

GRANATES ESPESARTINICOS Y OXIDOS DE Fe Y DE Ti EN ROCAS METAMORFICAS TRIASICAS DEL COMPLEJO NEVADO-FILABRIDE (ESPAÑA)

JOSÉ TORRES-RUIZ, NICOLAS VELILLA, PURI FENOLL HACH-ALÍ

Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Dpt.^o de Investigaciones Geológicas del C.S.I.C., Facultad de Ciencias, Universidad de Granada

ABSTRACT. — In triassic materials from the cover of Nevado-Filábride Complex (inner part of Betic Cordillera), it has been pointed out the presence of some micacite and quartzschist levels having mineralogical and chemical characteristics which are unique within the whole Cordillera. These rocks show important amounts of garnets, abundant iron and titanium oxides, as well as high Mn and Fe contents and a high oxidation state. The referred levels have been affected by low grade of regional metamorphism and are spatially associated with a mineralization of specular hematite and magnetite.

This work deals with the mineralogical and chemical compositions of such materials, specially with those of garnets and oxides.

Garnets are spessartitic and have the following extreme values for each of their components: spessartite (40-82 %), almandine (8-48 %), grossularite (10-17 %), pyrope (0-4 %), andradite (0-1 %).

The Fe and Ti oxides are represented by magnetite, hematite-titanhematite, rutile and by intergrowths of titanhematite-rutile and titanhematite-ferriannilmenite. Their association vary according to the different levels and the metamorphic crystallization phases.

The factors having influenced the origin of these levels and their alpine metamorphic evolution are discussed. Among other data, the influence of the chemical composition and the oxygen fugacity are emphasized as determinant factors of mineralogical associations and chemical composition of mineralogical phases.

RIASSUNTO. — Entro rocce triassiche della copertura del Complesso Nevado-Filábride (il più profondo delle Cordigliere Betiche), è stata accertata la presenza di alcuni livelli di micascisti e quarziti scistose aventi caratteri mineralogici e chimici unici nell'ambito della catena. Si tratta di importanti concentrazioni di granato e ossidi Fe-Ti, con tenori alti di Mn e Fe ed elevato grado di ossidazione. Detti livelli sono spazialmente associati ad una mineralizzazione ad ematite speculare e magnetite, e sono affetti da un metamorfismo di basso grado.

Nel presente lavoro vengono forniti i caratteri mineralogici e chimici dei livelli sopra menzionati, con speciale riguardo alla composizione dei granati e degli ossidi.

Il granato ha zonatura di tipo normale. È fondamentalmente una spessartina, con i seguenti valori compositivi estremi: spessartina (40-82 %), almandino (8-48%), grosularia (10-17 %), piropo (0-4 %), andradite (0-1 %).

Gli ossidi di Fe e Ti sono rappresentati da magnetite, ematite-titanoematite, rutile e da concrescimenti di titanematite-rutile e titanematite-ferriannilmenite. Le associazioni fra questi minerali differiscono da livello a livello e a seconda delle fasi metamorfiche presenti.

Vengono discussi i fattori che hanno condizionato l'origine di questi livelli e la loro evoluzione durante il metamorfismo alpino. Fra l'altro, viene messa in evidenza l'influenza della composizione chimica e della fugacità di ossigeno come fattori che controllano le associazioni mineralogiche e la composizione delle fasi mineralogiche.

RESUMEN. — En materiales triásicos pertenecientes a la cobertera del Complejo Nevado-Filábride (zona más interna de la Cordillera Bética), se ha puesto de manifiesto la existencia de determinados niveles de micacitas y de cuarzosquistos con características mineralógicas y químicas únicas dentro del ámbito de la Cordillera: presentan importantes concentraciones de granates y óxidos de Fe y de Ti y muestran unos altos contenidos en Mn y Fe, así como un elevado estado de oxidación. Dichos niveles están asociados espacialmente con una mineralización de hematites especular y magnetita y han sido afectados por metamorfismo regional de bajo grado.

En este trabajo se estudia la composición mineralógica y química de los niveles mencionados, con especial énfasis en la composición del granate y de los óxidos.

El granate presenta zonación de tipo normal y es fundamentalmente espesartínico, con los siguientes valores extremos de cada uno de sus componentes: espesartina (40-82 %), almandino (8-48 %), grosularia (10-17 %), piropo (0-4 %), andradita (0-1 %).

Los óxidos de Fe y de Ti están representados por magnetita, hematites, titanohematites, rutilo y por intercrecimientos de titanohematites+rutilo y de titanohematites+ferriannilmenita. Sus asociaciones

son diferentes según los niveles y las fases de cristalización metamórfica.

Se discuten los factores que han condicionado el origen de estos niveles y su evolución durante el metamorfismo alpino. Entre otros datos aportados, se pone de manifiesto la influencia de la composición química y de la fugacidad de oxígeno como factores determinantes de las asociaciones y de la composición de las fases mineralógicas resultantes.

1. Introducción

El Complejo estructural Nevado-Filábride es el más profundo de los que constituyen las zonas internas de la Cordillera Bética (fig. 1). Durante la orogenia alpina, este complejo ha sufrido una complicada evolución tectónica y metamórfica. A gran escala, el rasgo tectónico más característico es un importante desarrollo de mantos de corrimiento, distinguiéndose — según los sectores — un número variable de unidades diferenciadas mediante consideraciones estratigráficas y metamórficas. El metamorfismo alpino alcanza unas condiciones de grado bajo en unos regímenes de presiones altas a intermedias.

Las rocas aquí estudiadas se sitúan en los materiales de cobertera de la Unidad de Charches definida por GOMEZ-PUGNAIRE

(1979). En la zona de Las Piletas y, a grandes rasgos, la serie de cobertera (fig. 2) consta de una parte inferior integrada esencialmente por rocas de tipo detrítico (micasquitos y cuarcitas), y de una parte superior caracterizada por el predominio de rocas carbonatadas y por la presencia de diversas mineralizaciones de hierro. Dentro del conjunto inferior de rocas antes mencionado, también existen intercalaciones de serpentinitas, metabasitas y ortogneises, situadas a diferentes niveles de la serie, así como algunos cuerpos intrusivos de ortoanfibolitas y eclogitas.

En este contexto, se han puesto de manifiesto determinados niveles de micacitas y cuarzoescistos con concentraciones de granate espesartínico y óxidos de Fe y de Ti, los cuales están asociados espacialmente con una mineralización de origen sedimentario, constituida por hematites especular y magnetita (TORRES-RUIZ, 1980). Dichos niveles, que hasta ahora solo se han observado en esta zona, constituyen el objeto del presente trabajo. Su interés primordial radica en que, dada la peculiar composición mineralógica y química de estas rocas, su estudio permite aportar nuevos datos sobre diferen-

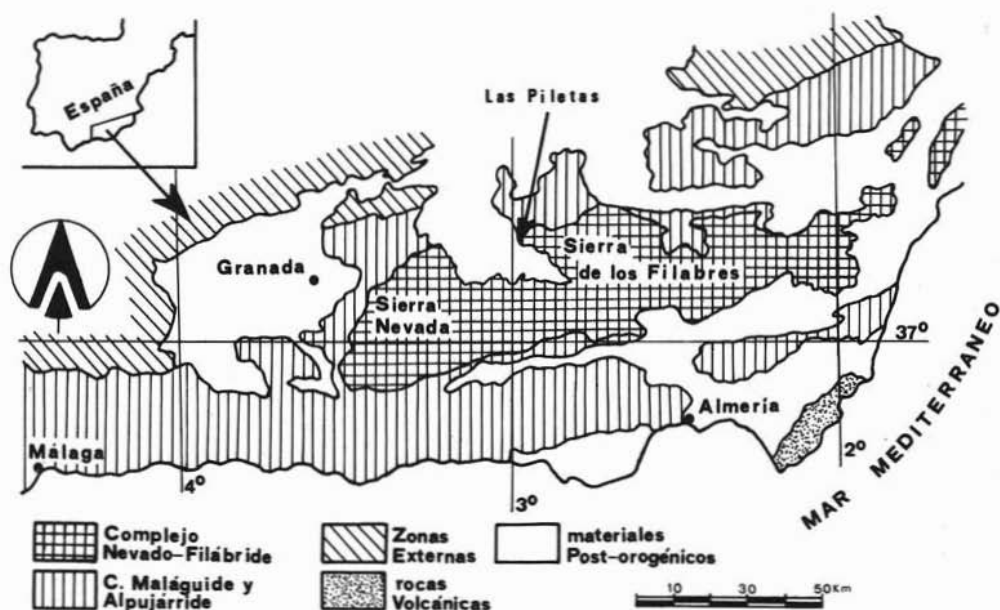


Fig. 1. — Esquema tectónico del sector central y oriental de las Cordilleras Béticas y situación del área estudiada (según JULIVERT et al., 1974).

tes aspectos relacionados con el metamorfismo alpino del Complejo Nevado-Filábride.

2. Petrografía y características mineralógicas

Las rocas estudiadas se sitúan intercaladas o en la base del tramo de la mineralización de hematites especular y magnetita (fig. 2). Tales niveles de rocas, junto con las demás metapelitas y cuarzoesquistos de la parte superior de la cobertera, presentan unas diferencias significativas respecto a las rocas de la misma naturaleza ubicadas en la parte inferior. En general, son de tamaño de grano fino y presentan asociaciones mineralógicas propias de condiciones de metamorfismo de grado bajo, sin alcanzar la zona del almandino. Sus minerales más característicos son: moscovita, cuarzo, clorita, epidota y, ocasionalmente, cloritoide. Por el contrario, las rocas de la parte inferior de la cobertera son de tamaño de grano más grueso, relativamente ricas en almandino, y muestran unas paragénesis de metamorfismo de grado medio.

Los niveles de micacita, desprovistos de cuarzo, presentan la siguiente composición mineralógica: moscovita, granate, óxidos de Fe y de Ti, epidota, turmalina, clinocloro, y muy escasas cantidades de calcita y zircón. Los niveles de cuarzoesquisto están constituidos por los siguientes minerales: cuarzo,

granate, óxidos de Fe y de Ti, clinocloro y pequeñas proporciones de moscovita, calcita, turmalina y zircón. Ambos tipos de niveles son bastante heterogéneos en su composición, concentrándose el granate y los óxidos en determinados lechos delgados (con espesores que oscilan entre varios milímetros a 5-6 centímetros) paralelos a las primitivas superficies de estratificación, actualmente muy plegadas y transpuestas por las sucesivas fases de deformación posteriores. Los límites de estos lechos suelen ser muy netos en los niveles de cuarzoesquisto y algo más difusos en los de micacita (figs. 3 a 5).

Granates

Tienen color marrón claro y se presentan en cristales idiomorfos y hipidiomorfos con desarrollo de la forma rombododecaédrica (110). Sus tamaños oscilan entre 30 y 500 micras, con una mayor frecuencia comprendida entre 100 y 300 micras. Contienen abundantes inclusiones (sobre todo de cuarzo, óxidos y turmalina) las cuales en unos casos se distribuyen en todo el cristal, mientras que en otros casos se restringen a las zonas central y media. Estas inclusiones se disponen orientadas preferencialmente y definen una esquistosidad interna ($S_1 = S_1$) con forma sigmoidal y curvatura moderada. La disposición de S_1 , así como su relación con la esquistosidad externa ($S_e = S_2$), evidencian un crecimiento sincinemático del núcleo del granate, simultáneo con la segunda fase de deformación alpina. La zona externa, libre de inclusiones, corresponde a una cristalización postcinemática respecto a S_2 , coincidente con el climax térmico del metamorfismo en el Complejo Nevado-Filábride (fig. 6).

Oxidos de Fe y de Ti

En conjunto están representados por cristales de magnetita, hematites-titanohematites y rutilo y por cristales constituidos por intercrecimientos de titanohematites-rutilo y de titanohematites-ferriánilménita. Cuantitativamente, los óxidos de Fe son mucho más abundantes. Para la nomenclatura de estos óxidos se ha seguido la propuesta por BUDDINGTON et al. (1963).

Al microscopio de reflexión la magnetita presenta un color marrón rosado y una lige-

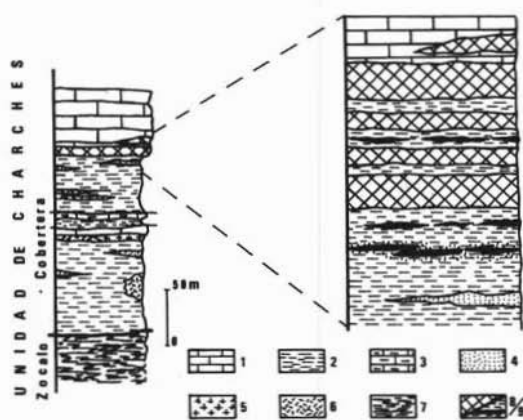


Fig. 2. — Columna litológica de la Unidad de Charches. 1: mármoles; 2: metapelitas; 3: mármoles conglomeráticos; 4: cuarcitas; 5: metapelitas ricas en grafito; 6: ortogneises; 7: metabasitas; 8: mineralizaciones de Fe; 9: micacitas y cuarzoesquistos con concentraciones de granate y óxidos.



Fig. 3. — Alternancia de niveles de micacita y niveles de hematites especular.

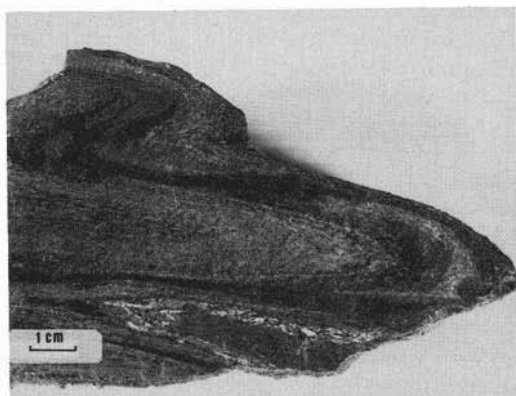


Fig. 4. — Niveles de cuarzoescisto. Los lechos oscuros contienen altas concentraciones de granate y óxidos de hierro y titanio.

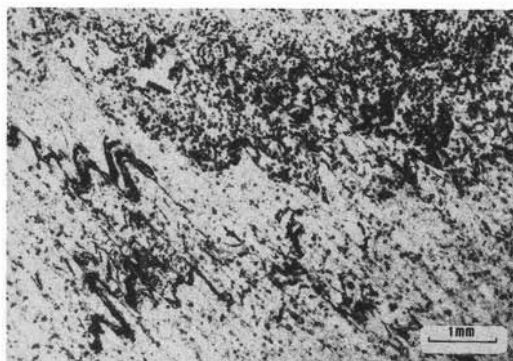


Fig. 5. — Concentraciones de granates y de óxidos de hierro y titanio en niveles de micacita. (Luz transmitida, solo polarizador).

rísima anisotropía, características estas muy habituales en las magnetitas de diferen-

tes rocas del Complejo Nevado-Filábride (WESTRA, 1970 y TORRES-RUIZ, 1980). Aunque en la literatura el color rosado de la magnetita es comunmente atribuido a la presencia de altos contenidos en Ti (RAMDOHR, 1969), los cristales analizados contienen cantidades muy pequeñas de este elemento (veanse datos analíticos) y que están en consonancia con los datos aportados por WESTRA (*op. cit.*) y TORRES-RUIZ (*op. cit.*). Titanohematites y ferriánilmenita muestran características ópticas similares a las de las hematites y ilmenita respectivamente. El rutilo es fácilmente identificable cuando se presenta en cristales aislados. Sin embargo, cuando se presenta en pequeños intercrecimientos con titanohematites su identificación se hace más difícil ya que, en la mayoría de los casos, tanto sus reflexiones internas como su transparencia en lámina delgada no son bien observables.

Se han distinguido diferentes asociaciones de óxidos, variables de unos niveles a otros y con las fases de cristalización, estas últimas puestas de manifiesto por las relaciones texturales entre los óxidos y las estructuras planares, así como por las inclusiones en los porfiroblastos de granate.

En los niveles de micacita, tanto en relación con la primera como con la segunda fase de metamorfismo, cristaliza una asociación mineralógica constituida por hematites ó titanohematites (según los lechos) y por rutilo. Ambos minerales se encuentran en forma de cristales independientes y de intercrecimientos mutuos dentro de un mismo cristal. Los tamaños de los cristales están comprendidos entre 3 y 250 micras, con una mayor frecuencia alrededor de 50-60 micras. En los intercrecimientos, la titanohematites y el rutilo se hallan en proporciones muy variables y con diferentes disposiciones: láminas muy estrechas de un mineral orientadas según planos cristalográficos del mineral huésped (con gran predominio de láminas de rutilo dentro de la titanohematites, sobre todo en los bordes de los cristales) y formas muy irregulares, a veces con bordes corroidos, en las cuales predomina el rutilo ocupando las zonas centrales de los cristales (fig. 7). En conjunto, la hematites-titanohematites es más abundante que el rutilo.

En los niveles de cuarzoescisto existen

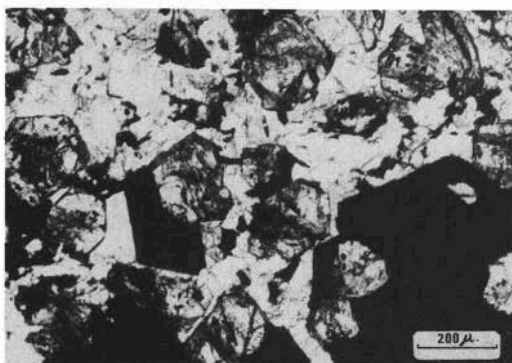


Fig. 6. — Granate espesartínico con inclusiones de óxidos y porfiroblastos de magnetita. (Luz transmitida, sólo polarizador).

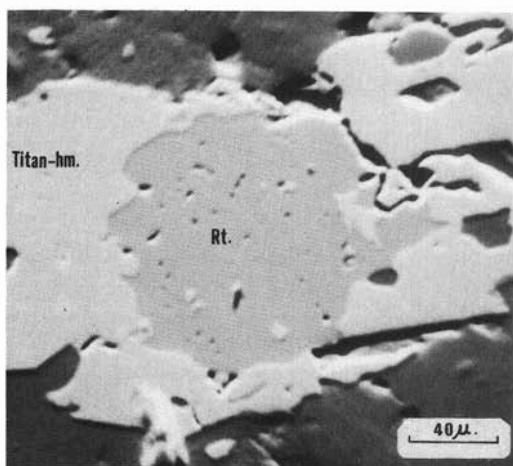


Fig. 7. — Intercrecimiento de titanohematites + rutilo.

dos asociaciones mineralógicas distintas, correspondientes cada una a una fase de metamorfismo. En relación con la primera fase cristaliza una asociación idéntica a la desarrollada en los niveles micaceos (hematites-titanohematites y rutilo). En la segunda fase la asociación está constituida por magnetita e intercrecimientos de titanohematites + ferri-ilmenita (ilmeno-hematites según BUDDINGTON et al., 1963). Los cristales de ilmno-hematites presentan unos tamaños comprendidos entre 10 y 200 micras, con una mayor frecuencia en torno a 50-60 micras. La ferri-ilmenita, que es la fase minoritaria (representa aproximadamente entre el 10-15 % del total del cristal) se encuentra como lá-

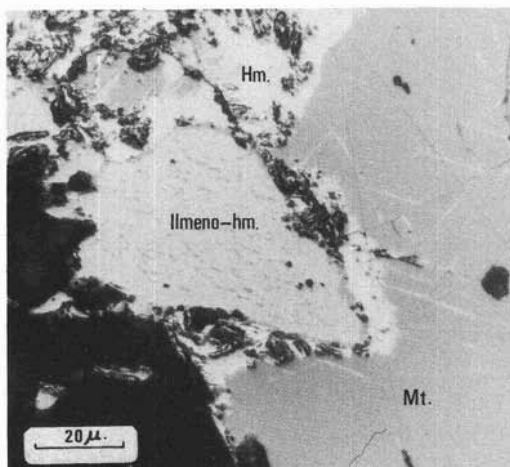


Fig. 8. — Ilmenohematites y magnetita parcialmente martitizada.

minas orientadas según planos (0001) de la titanohematites. Las láminas de ferri-ilmenita alcanzan unas dimensiones máximas de 10 micras de longitud y de 2 a 3 micras de espesor (fig. 8). La magnetita es el óxido más abundante y cristaliza como porfiroblastos de gran heterometría de grano, con valores máximos que alcanzan los 3 milímetros. En su mayor parte, estos porfiroblastos muestran una fuerte tendencia al idiomorfismo y se han desarrollado en la etapa postcinemática, englobando en su interior numerosos cristales de granate, cuarzo e ilmno-hematites (fig. 6). Los cristales de ilmno-hematites a veces están parcialmente reemplazados por la magnetita. Como último proceso de cristalización de estos óxidos, se observa una parcial martitización de la magnetita. Dicha martitización se inicia tanto por los bordes de los cristales como en las fracturas y planos de exfoliación octaédrica (111).

3. Datos analíticos

Granates

En la tabla 1 se presentan los análisis químicos, efectuados mediante microsonda electrónica, de los granates de los niveles de micacita y de cuarzoeskisto. En ambos casos se aprecia que el granate es esencialmente espesartínico con proporciones importantes de almandino y grosularia y una pequeña cantidad de piropo. El porcentaje del com-

TABLA 1
Análisis químicos de granates (*)

	En niveles de cuarzoquistoso.				En niveles de micacita			
	Muestra A ₂₁₋₁		Muestra A ₂₁₋₂		Muestra E ₁		Muestra E ₂	
	Núcleo	Borde	Núcleo	Borde	Núcleo	Borde	Núcleo	Borde
SiO ₂	36,66	36,09	36,70	37,45	38,00	37,23	38,38	37,99
Al ₂ O ₃	19,87	20,50	20,24	20,07	19,79	20,10	20,15	20,08
TiO ₂	0,31	0,10	—	0,23	0,25	0,17	0,19	0,19
FeO	7,52	15,62	3,46	13,87	13,67	20,91	13,74	19,77
MnO	31,77	19,39	35,90	20,19	24,36	16,61	22,71	16,96
MgO	0,18	0,72	—	0,62	0,04	0,94	0,25	0,66
CaO	3,69	5,64	3,45	5,73	3,93	3,44	4,18	4,18
	100,21	100,27	99,77	98,16	99,94	99,40	99,60	99,83
Alm.	16,71	35,98	7,82	32,43	31,30	47,72	32,30	45,47
Esp.	71,50	44,67	82,19	47,82	56,92	38,40	54,06	39,51
Pir.	0,71	2,92	—	2,58	0,16	3,82	1,05	2,70
Gros.	11,08	16,43	9,99	17,17	11,62	10,06	12,59	12,32

(*) Análisis realizados por microsonda electrónica. Fe total expresado como FeO.

ponente andradítico no se ha incluido en esta tabla dado que siempre se encuentra en valores inferiores al 1%. Estos últimos valores se han calculado a partir de la determinación, por vía húmeda, del contenido en FeO y Fe₂O₃ de granates aislados, y a partir de las cantidades de Fe requeridas para completar las posiciones Y ≡ (Al^{VI} + Fe³⁺ = 2), de acuerdo con las proporciones atómicas obtenidas de los análisis por microsonda.

A grandes rasgos, los granates analizados en cada nivel de rocas poseen una composición química similar. Sin embargo, se advierte claramente que en los niveles de micacita los granates tienen un mayor enriquecimiento en MnO, especialmente en relación a FeO y, en menor grado, respecto a CaO. Por el contrario, el contenido en MgO presenta proporciones casi equivalentes en los granates de ambos niveles de rocas.

Como es frecuente en la mayoría de los granates metamórficos de grado bajo y medio, la distribución de los cationes cualitativamente más significativos no es homogénea en la totalidad de los cristales, originándose una zonación composicional importante, especialmente acusada en los granates de los niveles de micacita. En cualquier caso, la zonación es siempre de tipo normal y está caracterizada por el aumento en los contenidos en Fe y Mg y simultánea disminución en Mn desde el núcleo al borde de los cristales (fig. 9). La distribución del Ca es bas-

tante irregular y no presenta una tendencia definida.

Se han determinado el índice de refracción y el parámetro a_0 de los granates de cada nivel. Así mismo, en cada caso se ha calculado la densidad teórica (a partir del volumen de la celdilla y de la composición media de los granates) ante la imposibilidad de determinarla experimentalmente debido a la gran cantidad de inclusiones que presentan. Los valores medios obtenidos son los siguientes:

	Granates de niveles de micacita	Granates de niveles de cuarzoquistoso
n	1,794 (3)	1,801 (3)
a_0	11,642 (2) Å	11,619 (2) Å
$d_{calc.}$	4,10	4,14

Oxidos de Fe y de Ti

Los análisis de los diferentes óxidos de Fe y de Ti se han realizado por microsonda electrónica, resumiéndose a continuación los resultados obtenidos:

— La magnetita es muy pura, presentando contenidos en Ti bastante homogéneos y con valores medios del 0,1%.

— La titanohematites, tanto en los cristales aislados como en los intercrecimientos con rutilo, presenta cantidades variables de FeTiO₃ en solución sólida con Fe₂O₃. Los porcentajes molares de FeTiO₃ están com-

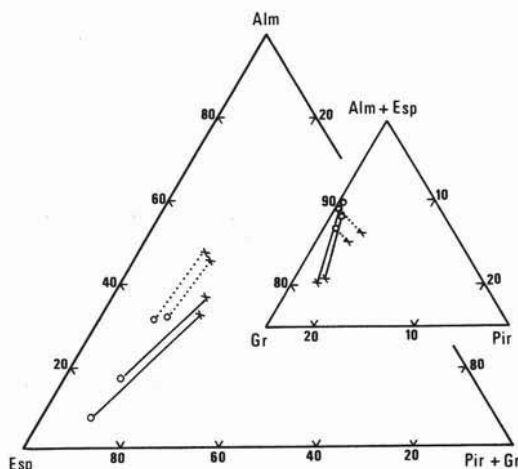


Fig. 9. — Composición de los granates. Evolución de la zonación. ● = centro; × = periferia.

TABLA 2
Análisis de intercrecimientos de titanohematites-rutilo (*)

Muestra	Titanohematites					Rutilo		
	Fe	Ti	Mn	% moles FeTiO ₃	% moles Fe ₂ O ₃	Fe	Ti	Mn
A ₂₁	66,90	2,45	0,03	8,09	91,91	1,43	58,40	tr.
R ₃	63,90	4,70	0,04	15,97	84,03	2,50	58,70	tr.
PI ₁	64,16	4,71	0,04	15,75	84,25	1,58	58,42	—
E ₁	62,98	5,94	0,04	19,82	80,18	1,82	58,48	tr.

(*) Análisis realizados por microsonda electrónica. Porcentaje de moles recalculados a 100.

prendidos entre el 8 y 20 % aproximadamente (tabla 2).

— Los cristales de ilmeneo-hematites (láminas de ferriánilmeneo incluidas en titanohematites) no han podido ser analizados cuantitativamente debido al pequeño tamaño de las láminas de ferriánilmeneo y al espaciado entre ellas, el cual está por debajo del límite de resolución de la microsonda. No obstante, se han realizado análisis de tendencia en áreas con concentración predominante de cada una de las dos fases, los cuales han permitido poner de manifiesto los siguientes hechos: a) tanto la ferriánilmeneo como la titanohematites muestran composiciones homogéneas en los distintos cristales analizados y b) el manganeso presenta una distribución muy heterogénea concentrándose en la ferriánilmeneo. El contenido en Mn de cada fase puede estimarse del orden de 0,10 a 0,15 % en la titanohematites y de un 2,5 a un 3 % en la ferriánilmeneo. Finalmente, conviene señalar respecto a estos cristales, que en rocas metamórficas del Complejo Nevado-Filábride del SW de Sierra de Filabres, WESTRA (1970) determina la siguiente composición homogénea para todos los cristales de ilmeneo-hematites: hm₇₀ ilm₃₀ - ilm₉₀ hm₁₀. Dada la similitud de contextos y las parecidas condiciones de metamorfismo en determinadas fases de cristalización, la composición de las ilmeneo-hematites aquí estudiadas debe ser más o menos análoga a la señalada por el citado autor, máxime si se tiene en cuenta la tendencia de las curvas experimentales de la miscibilidad de la hematites y la ilmeneo en función de la temperatura.

TABLA 3
Análisis químicos de rocas con granate y óxidos de Fe y de Ti (*)

	Niveles de micacita.		Niveles de cuarzoeskisto.	
	Conc. granate y óxidos.	Lechos micáceos.	Conc. granate y óxidos.	Lechos cuarzosos.
SiO ₂	37,50	42,51	36,24	79,13
Al ₂ O ₃	23,42	27,20	13,62	6,95
TiO ₂	2,01	1,79	0,94	0,84
Fe ₂ O ₃	15,57	7,42	22,78	3,95
FeO	3,09	1,53	6,13	1,24
MnO	3,55	0,13	4,33	0,31
MgO	1,27	1,59	0,71	1,49
CaO	2,39	2,09	7,93	1,56
K ₂ O	5,60	7,55	0,24	0,50
Na ₂ O	0,87	1,16	0,21	0,31
P.C.	4,77	6,22	6,63	2,88
	100,04	99,09	99,76	99,16
2Fe ₂ O ₃	0,82	0,81	0,77	0,74
2Fe ₂ O ₃ +FeO				
Mn/Fe	0,21	0,02	0,16	0,06

(*) Análisis realizados por espectroscopia de absorción atómica. FeO determinado por valoración. P.C. = pérdida por calcinación a 1000° C.

Micacitas y cuarzoeskistos

También se han analizado químicamente los niveles de micacita y de cuarzoeskisto que contienen las concentraciones de granate y óxidos, con el fin de establecer el control de la composición química de la roca huésped sobre el quimismo de las fases minerales estudiadas en este trabajo. Debido a la heterogeneidad de composición de estos niveles, ya comentada anteriormente, se han analizado separadamente los lechos con concentraciones de granate y óxidos y los lechos sin dichas concentraciones (tabla 3). Las diferencias más significativas, desde el punto de vista de este estudio, se refieren a los contenidos y proporciones relativas de Fe y Mn, las cuales son sensiblemente superiores en los lechos con concentraciones de granate y óxidos. Sin embargo, en todos los casos la relación de oxidación es semejante (comprendida entre 0,74 y 0,82) y evidencia un alto estado de oxidación de estas rocas, muy superior al que presentan la mayoría de las rocas metapelíticas de las coberteras Nevado-Filábrides, en las cuales la relación de oxidación es generalmente inferior a 0,5. El contenido en Ti es superior en los niveles de micacita frente a los de cuarzoeskisto,

sin que se aprecie concentración preferencial de unos lechos a otros.

En conjunto, las rocas estudiadas tienen una composición química que difiere notablemente de las restantes rocas que se han descrito hasta el momento en el ámbito del Complejo Nevado-Filábride, particularmente en lo que respecta a las altas concentraciones de Fe y de Mn y al alto estado de oxidación.

4. Discusión y conclusiones

Condiciones de metamorfismo

En sectores próximos al área estudiada, GOMEZ-PUGNAIRE (1979) y DIAZ DE FEDERICO (1980) han establecido las condiciones termodinámicas del metamorfismo alpino en las coberteras del Complejo Nevado-Filábride. En el conjunto de los sectores investigados por los citados autores, durante la primera fase del metamorfismo, caracterizada por un régimen de altas presiones y bajo gradiente térmico, se pueden estimar unos márgenes de presión y de temperatura de 10-11 kb y de 400-500° C respectivamente. En la segunda fase de metamorfismo, de menor presión y mayor temperatura y gradiente térmico que la primera, se estiman unas condiciones termodinámicas comprendidas entre 5-9 kb y 500-600° C.

En relación con la segunda fase de metamorfismo, las metapelitas de la parte superior de la cobertera del área aquí estudiada muestran asociaciones mineralógicas propias de grado bajo: cuarzo, moscovita, epidota, granate espesartínico, clorita y cloritoide, que indican unas condiciones de metamorfismo inferiores a las citadas anteriormente. De tal modo, puede establecerse un límite superior marcado por la ausencia de granate almandínico en rocas de composición adecuada. Por otra parte, la presencia de la asociación de óxidos: titanohematites + ferriánilmenita + magnetita, indica temperaturas superiores a 400° C, de acuerdo con la reacción $Fe_3O_4 + TiO_2 = Fe_2O_3 + FeTiO_3$, si bien este valor no está totalmente precisado en la actualidad (RUMBLE III, 1976). De acuerdo con lo anteriormente expuesto, para las rocas estudiadas podrían estimarse como muy probables unas temperaturas entre 450 y 500° C.

Las asociaciones mineralógicas encontradas en la primera fase de metamorfismo no

nos permiten precisar adecuadamente las condiciones de temperatura, aunque la evolución general del metamorfismo en el Complejo Nevado-Filábride permitiría estimar como probable un margen de temperaturas en torno a 350-400° C.

Comportamiento del oxígeno durante el metamorfismo

En el conjunto de las rocas estudiadas el contenido en oxígeno y la fO_2 de la fase vapor han estado fundamentalmente determinados por su composición química con anterioridad al metamorfismo. Esta conclusión deriva de la persistencia de gradientes de fO_2 de unos lechos a otros, incluso a escala milimétrica. Así, se observan variaciones en la composición de la titanohematites y diferentes asociaciones de óxidos, tales como titanohematites + rutilo y titanohematites + ferriánilmenita + magnetita. Estas diferencias están también presentes en las rocas adyacentes y, en especial, en la mineralización de hematites especular y magnetita en la que alternan lechos con hematites y lechos con magnetita (TORRES-RUIZ, 1980). Esta misma argumentación ha sido utilizada por numerosos autores (JAMES, 1955; CHINNER, 1960; STANTON, 1972 y 1976...) para poner de manifiesto que la existencia de gradientes de fO_2 es inconsistente con oxidación o reducción a gran escala durante el metamorfismo regional, e indican, por el contrario, que la movilidad de oxígeno a través de lechos diferentes ha debido de ser muy pequeña, y en cualquier caso, siempre inferior a la capacidad neutralizadora de las asociaciones buffer.

De acuerdo con CHINNER (1960), el que capas adyacentes no alcancen el equilibrio entre sí podría deberse a la capacidad restringida de la fase vapor para cambiar oxígeno, ya que esta fase solo puede ocupar espacios intergranulares y, por tanto, su proporción frente a fases sólidas será muy pequeña. La capacidad redox de tal fase vapor será baja y el grado de homogeneización del contenido en oxígeno entre diferentes capas de roca, alcanzado por el intercambio de oxígeno e hidrógeno, dependerá en gran medida del tiempo disponible para la difusión. En estas condiciones, las reacciones redox serán procesos lentos y,

por tanto, un sistema podría ser «abierto» para el oxígeno, pero se comportaría como «cerrado» durante el periodo relativamente corto de cristalización metamórfica.

De acuerdo con lo anteriormente dicho, cabe esperar que en estas rocas la variación de la fO_2 con la temperatura sea pequeña, en cualquier caso, menor que la que impone la presencia de una asociación buffer. Por tanto, en el intervalo de capacidad redox de la fase vapor, aumentos de la temperatura durante el metamorfismo tenderán a conducir la evolución de los óxidos hacia asociaciones cada vez más reducidas, y un decrecimiento conducirá a asociaciones más oxidadas.

Para el margen de temperaturas existentes durante el metamorfismo y de acuerdo con las asociaciones y composición de los óxidos presentes, se han estimado unos valores probables de fO_2 comprendidos entre 18 y 23 (— log atm). Dichos valores se han calculado según el diagrama de estabilidad de los óxidos de Fe y de Ti en relación con fO_2 y T^a (SPENCER y LINDSLEY, 1981) y según el diagrama de isobaras de oxígeno en el plano T^a -X del sistema Fe_2O_3 - $FeTiO_3$ (WESTRA, 1970).

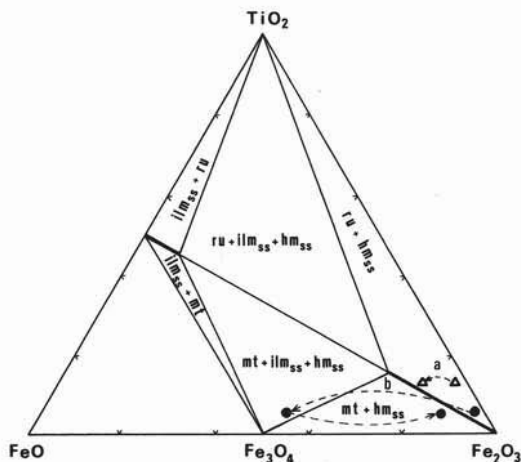


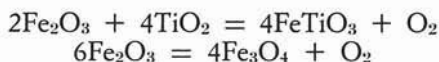
Fig. 10. — Evolución de los óxidos de Fe y Ti en el sistema: FeO - Fe_2O_3 - TiO_2 , a temperaturas superiores a las de la reacción magnetita + rutilo = hematites s.s. + ilmenita s.s. - Hm s.s. = titanohematites; Ilm s.s. = ferriuilmanita; Ru = rutilo; Mt = magnetita. a. - Lechos de concentraciones de granate y óxidos en micacita. b. - Lechos de concentración de granate y óxidos en cuarzoquistos.

Evolución de los óxidos

Como se esquematiza en la figura 10, la evolución de los óxidos de Fe y de Ti es el resultado de procesos de oxidación y reducción en el sistema FeO - Fe_2O_3 - TiO_2 , manteniéndose aproximadamente constante la relación Fe/Ti. Las proporciones aproximadas de FeO , Fe_2O_3 y TiO_2 se han calculado a partir del análisis químico y modal de la roca y de la composición de los principales minerales que la componen, sustrayendo los porcentajes correspondientes a los silicatos.

En la primera fase de metamorfismo, en los dos tipos de niveles de roca estudiados (micacitas y cuarzoquistos), cristaliza una asociación de titanohematites + rutilo con cantidades variables de $FeTiO_3$ en la titanohematites. A unas condiciones fijas de presión y temperatura, esta asociación es univariante y la composición de la titanohematites será fijada por la fO_2 de cada lecho.

En la segunda fase de metamorfismo, el aumento progresivo de la temperatura, hasta alcanzar el climax en la fase postcinemática, produce una evolución del sistema hacia condiciones relativamente más reductoras, aunque con desigual intensidad según los niveles. En los de micacita la reducción es pequeña, manteniéndose estable la asociación titanohematites + rutilo, si bien se produce un aumento en el contenido en moles de $FeTiO_3$ en solución sólida en la titanohematites. Sin embargo, en los niveles de cuarzoquistos la reducción es más intensa, sobrepasándose la estabilidad de la asociación titanohematites + rutilo, cristalizando la asociación titanohematites + ferriuilmanita + magnetita, de acuerdo con las siguientes reacciones de fórmula simplificada:



para unas determinadas condiciones de presión y temperatura, esta asociación es invariante y los cambios en las condiciones redox se traducen en variaciones de las proporciones relativas de las distintas fases mineralógicas coexistentes.

Con el descenso posterior de la temperatura se inicia una evolución hacia condiciones otra vez más oxidantes, puesta de manifiesto por la martitización parcial de la magnetita, manteniéndose metaestable la aso-

ciación titanohematites + ferriannilmenita + magnetita.

Formación del granate

La presencia de granate de composición predominantemente espesartínica está bastante restringida en la naturaleza debido a la escasez de rocas de composición química apropiada. Es por esto que las referencias bibliográficas sobre el tema son relativamente escasas, especialmente en lo que respecta al ambiente metamórfico (GOOSSENS, 1970; KRAMM, 1973; LEONI y ORLANDI, 1975...). En el presente trabajo, según el conocimiento de los autores, se describen y estudian con detalle, por primera vez en España, granates de tal naturaleza.

Desde el punto de vista textural, en los granates estudiados resaltan dos aspectos: la existencia de grandes concentraciones de cristales y su hábito idiomorfo. Es conocido que la espesartina suele presentarse en agrupaciones constituidas por gran número de cristales de pequeño tamaño. Ello se debe a la facilidad y rapidez del proceso de nucleación de este tipo de granates, tal como han puesto de manifiesto diversos trabajos de síntesis experimental (HSU, 1968; MOTTANA, 1974). El granate almandínico, por el contrario, se nuclea con dificultad y tiende a formar núcleos dispersos que se desarrollan hasta constituir porfiroblastos. CHINNER (1960) constata la existencia de una correlación inversa entre el contenido en MnO del granate y el tamaño del mismo. Por otra parte, el hábito casi invariablemente idiomorfo en la espesartina se ha explicado, bien por una velocidad de crecimiento baja, o por un aumento de la anisotropía de la energía superficial como consecuencia de la incorporación de cantidades importantes de manganeso (SPRY, 1969).

El quimismo de la roca huesped juega un papel esencial en la génesis de la espesartina, de modo que se forma solamente en rocas ricas en SiO_2 y Al_2O_3 y con una proporción elevada de manganeso respecto a otros cationes divalentes. En el ámbito metamórfico, su presencia está relacionada con depósitos detríticos o químicos enriquecidos en manganeso por procesos químicos durante la sedimentación (MOTTANA, 1974). Con anterioridad se ha referido que las condiciones del

metamorfismo sufrido por las rocas estudiadas no han sido lo suficientemente elevadas para la formación de granate almandínico. Sin embargo, como señala CHINNER (1960), variaciones importantes en el quimismo de las rocas pueden desplazar la aparición de un determinado mineral hacia grados más altos o más bajos que el normal, llegando incluso a producirse inversiones en la sucesión típica de zonas metamórficas. Esta situación puede ser particularmente aplicable a minerales ferromagnesianos tales como clorita, biotita y granate.

Los lechos con concentraciones de granates y de óxidos presentan unos valores muy altos de las relaciones MnO/FeO y MnO/MgO (0,7-1,2 y 1,6-3,5 respectivamente), que son de 35 y 170 veces superiores a los de la composición media de las rocas metapelíticas según POLDERVAART (1955). Puesto que la estructura del granate permite la incorporación de importantes cantidades de Mn en comparación con otros silicatos ferromagnesianos ($\text{Mn/Mg} + \text{Fe}$ en el granate > cloritoide > clorita > biotita), las proporciones tan elevadas de MnO/FeO y de MnO/MgO en la roca huesped han promovido la formación de granate espesartínico, a expensas de otros ferromagnesianos aún a grados bajos de metamorfismo, propios de la zona de la clorita.

Otro de los factores que influyen más directamente sobre la composición y estabilidad de granates ricos en almandino y espesartina es la $f\text{O}_2$ (MÜLLER y SCHNEIDER, 1971), ya que tanto el Fe como el Mn tienen estados de oxidación variables. Las relaciones de fase en el sistema Al-Mn-Fe-Si-O-H en relación con este tipo de granates han sido investigadas por Hsu (1968). En el subsistema $3\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ el almandino deja de ser estable en estados de oxidación marcados por la asociación buffer níquel-bunsenita. En contraste, la actividad del Mn está menos afectada por valores altos de $f\text{O}_2$, ya que este elemento es mucho menos sensible a las reacciones redox que el Fe. Por tanto, la espesartina puede ser estable en estados de oxidación relativamente elevados, como los que impone la asociación buffer hematites-magnetita (Hsu, *op. cit.*). Los trabajos experimentales de este autor y las evidencias naturales aportadas por CHIN-

NER (1960) y KLEIN (1966), han demostrado, que al aumentar el estado de oxidación, el granate almandínico debe incorporar cantidades progresivamente crecientes de los componentes espesartina y piropro para mantener su estabilidad. Los valores de fO_2 que existieron en las rocas estudiadas durante la cristalización del granate, son lo suficientemente elevados ($-\log fO_2 = 18-23$ atm) para permitir que la espesartina lleve a ser el componente predominante.

En los últimos quince años la zonación composicional del granate ha sido objeto de especial atención por parte de numerosos investigadores. Como resultado, han surgido varios mecanismos — algunos contradictorios y otros complementarios — para explicar esta variación química a escala del cristal. Los granates estudiados por nosotros muestran una zonación composicional muy acusada, que de modo general puede tipificarse como « normal », es decir, definida por un aumento en los contenidos en Fe y Mg y concomitante disminución en Mn desde el centro al borde del cristal. La distribución zonal del manganeso puede explicarse según los modelos de HOLLISTER (1966), ATHERTON (1968) o MIYASHIRO y SHIDO (1973). Estos modelos, si bien presentan diferencias entre sí, conducen a la conclusión de que la disminución progresiva del contenido en Mn es función de la composición de la roca huésped y de los coeficientes de repartición y su variación durante el crecimiento.

El Ca presenta unos perfiles zonales fluctuantes y bastante irregulares, sin definir una tendencia generalizada, que evolucionan independientemente de los demás componentes. Este tipo de zonación debe estar originado, de acuerdo con ATHERTON (1968), BROWN (1969) y CRAWFORD (1974 y 1977), por reacciones continuas o discontinuas que implican a minerales cálcicos (epidota y/o calcita) y, por tanto, afectan a la disponibilidad de Ca para el granate.

La evolución composicional del Fe y del Mg muestra un notable paralelismo y está condicionada, por una parte, por la concentración de Mn + Ca y, por otra parte, por el aumento progresivo de las condiciones del metamorfismo que ha posibilitado la incorporación de cantidades crecientes de estos cationes.

En resumen, la zonación de los granates estudiados puede explicarse, fundamentalmente, por la acción conjunta de varios mecanismos y/o factores: progresiva disminución de la disponibilidad de Mn en el reservorio en que crece el granate, reacciones con minerales ricos en calcio y aumento progresivo del grado metamórfico.

Origen de las concentraciones de Mn y Fe en las rocas

Como ya se ha puesto de manifiesto, las rocas estudiadas están asociadas espacialmente con una mineralización de hematites especular y magnetita. Así mismo, en las proximidades existen otras mineralizaciones de siderita manganesífera, en la actualidad en su mayor parte oxidadas. Todas estas mineralizaciones han sido recientemente consideradas de origen sedimentario (TORRES-RUIZ, 1980). Según este autor, durante la meteorización de áreas continentales emergidas, en un clima de tipo tropical a subtropical, el Fe y el Mn son lixiviados y transportados a cuencas restringidas donde se acumulan por procesos químicos y/o bioquímicos.

En nuestra opinión el origen del Mn y Fe en las rocas estudiadas es similar al invocado para las mineralizaciones. Sin embargo, presentan unas proporciones muy altas de Mn/Fe (1/5 a 1/6), que son del orden de 8 a 10 veces superiores a las proporciones medias de ambos elementos en la corteza terrestre y unas 5 veces superiores a las de las mineralizaciones cercanas más ricas en manganeso (siderita manganesífera). Estas marcadas diferencias en la relación Mn/Fe han debido producirse debido al diferente potencial de oxidación-reducción entre Fe y Mn y a las distintas constantes de solubilidad de muchos de sus compuestos análogos, lo que permite su separación en el ciclo exógeno, dependiendo de las condiciones físico-químicas del medio (KRAUSKOPF, 1956).

Agradecimientos. — Agradecemos al Dr. GM. MOLIN del « Istituto di Mineralogia e Petrologia dell'Università di Padova », la realización de los análisis de microsonda electrónica. Así mismo, agradecemos al Prof. F.P. SASSI, del citado Instituto, la ayuda prestada para la presentación de este trabajo en el Congreso de la S.I.M.P., y al Prof. M. RODRIGUEZ GALLEGU, del Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Granada, la lectura crítica del manuscrito.

BIBLIOGRAFIA

- ATHERTON M.P. (1968) - *The variation in garnet, biotite, and chlorite composition in medium grade pelitic rocks from the Dalradian, Scotland, with particular reference to the zonation in garnet.* Contrib. Mineral. Petrol., 18, 347-371.
- BROWN E.H. (1969) - *Some zoned garnets from the greenschist facies.* Amer. Mineral., 54, 1662-1677.
- BUDDINGTON A.F., FAHEY J. y VLISIDIS A. (1963) - *Degree of oxidation of Adirondack iron oxide minerals in relation to petrogeny.* J. Petrol., 4, 138-169.
- CRAWFORD M.L. (1974) - *Calcium zoning in almandine: a model based on plagioclase equilibria.* In w.s. Mackenzie & Zussman ed. The Feldspars, Manchester Univ. Press, 629-644.
- CRAWFORD M.L. (1977) - *Calcium zoning in almandine garnet, Wissabickon Formation, Philadelphia, Pennsylvania.* Canadian Mineral., 15, 243-249.
- CHINNER G.A. (1960) - *Pelitic gneisses with varying ferrous/ferric ratios from Glen Clova, Angus, Scotland.* J. Petrol., 1, 178-217.
- DIAZ DE FEDERICO A. (1980) - *Estudio geológico del Complejo Sierra Nevada en la transversal del Puerto de la Ragua (Cordillera Bética).* Tesis Doctoral. Univ. de Granada, pp. 582.
- GOMEZ-PUGNAIRE M.T. (1979) - *Evolución del metamorfismo alpino en el Complejo Nevado-Filábride de la Sierra de Baza (Cordilleras Bética, España).* Tesis Doctoral. Univ. de Granada, pp. 317.
- GOOSSENS P.J. (1970) - *Le comportement des grenats dans les séries métamorphiques de Zermatt (Suisse).* Schw. Miner. Petr. Mitt., 50, 291-320.
- HOLLISTER L.S. (1966) - *Garnet zoning: an interpretation based on the Rayleigh fractionation model.* Science, 154, 1647-1651.
- HSU L.C. (1968) - *Selected phase relationships in the system Al-Mn-Fe-Si-O-H: A model for garnet equilibria.* J. Petrol., 9, 40-83.
- JAMES H.L. (1955) - *Zones of regional metamorphism in the Precambrian of Northern Michigan.* Bull. Geol. Soc. Amer., 66, 1455-1488.
- JULIVERT D., FONTBOTE J.M., RIVEIRO A. y CONDE L. (1974) - *Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares.* Inst. Geol. Min. Esp. Madrid.
- KLEIN C. Jr. (1966) - *Mineralogy and petrology of the metamorphosed Wabusch iron formation, southwestern Labrador.* J. Petrol., 7, 246-305.
- KRAMM U. (1973) - *Chloritoid stability in manganese rich low-grade metamorphic rocks, Venn-Stavelot Massif, Ardennes.* Contrib. Miner. Petrol., 41, 179-196.
- KRAUSKOFF K.B. (1956) - *Separation of manganese from iron in sedimentary processes.* Geochim. et Cosmochim. Acta, 12, 61-84.
- LEONI L. y ORLANDI P. (1975) - *Il granato di Mte. Arsiccio (Alpi Apuane).* Rendic. S.I.M.P., 31, 73-78.
- MIYASHIRO A. y SHIDO F. (1973) - *Progressive compositional change of garnet in metapelite.* Lithos, 6, 13-20.
- MOTTANA A. (1974) - *Melting of spessartine at high pressure.* N. Jb. Miner. Mh., H. 6, 256-271.
- MÜLLER G. y SCHNEIDER A. (1971) - *Chemistry and genesis of garnets in metamorphic rocks.* Contrib. Miner. Petrol., 31, 178-200.
- POLDERVAART A. (1955) - *Chemistry of the earth's crust.* Geol. Soc. Am. Spec., Paper 62, 119-144.
- RAMDOHR P. (1969) - *The ore minerals and their intergrowths.* Pergamon Press, Oxford.
- RUMBLE III D. (1976) - *Oxide minerals in metamorphic rocks.* In D. Rumble III ed., «Oxide minerals». Mineral. Soc. Amer. Short Course Notes, vol. 3.
- SPENCER K.J. y LINDSLEY D.H. (1981) - *A solution model for coexisting iron-titanium oxides.* Amer. Mineral., 66, 1189-1201.
- SPRY A. (1969) - *Metamorphic textures.* Pergamon Press, Oxford.
- STANTON R.L. (1972) - *Ore petrology. Internat. Series in the Earth and Planetary Sciences.* McGraw-Hill, New York.
- STANTON R.L. (1976) - *Petrochemical studies of the environment at Broken Hill, New South Wales: 2 - Regional metamorphic of banded iron formation and their immediate associates.* Trans. Inst. Mining Metall. (Sect. B: Appl. Earth Sci., 85, 118-131).
- TORRES-RUIZ J. (1980) - *Los yacimientos de hierro de la comarca del Marquesado del Zenete: Alquife y Las Piletas (Granada, Cordilleras Béticas).* Tesis Doctoral. Univ. de Granada, Exma. Diputación Provincial, pp. 321.
- WESTRA L. (1970) - *The role of Fe-Ti oxides in plurifacial metamorphism of alpine age in the south-eastern Sierra de los Filábres, SE Spain.* Academisch Proefschrift, Vrije Univ. Amsterdam, pp. 82.