

Empleo de la composición química de minerales ferromagnesianos como indicadores de variables termodinámicas y químicas en la cristalización de rocas ígneas: aplicación a los casos particulares de biotitas y granitoides del centro oeste de España

por J. SAAVEDRA, A. GARCÍA SÁNCHEZ, S. RODRÍGUEZ PÉREZ
y M. CARIDAD GONZÁLEZ CUASANTE *

RESUMEN

Se establecen en biotitas las relaciones entre: Rb y K/Rb y la naturaleza del granito, funciones de los contenidos en Al, Fe y Mg y la alcalinidad y temperatura en la cristalización, y finalmente, paragénesis de minerales aluminicos, grado de influencia en los diversos elementos en las esferas de coordinación tetraédrica y octaédrica, y variaciones de contenidos en elementos trazas con la alcalinidad. Las conclusiones se vinculan a la génesis de yacimientos típicamente asociados a granitos.

RÉSUMÉ

On a établi des relations entre: Rb y K/Rb et la nature du granite, entre des fonctions des teneurs en Al, Fe et Mg et l'alcalinité et température dans la cristallisation, et finalement, entre la paragenèse des divers minéraux du Al et le degré d'influence sur plusieurs éléments en les sphères de coordination tétraédrique et octaédrique et des variations de teneurs en éléments traces selon l'alcalinité.

En los estudios anteriores sobre biotitas de rocas graníticas de la provincia de Salamanca (SAAVEDRA y GARCÍA SÁNCHEZ, 1973; SAAVEDRA y cols., 1974) se puso de relieve que la distribución de elementos menores y trazas en biotitas se regía por la electronegatividad o, en general, por las propiedades ácidas o básicas de los iones en un medio rico en cuarzo. Se demostraba también que algunas variaciones en composición química de la roca se traducían directamente en las composiciones químicas de las biotitas y que la presencia de otros minerales de contenidos en hierro y/o aluminio variables (plagioclasas, cordierita y an-

dalucita) estaban en relación con el quimismo de dichas biotitas. La cordierita se desarrollaba más cuando las plagioclasas eran del término oligoclasa cálcica. Al pasar de éstas a andesinas, disminuía el Al de la biotita y caía bruscamente el contenido en cordierita. La coexistencia de biotita muy aluminica con minerales más ricos en aluminio, albíta u oligoclasa ácida y andalucita, se realizaba igualmente a expensas de la cordierita.

En este trabajo se pretende aportar pruebas de que la composición química de la biotita está afectada no solamente por la naturaleza del origen del granito, sino también por la mayor o menor alcalinidad del medio en el momento de cristalización de este mineral. Para ello se han utilizado los datos de los trabajos anteriores y se han efectuado los análisis necesarios sobre las mismas muestras exactamente, repitiendo en ocasiones las determinaciones dudosas o cuya precisión se consideró insuficiente.

La bibliografía indica que el contenido en elementos trazas precisa las tendencias evidenciadas por la composición en elementos mayores. Son especialmente sugestivas las relaciones entre elementos con comportamiento geoquímico semejante. STAUROV (1971), utilizando datos de granitos de diversas partes del mundo, ha señalado que la variación decreciente de la relación K/Rb frente al aumento del contenido de Rb, sea en la roca o sea en la biotita, es típica de granitos de complejos diferenciados, mientras que si esta relación es creciente se trata de granitos anatócticos. Dicha variación, en los granitos aquí considerados corresponden al primero de los tipos indicados (SAAVEDRA, datos no publicados), pese a la presencia de minerales típicamente metamórficos.

* Centro de Edafología del C.S.I.C. y departamento de Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad, Salamanca.

Con respecto a la alcalinidad y temperatura de cristalización, la serie de trabajos de la escuela rusa es muy interesante. La relación directa entre la concentración de oxígeno y la alcalinidad (KORZHINSKY, 1963) puede evaluarse, ya que el contenido en O₂ se calcula a partir de la composición química (WONES y EUGSTER, 1965). Los diagramas de MARAKUSHEV y TARARIN (1965) dan estas variaciones relativas usando parámetros químicos que son función de los contenidos en Al y Fe de las biotitas.

Estas consideraciones justifican los datos aquí presentados. En la tabla 1 se indican los resultados

	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Vol.	1	Fe tot.	K/Rb	
1	33.20	0.32	9.56	3.03	26.5	61.6	64	
2	33.46	0.54	9.58	2.95	30.2	62.1	53	
3	33.10	0.41	9.64	3.66	28.8	65.9	67	
4	34.50	0.50	9.54	2.44	22.2	56.9	63	
5	35.00	0.37	9.80	2.26	24.2	65.6	65	
1a	6	32.40	0.32	9.99	3.90	26.4	61.9	67
7	33.80	0.42	10.00	2.75	26.5	67.4	53	
16	32.43	0.37	9.80	2.46	22.7	64.8	64	
17	34.61	0.36	9.83	2.51	23.6	62.5	49	
18	38.40	0.58	10.16	3.12	26.1	63.4	51	
19	32.40	0.32	9.34	3.27	22.7	61.6	41	
35	30.40	0.30	9.64	3.01	31.1	64.3	52	
8	32.40	0.41	8.92	2.60	24.6	69.7	58	
9	33.21	0.34	10.06	2.44	22.5	70.3	60	
10	32.38	0.30	8.04	4.03	25.7	58.8	64	
11	34.40	0.34	9.45	2.80	29.1	61.1	72	
12	34.61	0.28	9.64	2.55	22.8	56.2	68	
13	32.43	0.37	10.01	3.51	26.0	63.2	70	
14	34.80	0.32	10.00	2.34	19.4	54.8	77	
15	34.90	0.34	10.16	2.68	24.5	56.4	63	
20	36.60	0.39	8.65	2.33	29.5	69.4	38	
21	34.40	0.33	8.62	3.32	30.8	55.6	46	
23	32.40	0.46	8.92	3.08	29.3	68.5	50	
24	32.21	0.37	8.80	3.46	22.5	50.0	54	
25	34.20	0.39	9.84	2.90	31.5	62.1	76	
26	36.80	0.38	7.32	3.45	26.8	56.7	39	
27	34.40	0.32	9.08	2.75	29.3	63.6	36	
28	32.60	0.33	7.04	4.94	36.2	60.1	40	
29	33.45	0.36	7.76	4.03	28.8	68.2	29	
30	33.21	0.28	8.40	4.75	30.5	45.0	45	
31	34.40	0.28	9.80	2.41	27.9	69.5	33	
32	32.42	0.15	9.56	3.75	26.1	61.6	37	
33	33.20	0.34	9.91	3.88	33.2	66.4	19	
34	33.22	0.37	9.87	2.72	30.1	65.0	27	

TABLA 1.—Resultados del análisis químico y parámetros calculados. SiO₂, Na₂O, K₂O y volátiles en % en peso. Fe tot. (Fe tot./ Fe tot. + Mg) y i (Al/ Si + Al + Fe tot. + Mg) son relaciones molares. K/Rb, relación de sus respectivos % en peso.
 1a = granito cordierítico de Linares. Zona Externa.
 1b = granito sin cordierita de Linares. Zona Interna.
 2 = granito cordierítico y/o andalucítico de Sequeros.
 3 = granito de dos micas andalucítico, de Fuenteguinaldo.
 4 = granito de dos micas de Navasfrías.

obtenidos del análisis químico de las biotitas, así como los parámetros i (MARAKUSHEV y TARARIN, 1965, FE TOT. (MARAKUSHEV y TARARIN, 1965,

WONES y EUGSTER, 1965) y K/Rb, calculados a partir de estos valores y los complementarios tomados de la bibliografía del área regional aludida. En la tabla 2 expresadas las fórmulas estructurales corres-

	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Ti	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Mn	Na	K	X	Y	Z	
1	5.36	2.64	1.09	0.26	0.23	2.13	1.60	0.05	0.09	1.97	8.00	5.36	2.05	
2	5.20	2.80	1.10	0.32	0.56	1.82	1.98	0.06	0.16	1.89	8.00	5.54	2.05	
3	5.30	2.70	1.11	0.33	0.20	2.27	1.77	0.05	0.12	1.95	8.00	5.73	2.07	
4	5.65	2.38	0.85	0.40	0.26	2.17	2.08	0.04	0.15	1.96	8.00	5.50	2.11	
6	5.47	2.53	0.61	0.43	0.30	2.14	1.78	0.05	0.11	1.91	8.00	5.31	2.02	
1a	6	5.27	2.73	0.70	0.36	0.44	1.69	1.98	0.05	0.10	2.09	8.00	5.20	2.19
7	5.28	2.72	0.79	0.34	0.07	2.44	1.83	0.05	0.13	1.98	8.00	5.52	2.11	
16	5.25	2.75	0.17	0.58	0.26	2.60	1.77	0.04	0.11	1.88	8.00	5.42	1.99	
17	5.50	2.50	0.59	0.34	0.40	2.08	1.86	0.05	0.11	1.83	8.00	5.32	1.94	
18	6.03	1.97	1.33	0.30	0.09	1.58	1.56	0.03	0.07	2.03	8.00	4.87	2.10	
19	5.13	2.87	1.15	0.20	0.48	1.72	1.84	0.05	0.10	1.89	8.00	5.47	1.99	
35	5.00	3.00	1.14	0.22	0.10	2.61	1.82	0.05	0.09	2.02	8.00	5.31	2.11	
8	5.31	2.69	0.63	0.21	0.05	2.47	1.89	0.06	0.12	1.84	8.00	5.31	1.96	
9	5.40	2.60	0.34	0.33	0.44	2.44	1.76	0.05	0.10	2.09	8.00	5.36	2.19	
10	5.25	2.75	0.60	0.44	0.40	2.05	1.95	0.06	0.09	1.67	8.00	5.50	1.71	
11	5.27	2.73	1.04	0.33	0.31	1.98	1.71	0.06	0.10	1.85	8.00	5.43	1.98	
12	5.56	2.44	0.53	0.38	0.22	2.17	2.08	0.05	0.08	1.98	8.00	5.43	2.06	
13	5.30	2.70	0.69	0.22	0.78	1.68	1.88	0.06	0.11	2.11	8.00	5.31	2.22	
14	5.72	2.28	0.22	0.39	0.23	2.22	2.17	0.04	0.10	2.11	8.00	5.27	2.21	
15	5.58	2.42	0.78	0.24	0.50	1.67	2.10	0.05	0.10	2.07	8.00	5.34	2.17	
20	5.78	2.22	1.58	0.18	0.29	1.75	1.23	0.10	0.12	1.73	8.00	5.13	1.85	
21	5.45	2.59	1.48	0.17	0.43	1.43	1.58	0.08	0.12	1.75	8.00	5.17	1.87	
23	5.23	2.77	1.05	0.31	0.30	2.15	1.51	0.06	0.14	1.89	8.00	5.38	1.99	
24	5.18	2.82	0.89	0.31	0.33	2.38	1.75	0.05	0.11	1.84	8.00	5.71	1.95	
25	5.33	2.67	1.44	0.19	0.13	2.07	1.50	0.04	0.12	1.94	8.00	5.37	2.06	
26	5.60	2.40	1.12	0.29	0.34	1.60	2.01	0.06	0.11	1.47	8.00	5.42	1.58	
27	5.38	2.62	1.23	0.35	0.00	2.50	1.37	0.04	0.10	1.82	8.00	5.49	1.82	
28	4.91	3.09	1.79	0.18	0.21	1.64	1.78	0.05	0.10	1.37	8.00	5.75	1.47	
29	5.42	2.58	1.25	0.24	0.17	2.29	1.51	0.04	0.11	1.61	8.00	5.80	1.72	
30	5.40	2.60	1.12	0.29	0.02	2.49	1.52	0.03	0.09	1.76	8.00	5.47	1.84	
31	5.39	2.61	1.00	0.29	0.58	2.46	1.61	0.05	0.08	1.97	8.00	5.94	2.08	
32	5.40	2.60	0.86	0.32	0.19	2.40	1.65	0.04	0.05	2.01	8.00	5.46	2.06	
33	5.31	2.69	1.61	0.24	0.13	2.06	1.10	0.03	0.10	1.99	8.00	5.17	2.09	
34	5.33	2.67	1.26	0.25	0.17	2.61	1.09	0.05	0.11	2.02	8.00	5.33	2.13	

TABLA 2.—Fórmulas estructurales. X = elementos en coordinación tetraédrica (Si, AP^{IV}) Y = ídem, en coordinación octaédrica (AP^{IV}, Ti, Fe³⁺, Fe²⁺, Mg y Mn). Z = iones interfoliolares (Na, K).

pondientes, calculadas a partir de la composición química según los criterios usuales; no se ha incluido el Ca por haber sido imposible separar el apatito, que proporciona una cantidad de este elemento muy importante frente al total. En la tabla 3 se dan, finalmente, los valores medios para cada uno de los granitos fundamentales.

En la fig. 1 se observa que la relación K/Rb frente a Rb es decreciente en biotitas para todas las rocas consideradas, hecho típico (STAUROV, 1971) de granitos de complejos diferenciados. Se aprecia un cambio gradual, en sentido de diferenciación creciente, considerando la secuencia 1b-1a-2-3-4, que coincide con las observaciones de campo. Es decir que pese a la presencia de minerales metamórficos (cordierita o andalucita) la evolución no corresponde a granitos anatécicos, siendo entonces compatible el origen pri-

mario de estos minerales con la variación geoquímica, de acuerdo también con los argumentos petrográficos ordinarios como idiomorfismo, etc.

Las conclusiones de SAAVEDRA y cols. (1974) se confirman a la vista de los resultados de la tabla 3. Las biotitas que no coexisten con silicatos ricos en

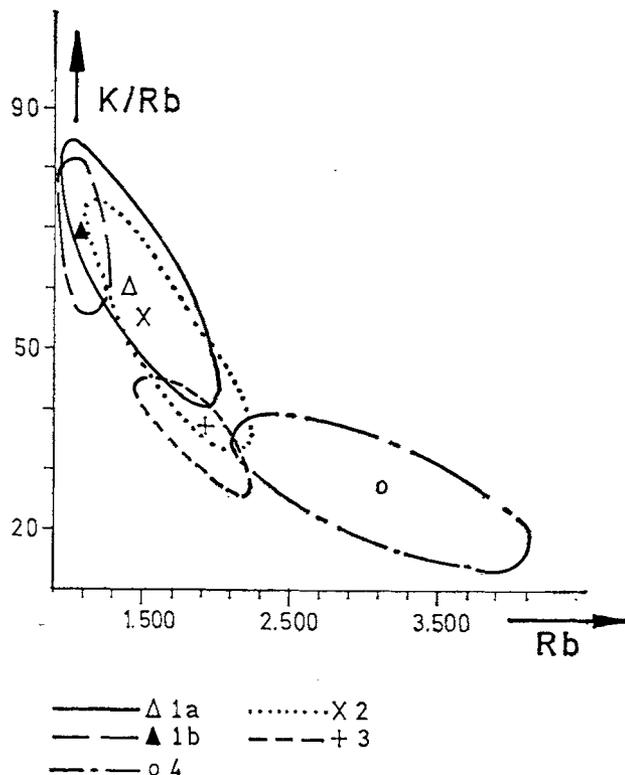


FIG. 1. --- Variación de los valores K/Rb frente a Rb. Mismos símbolos que en la tabla 1.

	1a	1b	2	3	4
Si	5.37	5.43	5.42	5.30	5.35
Al ^{IV}	2.63	2.57	2.58	2.70	2.65
Al ^{VI}	0.86	0.63	1.25	1.28	1.24
Ti	0.34	0.32	0.24	0.26	0.27
Fe ³⁺	0.28	0.37	0.30	0.20	0.16
Fe ²⁺	2.10	2.09	1.66	2.28	2.32
Mg	1.77	1.94	1.60	1.56	1.28
Mn	0.05	0.05	0.06	0.04	0.04
Na	0.11	0.10	0.12	0.09	0.09
K	1.95	1.98	1.76	1.76	2.01
K	1.95	1.98	1.76	1.76	2.01
X	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
Y	5.40	5.40	5.11	5.64	5.31
Z	2.06	2.08	1.88	1.85	2.10
Relaciones molares					
1	26.1	24.3	28.4	30.5	29.8
Fe tot.	63.3	61.2	60.9	61.3	64.3

TABLA 3 — Valores medios de los parámetros estructurales y químicos.

aluminio, andalucita y/o cordierita, son las más ricas en elementos ferromagnesianos, precisándose ahora, sin embargo, el papel del aluminio. Se constataba un aumento paralelo del Al en biotitas con la presencia de silicatos aluminicos cada vez mas ricos en este elemento. Efectivamente, aumenta el Al en coordinación tetraédrica, secuencia 1b-la-2-3-4, pero es, sobre todo, el Al octaédrico el que manifiesta mas nítidamente esta tendencia. El hecho es lógico, pues termodinámicamente es mas fácil la situación en esta última esfera de coordinación que en la tetraédrica, de enlace más robusto.

El silicio tiene una relación inversa en roca y biotita. Al crecer el contenido de sílice en el granito, disminuye en el mineral, mientras aumenta el Al^{IV}, tabla 3. Desde la óptica de las transformaciones mineralógicas expuestas, el resultado es coherente, ya que la suma de Si + Al^{IV} es constante. Por otra parte, este fenómeno ha sido señalado en otros granitos ibéricos (DE ALBUQUERQUE, 1973).

La fig. 2 muestra claramente la evolución de las condiciones de acidez durante la cristalización de la

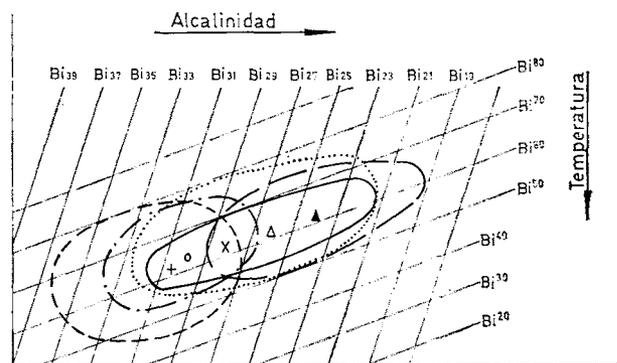


FIG. 2. --- Variación de los parámetros Bi_n (= P) y Bi_n (= Fe tot.). Mismos símbolos que en la figura 1.

biotita, empleando el diagrama de MARAKUSHEV y TARARIN (1965). Aún teniendo en cuenta las reservas de IVANOV (1970) sobre su validez para el control de temperatura, se observa que la variación de ésta respecto a la alcalinidad es despreciable. La citada cristalización de biotitas transcurre en un medio de acidez creciente en la secuencia 1b-la-2-3-4.

WONES y EUGSTER (1965), manifiestan que hay un incremento en la presión parcial de oxígeno en asociación con biotita magnesiiana. Así mismo, KOVAL y cols. (1972) deducen que un incremento en la actividad del oxígeno conduce a la formación de biotita magnesiiana a expensas de la ferrífera. La siguiente ecuación (KORZHINSKY, 1963) relaciona la actividad del oxígeno con la alcalinidad:

$$\frac{(O^{2-})}{(O_2)_{0.5}} = (e)^2 \cdot K_T$$

A potencial redox constante en la cristalización, se llega a la conclusión de que un incremento de la alcalinidad en el magma es equivalente al incremento de la actividad del oxígeno. Por consiguiente, las biotitas más magnesianas deben ser más estables al incrementarse la alcalinidad. También KORZHINSKY (1960), por aplicación de la teoría ácido-base a fundidos silicatados, propone la relación Fe/Mg en los minerales félicos como un indicador muy sensible de la alcalinidad debido a la mayor basicidad del MgO sobre FeO y Fe₂O₃, ya que un aumento de la basicidad del fundido (incremento en la actividad de los metales alcalinos Na y K) supone un aumento de los coeficientes de actividad globales de todas las bases; siendo este fenómeno más acusado para las bases más fuertes, relativamente respecto a los óxidos de hierro, MgO y CaO. De todo esto y de la buena correlación observada entre el parámetro Bi_n (en estrecha relación con la alcalinidad), MARAKUSHEV y TARARIN (1965), y la concentración de MgO en biotitas decidimos utilizar esta última como indicador de la alcalinidad.

En las figs. 3 y 4 se presentan las variaciones de los contenidos de diversos elementos en biotitas frente a las variaciones de Bi_n y %MgO. Aceptando que el mecanismo de acumulación de estos elementos en bio-

titas está fundamentalmente determinado por sus propiedades ácido-base y observando el paralelismo existente entre las variaciones con respecto a Bi_n y MgO, parece deducirse la conveniencia en la utilización de la concentración de MgO en biotitas como índice de alcalinidad. También puede observarse en dichas figs. dos tipos de variaciones opuestas. Las concentra-

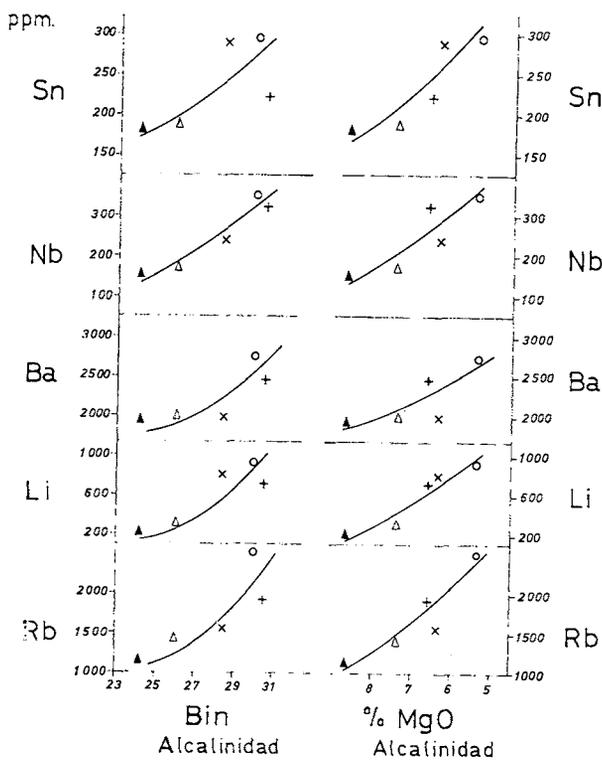


FIG. 3. — Variación de los contenidos en Rb, Li, Ba, Nb y Sn frente a Bin y % MgO. Mismos símbolos que en la figura 1.

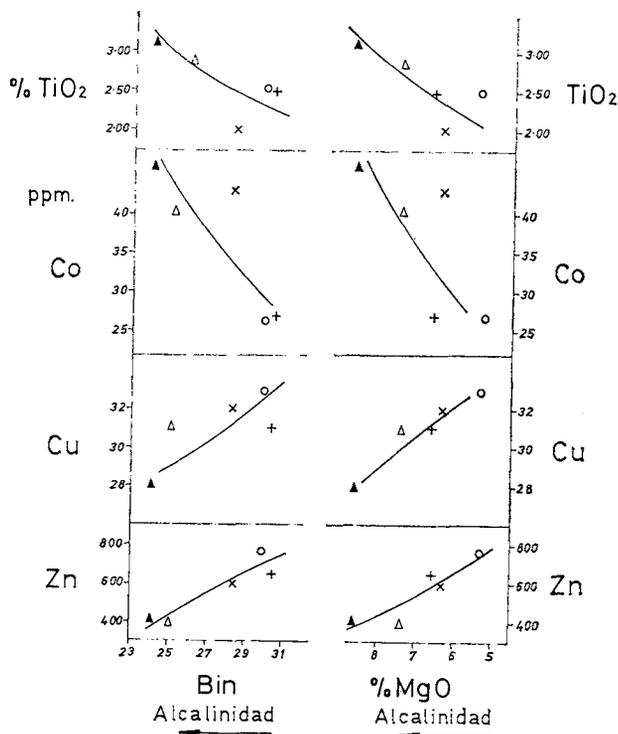


FIG. 4. — Variación de los contenidos en Zn, Cu, Co y TiO₂ frente a Bin y % MgO. Mismos símbolos que en la figura 1.

ciones de Rb, Li, Ba, Nb, Sn, Zn y Cu (medias aritméticas de los grupos 1b, 1a, 2, 3 y 4) aumentan a medida que disminuyen los contenidos en MgO (disminución de la alcalinidad). Inversamente las concentraciones de TiO₂ y Co disminuyen al disminuir los porcentajes de MgO. Hechos que de forma general concuerdan con las previsiones de la teoría ácido-base.

Es destacable el comportamiento opuesto de los dos elementos de transición estudiados, Co y Cu; ello hace pensar que dada la configuración electrónica del Cu (con nueve electrones d) y en base de la teoría del campo cristalino, habrá una distorsión de su octaedro de coordinación (efecto Jahn-Teller) impidiendo su fácil retención en la estructura de los minerales, facilitándose así su transporte por los iones formadores de los fluidos tardíos.

Todo esto deja abierto un problema clave en los

procesos metalogénicos asociados al magmatismo ácido. Un aumento de la acidez implica un aumento de los contenidos en Al^{IV} y, sobre todo, Al^{VI} ; también aumentan los contenidos en Sn y otros elementos de su paragénesis, SAAVEDRA y cols. (1974). Entonces la correlación de Al^{VI} con estos elementos (KOVAL y cols., 1972) tendría una relación directa con los fenómenos de albitización (incremento de acidez) y equilibrio de biotita, minerales ricos en aluminio y plagioclasas. La génesis de los yacimientos correspondientes sería indisociable de la petrología y geoquímica de los granitos en cuestión.

Como conclusiones de este trabajo:

1) Pese a la presencia de silicatos de metamorfismo, la geoquímica de los elementos K y Rb en biotitas corresponde a granitos de complejos diferenciados.

2) El enriquecimiento de Al en biotitas coexistentes con dichos minerales se hace sobre todo en la fracción con coordinación octaédrica, disminuyendo ligeramente el contenido en Si en la tetraédrica.

3) En el mismo sentido se manifiesta un incremento de acidez, por disminución de la actividad química del K a expensas de la del Na. La relación de estos fenómenos con la presencia en el granito de mineralizaciones del tipo Sn-W-Mo es inmediata.

BIBLIOGRAFÍA

- DE ALBUQUERQUE, C. A. R. (1973): Geochemistry of biotites from granitic rocks, Northern Portugal. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1779-1802.
- IVANOV, V. S. (1970): Composition of biotite in granitoids as influenced by temperature and chemical activity of potassium. *Intern. Geol. Rev.*, 13, 649-657.
- KORZHINSKY, D. S. (1960): Acidity-alkalinity in magmatic processes. Int. Geol. Congress, Report of the 21 session, Norden, XXI, 160-170.
- KORZHINSKY, D. S. (1963): The relation of oxygen activity to acidity and reduction potential in endogenous mineral production. *Izv. AN-SSSR*, ser. geol. n.º 3 (en ruso).
- KOVAL, P. V., KUZMIN, M. I., ANTIPIN, V. S., ZAKHAROV, M. N., ZNAMENSKIY, YE. B., GORMASHEVA, G. S. and YUCHENKO, S. A. (1972): Composition of biotite from granitoids in East Transbaykalia. *Geochem. Internat.*, 9, 656-668.
- MARAKUSHEV, A. A. and TARARIN, I. A. (1965): Mineralogical criteria of granitoid alkalinity. *AN-SSSR Izv. ser. geol.*, n.º 3 (en ruso).
- SAAVEDRA, J. y GARCÍA SÁNCHEZ, A. (1973): Composición química de las biotitas de granitos de la provincia de Salamanca relacionada con las condiciones de formación. *Stv. Geol.*, 6, 7-27.
- SAAVEDRA, J., GARCÍA SÁNCHEZ, A. y GONZÁLEZ CUASANTE, M. C. (1974): Biotitas graníticas del sur de la provincia de Salamanca (España). *Stv. Geol.* (en prensa).
- STAUROV, O. D. (1971): Ore content in granite and geochemistry of rubidium. *Geochem. Internat.*, 8, 739-754.
- WONES, D. R. and EUGSTER, H. P. (1965): Stability of biotite: experiment, theory and application. *Am. Mineral.*, 50, 1228-1272.