	0,69	1,80	0,11	0,03	0,13	96,51

CAB31-1												
No.	SiO2	TiO2	V2O3	Al2O3	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CoO	NiO	ZnO	Total
66	0,14	15,05	0,74	1,61	1,59	74,63	0,48	2,15	0,11	0,02	0,08	96,61
67	0,12	13,56	0,74	2,00	4,72	72,82	0,51	2,47	0,12	0,05	0,09	97,19
68	0,11	11,14	0,64	2,82	9,69	69,06	0,51	2,74	0,11	0,04	0,10	96,95
69	0,11	9,50	0,57	3,74	12,12	67,55	0,49	2,87	0,10	0,01	0,08	97,14
70	0,08	8,30	0,53	4,70	13,27	66,70	0,48	3,18	0,11	0,05	0,09	97,50
71	0,06	7,32	0,48	5,52	14,64	64,93	0,41	3,64	0,13	0,02	0,08	97,24
72	0,07	6,37	0,48	6,18	16,33	62,84	0,40	4,44	0,12	0,03	0,09	97,34
73	0,08	5,95	0,45	7,13	18,09	60,80	0,39	5,00	0,09	0,03	0,06	98,07
74	0,09	5,26	0,44	7,69	19,94	58,51	0,43	5,45	0,11	0,05	0,08	98,04
75	0,04	4,67	0,41	8,78	21,72	55,65	0,41	6,00	0,10	0,03	0,10	97,92
76	0,08	4,15	0,37	10,06	22,90	53,66	0,34	6,52	0,12	0,06	0,06	98,33
77	0,06	3,56	0,34	12,09	23,90	51,22	0,36	7,06	0,12	0,05	0,09	98,85
78	0,08	2,74	0,27	15,13	24,56	47,59	0,39	7,65	0,10	0,04	0,11	98,66
79	0,04	1,83	0,19	19,92	25,20	42,67	0,32	8,82	0,10	0,07	0,09	99,25
80	0,05	1,27	0,16	23,10	25,74	39,52	0,37	9,68	0,10	0,03	0,14	100,16
81	0,05	1,05	0,17	24,73	26,04	37,09	0,32	10,03	0,11	0,04	0,14	99,77
82	0,07	0,94	0,16	25,59	26,01	36,37	0,37	10,39	0,05	0,07	0,15	100,16
83	0,06	0,91	0,13	26,22	26,21	35,80	0,35	10,42	0,10	0,09	0,17	100,46
84	0,07	0,87	0,16	26,69	26,00	35,05	0,33	10,83	0,06	0,09	0,16	100,30
85	0,07	0,91	0,13	26,82	25,85	34,98	0,37	10,71	0,07	0,14	0,14	100,19
86	0,07	0,86	0,17	26,91	25,85	34,89	0,37	10,73	0,10	0,12	0,12	100,18
87	0,09	0,91	0,14	27,11	25,83	34,94	0,34	10,60	0,06	0,13	0,19	100,33
88	0,09	0,95	0,14	27,03	24,93	35,30	0,36	10,89	0,07	0,10	0,12	99,98
89	0,82	1,01	0,17	30,06	21,41	36,22	0,37	10,24	0,06	0,13	0,15	100,64

CAB31-2												
No.	SiO2	TiO2	V2O3	Al2O3	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CoO	NiO	ZnO	Total
98	0,15	12,92	0,81	2,81	10,04	66,03	0,50	2,94	0,12	0,03	0,11	96,46
99	0,10	8,92	0,57	5,10	15,74	62,26	0,48	3,47	0,08	0,07	0,08	96,85
100	0,46	6,37	0,47	6,24	18,49	59,60	0,41	4,31	0,14	0,09	0,04	96,63
101	0,06	5,53	0,43	7,11	20,07	58,26	0,45	5,34	0,11	0,07	0,04	97,46
102	0,12	5,09	0,40	8,08	20,44	57,04	0,41	5,83	0,11	0,06	0,07	97,66
103	0,04	4,40	0,34	9,76	22,03	54,17	0,36	6,38	0,11	0,07	0,09	97,75
104	0,04	2,71	0,23	15,63	24,08	47,10	0,38	8,00	0,12	0,03	0,10	98,41
105	0,06	1,69	0,14	21,47	23,79	42,08	0,36	9,39	0,10	0,08	0,09	99,25
106	0,01	2,27	0,19	19,48	21,83	45,18	0,36	9,02	0,14	0,05	0,15	98,69
107	0,06	4,47	0,32	10,70	20,02	55,17	0,40	6,48	0,09	0,08	0,08	97,87

CAB31-2 NZ												
No.	SiO2	TiO2	V2O3	Al2O3	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CoO	NiO	ZnO	Total
93	0,09	2,29	0,20	18,65	23,28	43,40	0,31	10,40	0,11	0,07	0,10	98,90
94	0,04	1,19	0,18	21,61	29,91	33,82	0,28	11,84	0,09	0,13	0,08	99,16
95	0,13	5,51	0,43	9,82	15,16	57,23	0,38	7,24	0,14	0,12	0,06	96,21

CORD22A-1 EXT												
No.	SiO2	TiO2	V2O3	Al2O3	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CoO	NiO	ZnO	Total
56	0,44	8,45	0,46	6,40	15,62	59,90	0,51	4,44	0,11	0,07	0,11	96,51
57	0,10	9,87	0,59	4,41	10,45	66,49	0,52	4,14	0,12	0,12	0,10	96,92
58	0,09	20,07	0,61	3,45	7,84	59,88	0,41	3,54	0,11	0,09	0,08	96,18
59	0,30	21,12	0,61	3,10	5,72	61,16	0,46	3,39	0,11	0,07	0,09	96,13
60	2,54	12,61	0,64	4,78	4,48	67,67	0,40	4,83	0,13	0,10	0,05	98,23

CORD22A-1 INT												
No.	SiO2	TiO2	V2O3	Al2O3	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CoO	NiO	ZnO	Total
41	1,11	0,78	0,15	31,80	22,52	28,67	0,25	14,34	0,08	0,25	0,13	100,08
42	0,08	0,73	0,16	32,30	23,37	28,25	0,24	14,04	0,07	0,26	0,13	99,63
43	0,08	0,69	0,16	32,77	23,51	27,90	0,26	14,37	0,04	0,27	0,06	100,12
44	0,11	0,70	0,15	32,42	23,49	27,95	0,23	14,22	0,10	0,24	0,15	99,76
45	0,08	0,77	0,17	32,23	23,47	28,38	0,27	13,93	0,10	0,21	0,13	99,73
46	0,06	0,75	0,19	32,65	23,48	28,15	0,24	14,25	0,11	0,21	0,14	100,22
47	0,10	0,69	0,13	32,73	23,42	27,72	0,27	14,05	0,09	0,24	0,13	99,57
48	0,08	0,67	0,15	32,74	23,64	27,98	0,25	14,28	0,07	0,24	0,16	100,26
49	0,06	0,68	0,18	33,16	23,47	27,42	0,22	14,42	0,07	0,20	0,16	100,04
50	0,02	0,66	0,14	33,32	23,04	27,62	0,28	14,49	0,08	0,26	0,14	100,05
51	0,05	0,69	0,16	33,11	23,08	27,92	0,25	14,32	0,08	0,25	0,11	100,04
52	0,10	0,80	0,14	32,17	22,94	28,94	0,23	14,11	0,08	0,25	0,10	99,86
53	0,03	0,88	0,17	31,54	22,83	29,85	0,29	13,61	0,10	0,18	0,09	99,57
54	0,05	0,81	0,18	32,40	22,62	28,98	0,24	14,05	0,08	0,24	0,13	99,78
55	0,12	0,87	0,19	31,70	22,87	29,55	0,24	14,06	0,10	0,27	0,09	100,08

HUEL2-2												
No.	SiO2	TiO2	V2O3	Al2O3	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CoO	NiO	ZnO	Total
31	0,05	12,44	0,68	3,55	4,23	72,73	0,50	3,26	0,11	0,01	0,04	97,60
32	0,06	11,84	0,62	3,81	6,31	70,59	0,47	3,56	0,11	0,02	0,06	97,45
33	0,02	10,96	0,59	4,24	9,24	69,03	0,46	3,61	0,09	0,03	0,11	98,37
34	0,04	9,72	0,56	4,88	12,85	65,90	0,49	3,64	0,10	0,02	0,07	98,28
35	0,03	7,74	0,47	6,32	17,58	61,65	0,53	3,88	0,12	0,02	0,14	98,49
36	0,04	5,45	0,40	10,52	21,20	56,15	0,45	4,42	0,13	0,00	0,17	98,93
37	0,00	1,46	0,16	25,98	22,70	41,36	0,42	7,46	0,10	0,07	0,28	100,00
38	0,05	0,90	0,20	28,76	23,79	38,32	0,44	7,68	0,08	0,08	0,24	100,53
39	0,00	0,76	0,18	29,54	23,96	37,57	0,42	7,97	0,10	0,11	0,27	100,88
40	0,06	0,76	0,19	29,57	24,32	36,94	0,41	8,32	0,12	0,14	0,25	101,07

SN5-1												
No.	SiO2	TiO2	V2O3	Al2O3	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CoO	NiO	ZnO	Total
1	0,82	0,90	0,19	20,24	36,05	30,90	0,34	10,87	0,08	0,07	0,07	100,52
2	0,09	0,35	0,11	20,15	41,64	24,45	0,32	12,30	0,08	0,11	0,10	99,70
3	0,09	0,35	0,10	20,76	42,40	22,96	0,32	12,68	0,06	0,12	0,10	99,93
4	0,12	0,30	0,10	20,48	42,67	22,17	0,32	13,50	0,09	0,14	0,09	99,99
5	0,11	0,30	0,11	21,16	42,82	21,72	0,28	13,10	0,08	0,15	0,07	99,90
6	0,07	0,29	0,10	21,13	43,00	21,32	0,31	13,08	0,08	0,13	0,14	99,66
7	0,11	0,29	0,10	21,15	43,10	21,10	0,27	13,59	0,09	0,16	0,09	100,05
8	0,10	0,29	0,10	21,52	43,01	21,04	0,27	13,52	0,04	0,13	0,06	100,09
9	0,12	0,28	0,12	22,45	42,12	20,79	0,30	13,79	0,08	0,19	0,06	100,30
10	0,08	0,32	0,11	23,27	41,23	20,82	0,27	13,98	0,04	0,20	0,07	100,39

SN5-2 INF												
No.	SiO2	TiO2	V2O3	Al2O3	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CoO	NiO	ZnO	Total
21	0,09	0,34	0,09	19,87	42,63	24,22	0,33	11,88	0,07	0,10	0,08	99,71
22	0,10	0,31	0,10	19,71	42,28	24,56	0,30	11,96	0,06	0,07	0,11	99,57
23	0,10	0,43	0,13	18,95	40,81	27,48	0,32	10,54	0,08	0,06	0,12	99,02
24	0,05	0,49	0,12	18,86	40,20	28,26	0,33	10,54	0,08	0,06	0,09	99,09
26	0,06	0,28	0,10	18,57	44,52	23,10	0,36	12,17	0,08	0,11	0,11	99,46
27	0,07	0,30	0,08	19,31	44,52	22,54	0,30	12,51	0,08	0,09	0,10	99,90
28	0,10	0,37	0,11	19,83	42,16	24,79	0,31	11,81	0,08	0,08	0,13	99,76
29	0,34	0,35	0,11	18,28	40,37	25,29	0,32	10,59	0,11	0,11	0,13	96,00
30	0,23	0,60	0,14	19,29	38,22	30,10	0,35	9,58	0,07	0,02	0,13	98,72

SN5-2 SUP												
No.	SiO2	TiO2	V2O3	Al2O3	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CoO	NiO	ZnO	Total
11	0,11	0,31	0,12	20,85	43,39	20,97	0,28	13,70	0,06	0,18	0,03	100,01
12	0,09	0,29	0,11	20,64	43,67	21,10	0,29	13,53	0,09	0,12	0,08	100,02
13	0,11	0,30	0,14	20,81	43,34	21,52	0,28	13,40	0,10	0,13	0,08	100,22
14	0,10	0,33	0,11	20,72	42,89	22,27	0,32	13,24	0,11	0,10	0,12	100,31
15	0,05	0,36	0,11	20,23	42,03	23,87	0,31	12,49	0,07	0,13	0,11	99,76
16	0,11	0,38	0,13	19,22	42,10	25,60	0,36	11,47	0,07	0,08	0,09	99,61
17	0,09	0,33	0,10	19,83	42,56	24,45	0,29	11,79	0,07	0,09	0,10	99,71
18	0,15	0,34	0,12	20,49	42,39	23,74	0,31	12,39	0,06	0,11	0,09	100,18
19	0,10	0,35	0,15	19,52	41,90	25,16	0,35	11,84	0,07	0,09	0,07	99,61

SN6-2 CDER												
No.	SiO2	TiO2	V2O3	Al2O3	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CoO	NiO	ZnO	Total
71	0,26	3,09	0,27	17,32	18,77	48,54	0,33	8,89	0,10	0,12	0,08	97,77
72	0,08	2,99	0,29	17,41	19,78	48,11	0,36	9,58	0,10	0,13	0,07	98,90
73	0,08	3,00	0,29	16,94	20,14	48,10	0,34	9,49	0,12	0,10	0,07	98,68
74	0,05	3,07	0,26	16,31	20,20	48,54	0,31	9,27	0,10	0,15	0,10	98,37
75	0,05	3,24	0,30	15,80	19,97	48,94	0,32	9,51	0,08	0,13	0,10	98,44
76	0,07	3,44	0,31	15,33	19,25	50,35	0,31	9,16	0,12	0,08	0,09	98,51
77	0,07	3,56	0,30	15,08	18,78	50,61	0,34	9,03	0,09	0,11	0,11	98,08
78	0,08	3,70	0,33	14,77	18,43	51,20	0,34	9,22	0,11	0,13	0,07	98,39
79	0,08	3,65	0,30	14,71	18,11	51,21	0,31	9,04	0,10	0,14	0,08	97,73
80	0,13	3,54	0,33	14,78	17,89	51,07	0,38	8,98	0,13	0,12	0,06	97,41

SN6-2 CIZQ												
No.	SiO2	TiO2	V2O3	Al2O3	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CoO	NiO	ZnO	Total
61	0,07	3,29	0,29	15,25	20,70	48,57	0,28	9,38	0,10	0,11	0,14	98,18
62	0,07	3,18	0,28	14,80	22,31	47,43	0,32	9,58	0,12	0,14	0,08	98,30
63	0,09	3,50	0,28	14,82	20,65	49,17	0,34	9,55	0,12	0,10	0,12	98,74
64	0,04	3,51	0,32	15,11	20,20	48,58	0,31	9,28	0,11	0,13	0,09	97,68
65	0,04	3,20	0,31	14,99	21,99	47,28	0,34	9,43	0,13	0,10	0,07	97,88
66	0,08	3,34	0,28	15,42	21,35	47,26	0,31	9,66	0,09	0,16	0,05	98,01
67	0,09	3,31	0,28	16,06	20,32	47,64	0,28	9,56	0,08	0,16	0,04	97,83
68	0,08	2,93	0,25	17,27	20,94	46,63	0,33	10,11	0,09	0,17	0,08	98,88
69	0,07	2,41	0,23	18,54	23,08	43,24	0,32	10,68	0,10	0,19	0,05	98,90
70	0,07	2,39	0,21	19,62	22,23	42,87	0,27	10,74	0,12	0,21	0,07	98,81

SN6-2 DER												
No.	SiO2	TiO2	V2O3	Al2O3	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CoO	NiO	ZnO	Total
81	0,10	1,63	0,23	24,73	22,74	37,24	0,28	11,60	0,08	0,16	0,10	98,88
82	0,06	1,63	0,22	23,83	23,92	36,81	0,28	11,91	0,03	0,15	0,03	98,88
83	0,04	1,53	0,24	23,14	25,40	36,45	0,30	11,91	0,14	0,17	0,12	99,44
84	0,05	1,58	0,22	22,64	26,00	36,42	0,26	11,68	0,10	0,07	0,10	99,13
85	0,07	1,59	0,25	22,92	26,12	36,18	0,26	12,02	0,08	0,15	0,09	99,73
86	0,06	1,59	0,22	23,19	25,42	36,72	0,29	11,74	0,08	0,22	0,11	99,63
87	0,05	1,62	0,19	23,43	24,86	36,74	0,27	11,76	0,09	0,13	0,09	99,24
88	0,09	1,62	0,23	22,77	24,96	37,09	0,32	11,70	0,08	0,11	0,16	99,13
89	0,05	1,57	0,20	22,21	25,78	36,80	0,30	11,63	0,11	0,12	0,07	98,83
90	0,11	1,53	0,20	21,85	26,13	36,43	0,28	11,57	0,08	0,14	0,15	98,46

SN6-2 IZQ1												
No.	SiO2	TiO2	V2O3	Al2O3	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CoO	NiO	ZnO	Total
47	0,05	0,81	0,14	22,54	33,69	29,09	0,29	12,64	0,11	0,26	0,10	99,72
48	0,09	0,82	0,12	27,57	28,12	28,84	0,26	13,52	0,05	0,24	0,14	99,77
49	0,04	0,84	0,17	25,43	30,13	29,15	0,28	13,00	0,07	0,22	0,08	99,40
50	0,08	0,83	0,14	27,86	27,61	28,86	0,24	13,58	0,06	0,23	0,10	99,59

SN6-2 IZQ2												
No.	SiO2	TiO2	V2O3	Al2O3	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CoO	NiO	ZnO	Total
51	0,07	0,79	0,13	29,64	25,55	29,08	0,29	13,69	0,08	0,27	0,12	99,72
52	0,08	0,79	0,16	29,76	25,99	28,75	0,25	13,95	0,06	0,26	0,09	100,14
53	0,06	0,81	0,14	29,69	26,20	28,69	0,22	14,19	0,08	0,26	0,10	100,44
54	1,32	0,81	0,16	31,81	25,83	28,78	0,26	12,75	0,09	0,24	0,07	102,12
55	0,22	0,84	0,14	30,90	25,71	29,70	0,26	12,57	0,08	0,27	0,09	100,78

SN6-2 IZQ3												
No.	SiO2	TiO2	V2O3	Al2O3	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CoO	NiO	ZnO	Total
56	0,11	0,79	0,16	28,48	26,81	28,82	0,25	13,35	0,03	0,26	0,11	99,17
57	0,04	0,78	0,15	26,67	28,67	28,74	0,27	13,22	0,11	0,25	0,11	98,99
58	0,02	0,79	0,14	28,01	27,48	28,83	0,24	13,63	0,07	0,27	0,11	99,59
59	0,07	0,78	0,16	29,37	26,29	28,74	0,26	13,75	0,04	0,25	0,08	99,79
60	0,05	0,77	0,14	29,49	26,26	28,78	0,24	13,71	0,04	0,23	0,08	99,79