UNIVERSIDAD DE GRANADA

DEPARTAMENTO DE MINERALOGÍA
Y PETROLOGÍA

ESTUDIO CRISTALQUÍMICO DE MINERALES METAMÓRFICOS EN ROCAS BÁSICAS DEL COMPLEJO NEVADO-FILÁBRIDE (CORDILLERAS BÉTICAS)

FERNANDO CÁMARA ARTIGAS

Biblioteca Universitaria de Granada
01534170

TESIS DOCTORAL
GRANADA 1995

Dpt.
T 16-22

T
16
51

UNIVERSIDAD DE GRANADA



UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 8-11-95
ENTRADA NUM. 2683

TESIS DOCTORAL

ESTUDIO CRISTALQUÍMICO DE MINERALES METAMORFICOS EN ROCAS BASICAS DEL COMPLEJO NEVADO-FILÁBRIDE (CORDILLERAS BETICAS)

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
Nº Documento b19682232
Nº Copia 1212320013

Fernando Cámara Artigas

UNIVERSIDAD DE GRANADA
20 OCT. 1995
COMISION DE DOCTORADO

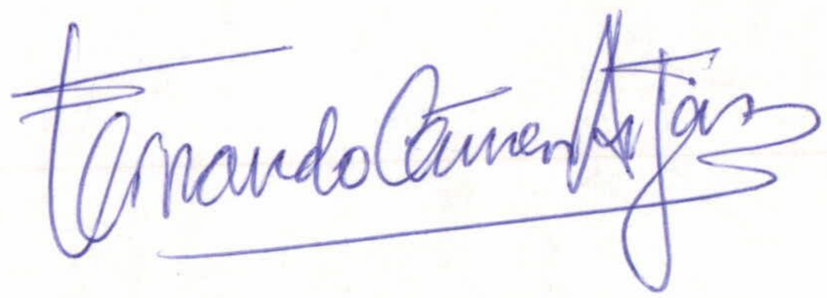
GRANADA DICIEMBRE-1995

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Departamento de Mineralogía y Petrología

TESIS DOCTORAL

ESTUDIO CRISTALQUÍMICO DE MINERALES METAMORFICOS EN ROCAS BASICAS DEL COMPLEJO NEVADO-FILÁBRIDE (CORDILLERAS BETICAS)

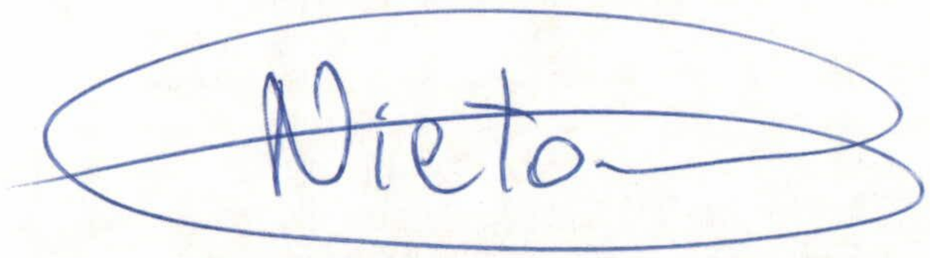
Memoria presentada para optar al grado de
Doctor en Ciencias Geológicas



Fdo.: Fernando Cámara Artigas
Licenciado en Ciencias Geológicas

Visado en Granada 18 de Octubre de 1995

Director de la Tesis



Fdo.: Fernando Nieto García
Prof. Titular del Departamento de Mineralogía y Petrología
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

A mis padres y hermanos y a mi madre Ana María.

«Depend on it sir. When a man knows he's to be hanged in a fortnight, it concentrates his mind wonderfully.»

Samuel Johnson

"... El científico está además limitado por las propiedades de sus instrumentos, la cantidad de dinero disponible, la inteligencia de sus ayudantes, las actitudes de sus colegas, sus compañeros: está limitado por innumerables imperativos físicos, fisiológicos, sociológicos, históricos"

P.K. Feyerabend

"Against method: outline of an anarchistic theory of knowledge".
London. New Left Books, 1975

AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar, quiero agradecer al Dr. Fernando Nieto García su apoyo y dirección que hicieron posible que se realizara este proyecto. Asimismo, a los Drs. Miguel Ortega Huertas y Maria Teresa Gómez Pugnaire por su colaboración.

A lo largo de los años que ha durado esta investigación la Dra. Ana Cámara Artigas y el Dr. Juan Manuel Fernandez Soler han contribuido con su estímulo y apoyo incondicional procurando que todo saliera adelante.

Son muchas las personas que han colaborado de diferentes formas en distintas ocasiones.

En el trabajo de campo agradezco a Francisco Javier Ferriz Más, José Martín Ruiz Borja, Manuel Medina Madrid, Vicente López Sánchez-Vizcaíno y Wenceslao Martín Rosales su compañia o su vehículo prestado desinteresadamente para realizar mi trabajo. Fueron muy estimulantes las discusiones sobre metamorfismo, tectónica y termodinámica con los Drs. Antonio García Casco y Carlos Garrido Marín y con José Francisco Molina Palma, y Mario Sánchez Gómez. A Jaime Bustillo por prestarme desinteresadamente su PC portatil durante mi periodo de servicio militar.

A D. Nicolás Sola y D. Francisco Porcel por permitirme el acceso al Cortijo del Camarate.

Agradezco la hospitalidad del Dr. Simon Harley y la inestimable ayuda de Mr. Stuart Kearns y Mr. Pete Hill en la microsonda electrónica, durante una estancia de varios meses efectuada en el Departamento de Geología de la Universidad de Edinburgo.

El Dr. Fernández Soler ha sido de incalculable ayuda con la geoquímica y la analítica de roca total. También, la colaboración del Dr. Bea Barredo con los análisis de ICP-MS y la ayuda con la medición de un par de elementos mediante XRF de Miguel Angel de la Universidad de Oviedo.

En la Universidad de Pavía, donde he desarrollado la parte cristalográfica de esta Tesis, son muchas las personas que ofrecieron su hospitalidad y ayuda. Entre ellas no puedo dejar de citar a la DrA. Roberta Oberti, el Prof. Luciano Ungaretti, el Prof. Bruno Messiga, el Dr. Ricardo Tribuzio y los dorctorandos Nicola Sardone, Marcelo Merli, Alberto Zanneti, Pia Riccardi y Paolo Duomenico entre otros.

En la parte de microscopía electrónica, agradezco la ayuda de Miguel Angel Hidalgo en la microsonda, de la Dra. Isabel Guerra en el SEM y de la Dra. María del Mar Abad García en el TEM, todos ellos pertenecientes al Centro de Intrumentación Científica de la Universidad de Granada. Del mismo centro, colaboraron con su trabajo Miguel Angel Gonzalez y José Romero.

En mis primeros pasos con el TEM en la Universidad de Granada fue muy grata la ayuda del Dr. Antonio Sanchez Navas.

Los Drs. Antonio Caballero, Rafael Rojas y Angel Sanchez Bellón prestaron su colaboración en el microscopio electrónico en el Servicio de Microscopía de la UCA.

D. Agustín Rueda resultó insustituible con su destreza en la preparación de los cristales analizados por SREF para su análisis en la microsonda electrónica, así como en la preparación de las láminas delgadas. D. Miguel Martín realizo asimismo excelentes preparaciones pulidas de rocas.

Durante toda el tiempo que duró este proyecto mi hermano José Ramón me sopórto y ayudó en mis peores momentos y mis padres me apoyaron incondicionalmente.

Agradezco al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de una Beca de Investigación para realizar este proyecto de Tesis del mismo modo que la financiación de la investigación por los Grupos de Investigación de la Junta de Andalucía n° 4065 y 4019, y los Proyectos de Investigación de DGICYT PB87-0461-CO2-O2, AMB-93-0535 y PB92-0961.

Por último, querría agradecer a los toros de la ganadería del Camarate la colaboración prestada por no obligarme a emular las artes de mi homónimo Fernando Cámara que tan buenos éxitos ha cosechado en plazas de toros españolas y extranjeras.

Lista de Abreviaturas

Adr	Andradita
Alm	Almandino
Prp	Piropo
Sps	Espesartina
Grs	Grosularita
Jd	Jadeita
Hd	Hedenbergita
Di	Diópsido
Ae	Aegirina
CaTs	CalcioTschermark
CaEs	CalcioEskola
EMP	Microsonda Electrónica (Electron MicroProbe)
BSE	Electrones Retrodispersados (Backscattered Electron)
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido (Scaning Electron Microscopy)
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión (Transmisión Electron Microscopy)
HRTEM	Microscopía Electrónica de Transmisión de alta Resolución (High Resolution Transmisión Electron Microscopy)
AEM	Microscopía Eectrónica Analítica (Analytical Electron Microscopy)
SRef	Refinamiento Estructural (Structural Refinnement)
OQE	Elongación Cuadrática Octaédrica (Octahedral Quadratic Elngation)
TQE	Elongación Cuadrática Tetraédrica (Tetrahedral Quadratic Elngation)
TAV	Variación Angular Tetrédrica (Tetrahedral Angular Variancy)
OAV	Variación Angular Octaédrica (Octahedral Angular Variancy)
SAD	Difracción de electrones de área seleccionada (Selected Area Difraction).
n.a.m.	número atómico medio
d.m.e.	distancia media de enlace
APD	Dominio de Antifase (Antiphase Domain)
APB	Límite de antifase (Antiphase Boundary)
BF	Campo Claro (Bright Field)
DF	Campo Oscuro (Dark Field)
a.f.u.	átomos por fórmula unidad.
v.u.	Unidades de valencia (cargas)
LREE	Tierras raras ligeras (Light Rare Earth)
MREE	Tierras raras medias (Medium Rare Earth)
HREE	Tierras raras pesadas (Heavy Rare Earth)

Tesis Doctoral de **Fernando Cámara Artigas**

Título: ***"Estudio Cristalquímico de Minerales Metamórficos en Rocas Básicas del Complejo Nevado-Filábride (Cordilleras Béticas)".***

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

El proyecto llevado a cabo se ha centrado sobre los problemas mineralógicos de dos grupos de minerales mayoritarios en las rocas estudiadas: anfíboles y piroxenos. El estudio de estos minerales permite aportar luz sobre el conocimiento de estas fases, así como información básica sobre los procesos acaecidos en el sistema composicional donde se encuentran y evolucionan. Esto a su vez permite obtener consideraciones de interés petrológico y geodinámico.

Este tipo de trabajo requiere un conocimiento del sistema composicional (roca) donde se desarrollan las fases minerales y una comprensión de los procesos que las han generado. Por ello, en primer lugar, se desarrolló un trabajo básico de recopilación bibliográfica, reconocimiento de las rocas en el campo y en el microscopio, estudio de las relaciones texturales de los minerales que componen las rocas de estudio y las relaciones de crecimiento-descomposición. Una vez establecidas las bases y conocidos los problemas inherentes a las rocas de estudio, se puede abordar el desarrollo de una investigación completa de determinados minerales.

DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN REALIZADA

El trabajo desarrollado se compone de dos fases:
1) Reconocimiento y caracterización de las rocas de estudio.
2) Estudios cristalquímicos y mineralógicos de las fases de interés.

La primera fase constó de:

a) Recopilación bibliográfica de los trabajos previos.

b) Reconocimiento de las rocas en el campo. Se realizaron salidas de campo en dos etapas, una primera de reconocimiento de todos los afloramientos de metabasitas presentes en el Nevado-Filábride para escoger los de mayor potencialidad de estudio, y una segunda, la más prolongada, en la que se estudiaron en detalles cuatro afloramientos: Lugros, Camarate, Caldera y Bacares.

Se realizaron cartografías de los afloramientos con mapa de situación de muestras (figuras 2.1.1.A, 2.1.2.A., 2.1.3.A. y 2.1.4.A.) y se reconocieron los diferentes litotipos presentes así como las relaciones entre las metabasitas y las rocas en las que están incluidas.

c) Estudio petrográfico de las muestras. Se prepararon secciones delgadas de las muestras para su estudio petrográfico. Se reconocieron los diferentes minerales presentes y las relaciones texturales entre ellos.

Se procedió a la caracterización química de los minerales mayoritarios mediante Microsonda Electrónica. Para ello se prepararon secciones delgado-pulidas de las rocas más representativas. Para resolver problemas con fases de tamaño muy pequeño, difícilmente reconocibles en el microscopio óptico, algunas muestras fueron estudiadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

d) Estudio geoquímico de las muestras. Se realizaron análisis de química total de un grupo de muestras seleccionadas para ver la posible variabilidad química y su relación con los cambios texturales y químicos de los minerales presentes en dichas rocas.

e) Calibración de la Presión y la Temperatura de formación de las diferentes asociaciones minerales presentes. Se ha estudiado la evolución temporal de la Presión y la Temperatura registrada en las diferentes asociaciones con especial interés en el evento de máxima presión donde se han formado los piroxenos y parte de los anfíboles estudiados.

La segunda fase constó de:

a) Estudio de piroxenos.

Los piroxenos presentes en las muestras estudiadas en la primera fase, una vez caracterizados químicamente mediante Microsonda Electrónica, fueron estudiados mediante dos técnicas diferentes y por el orden que sigue:

1) Difractometría de Cristal Único.

Se escogió una población representativa de muestras para extraer los cristales de piroxeno a estudiar.

Para extraer los cristales se emplearon dos métodos:

- Secciones delgadas de 100µm. Bajo una lupa se escogían los cristales controlando su relación textural en la roca.

- Roca machacada y tamizada para obtener cristales con unas dimensiones intermedias entre 0.1mm y 3mm. Este método se empleó cuando la búsqueda de cristales por el anterior fue infructuosa.

Los cristales se montaron en un Difractómetro de Cuatro Círculos y se procedió a la recogida de reflexiones para posteriormente refinar su estructura.

Una vez estudiados en el difractómetro, los 19 cristales fueron montados en microprobetas pulidas para su análisis mediante Microsonda Electrónica, y de este modo contrastar la composición del mismo cristal por ambos métodos.

2) Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

Una vez realizados los refinamientos de los cristales de piroxeno se plantearon una serie de problemas con respecto a la composición de estos y su relación con el grado de orden que presentaban sus estructuras (uno de los objetivos del estudio de este mineral). Para resolver estas y otras cuestiones, se prepararon varias de las muestras estudiadas mediante la técnica anterior para su estudio mediante TEM. Para ello se realizaron secciones delgadas sobre las que se escogieron los cristales más adecuados. Las muestras preparadas fueron adelgazadas mediante un Adelgazador Iónico y montadas en un TEM de 200kV equipado con microanálisis.

b) Estudio de anfíboles.

Mediante el estudio previo de las rocas se observó que los anfíboles presentan una amplia variabilidad química y frecuentes zonaciones por lo que se presentan como de gran interés y aptos para un estudio de la variación de sus parámetros con la composición y con los cambios de las variables intensivas del metamorfismo.

Se procedió a su estudio aplicando las mismas técnicas que con los piroxenos.

1) Difractometría de Cristal Único.

El procedimiento de extracción de cristales y de montado, recogida de reflexiones y refinamiento fue similar al de los piroxenos. También fueron montados en microprobetas pulidas para su análisis mediante Microsonda Electrónica. Se refinaron 18 cristales.

En los anfíboles refinados se incluyó un anfíbol procedente de un sistema composicional diferente, pelitas, para comparar el comportamiento en esta litología de anfíboles con problemas similares de composiciones en teoría incompatibles con un hueco de miscibilidad entre anfíboles sódicos y sodocálcicos La muestra fue proporcionada por el Dr. J.I. Soto y procede de Sierra de Filabres oriental.

2) Microscopía electrónica de Transmisión.

Mediante el estudio por Microsonda Electrónica y el refinamiento de las estructuras de los anfíboles se comprobó como ciertas composiciones correspondían a un teórico hueco de miscibilidad por lo que se procedió al reconocimiento de estos cristales mediante HRTEM para comprobar si las composiciones correspondientes al hueco se debían a un intercrecimiento a escala submicroscópica o bien representaban realmente composiciones previamente no descritas en bibliografía.

Durante la elaboración de este trabajo se han empleado las siguientes técnicas:

Microsonda Electrónica. CAMECA CAMEBAX, con cuatro espectrómetros de dispersión de longitud de onda (WDS), Unidad de Sonda de la Universidad de Edimburgo (Escocia). CAMECA SX-50, con cuatro WDS, Centro de Instrumentación Científica (C.I.C.) de la Universidad de Granada.

Microscopía Electrónica de Barrido. ZEISS DSM-950 con un espectrómetro de dispersión de energía (EDS). LINK-Analytical, C.I.C. de la Universidad de Granada.

Microscopía Electrónica de Transmisión. PHILIPS CM-20 de 200kV, con portamuestras de doble ángulo y espectrómetro de dispersión de energía EDAX., C.I.C. de la Universidad de Granada. JEOL JEM-2000FX de 200kV, Servicio Central de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz.

Difractometría de Cristal Único, PHILIPS PW1100, radiación de Mo monocromatizada con grafito, Centro di Studio per la Cristallochimica e la Cristallografia del C.N.R. italiano.

ICP-MS, Sciex-Elan 5000 C.I.C. de la Universidad de Granada.

Fluorescencia de Rayos X, PHILIPS PW1404, con un tubo de Cr/Au, C.I.C. de la Universidad de Granada.

Otras técnicas complementarias empleadas son: Adelgazador Iónico, Evaporador de Carbono y Servicio de Microfotografía, C.I.C. de la Universidad de Granada.

RESULTADOS

En las metabasitas estudiadas se encontraron dos grupos de rocas diferenciables por su fabrica, texturas, geoquímica y quimismo mineral, que han sido denominadas en este trabajo en función de que las rocas preserven texturas ígneas correspondientes al protolito (Grupo-1) o que no las preserven (Grupo-2).

Los clinopiroxenos de ambos grupos de rocas presentaron características químicas distintivas: los correspondientes al Grupo-1, pobres en Ae (abreviaturas según Kretz, 1983), presentan una variación entre Aug y Jd; los de las rocas correspondientes al Grupo-2 dan contenidos variables en Ae y una variación Aug-Jd mucho más limitada.

Los anfíboles del Grupo-1 presentan diferentes composiciones en función de los microdominios texturales donde han crecido. Poseen zonaciones contínuas desde actinolitas sódicas-edenitas hasta ferropargasitas.

Los correspondientes a las rocas del Grupo-2 presentan una zonación contínua desde anfíboles sódicos en los núcleos de cristales e inclusiones minerales, hasta ferropargasitas y taramitas en los bordes, pasando por barroisitas y katoforitas.

Los granates están zonados respecto a su contenido en grosularia y piropo. El contenido en grosularia decrece de centro a borde y el piropo se comporta de modo inverso. El contenido en espesartina es bajo y decrece de centro a borde.

Las epidotas están zonadas en ambos grupos, incrementan su contenido en pistacita de centro a borde y alcanzan contenidos en pistacita mayores en los bordes en las rocas del Grupo-2.

Respecto a la geoquímica, ambos grupos de rocas se diferencian por contenidos inferiores en Al_2O_3 y MgO y contenidos más altos en Na_2O en las rocas del Grupo-2. Respecto a los contenidos en trazas también hay variaciones que en las rocas del Grupo-1 son coherentes con una diferenciación magmática mientras que las del Grupo-2 presentan dispersiones relacionadas con un proceso de alteración. En general se trata de rocas de composición toleítica-transicional. Los contenidos en tierras raras son compatibles con una composición de tipo T-MORB con enriquecimientos progresivos hacia P-MORB que se pueden relacionar con el proceso de alteración que ha modificado la signatura geoquímica.

A partir de los estudios cristalquímicos y mineralógicos llevados a cabo se ha podido constatar:

a) La relación del contenido de molécula Aegirina en los piroxenos sódicos con el grado de orden.

Los procesos de orden en piroxenos sódicos son de gran importancia pues producen modificaciones significativas del comportamiento termodinámico de estos, fundamentales para la calibración de las condiciones del metamorfismo en eclogitas por su uso en el termómetro y barómetro más empleados en el estudio de estas rocas, el termómetro de intercambio Granate-Clinopiroxeno (Ellis y Green, 1979; Krogh, 1988) y el barómetro basado en la reacción Jd + Qtz = Ab (Holland, 1983).

De los 19 piroxenos estudiados sólo se encontraron ordenados 3, pertenecientes al grupo espacial P2/n siendo el resto desordenados (grupo espacial C2/c). Dado que la relación Jd:Di predecía que todos deberían estar ordenados se exploraron los diferentes motivos por los que pudiesen no estarlo. Uno de los motivos podría ser que hubiesen cristalizado a temperaturas superiores a 825°C, la temperatura a la que se desordenan los piroxenos sódicos P2/n, lo cual era incompatible con la geología regional. Se encontró que los cristales refinados como C2/c eran más ricos en molécula Aegirina. Se estudiaron los parámetros estructurales observándose que había una fuerte correlación entre el contenido en Aegirina y el valor del parámetro c, el ángulo ß, y el TAV (varianza angular tetraédrica, Robinson *et al.*, 1971). En las muestras refinadas como P2/n se observó que poseían un grado de orden inferior al supuestamente correspondiente a su proporción Jd-Di. El bajo grado de orden

encontrado en las muestras estudiadas, así como la ausencia de orden en la mayoría de los cristales se ha relacionado con la cantidad de Aegirina en el piroxeno, que produce una disminución de orden progresiva según aumenta su contenido hasta llegar a inhibir el proceso de orden.

Mediante TEM se estudiaron los Dominios de Antifase (estructuras resultantes del proceso de orden que sufre una onfacita (piroxeno con Jd_{25-75})). Según el trabajo experimental de Carpenter (1981), el diámetro de estos dominios está relacionado con la temperatura y el tiempo de cristalización durante el cual se ordenan los piroxenos a temperaturas inferiores a 825°C. Se comprobó como el tamaño de los dominios era variable. En los piroxenos de composición pobre en Ae, el tamaño correspondia a una temperatura de equilibrio equivalente a la obtenida por termometría de intercambio. Cuando los contenidos de Ae eran algo mayores (10-20%), el tamaño de los dominios era inferior al previsto para las calibraciones de temperatura previas en rocas similares de otros afloramientos. Considerando un tiempo de cristalización normal para un proceso metamórfico (entre 1 y 10 millones de años), tendrían que haber cristalizado a menos temperatura.

Se observo también que en cristales zonados de onfacita, con núcleos enriquecidos en aegirina y bordes empobrecidos en esta, los bordes presentaban dominios de antifase mientras que los núcleos no presentaban estas microestructuras debido a que eran desordenados. Por lo tanto el tamaño inferior de los dominios no puede estar motivado por un escaso tiempo de mantenimiento de las condiciones termicas del climax eclogítico.

Tambien se busco la posible influencia de los defectos y dislocaciones sobre el tamaño de los dominios (van Roermund y Laedeaux, 1991; Buatier *et al.*, 1991) sin encontrarse una relación entre ambos.

Tres de los cristales estudiados corresponden a rocas de los Alpes Occidentales (Monviso, y Grupo de Voltri) y presentan los contenidos más altos en Ae. Estos fueron estudiados con objeto de comparar el comportamiento de los piroxenos ricos en Ae en eclogitas provenientes de otros macizos metamórficos. Presentaron el mismo comportamiento cristalquímico y se presentaron como desordenados tanto en los estudios de difractometría como en los de TEM.

En los piroxenos de las rocas del Grupo-1, pobres en componente Ae, se encontraron variaciones en el tamaño de los dominios que no pudieron ser relacionadas con la composición ni con defectos cristalinos. Dado que los dominios de mayor tamaño eran equivalentes en dimensiones a los dominios presentes en los piroxenos con escaso o nulo contenido en Ae en rocas del Grupo-2 y que adicionalmente contenían dominios de tamaño inferior, esta característica se interpretó como consecuencia de un proceso de nucleación heterogénea producido por un incremento progresivo de la temperatura.

Asi pues, salvando el caso de los piroxenos del Grupo-1, la variación de tamaño encontrada en los dominios de antifase se debe al incremento del contenido en molécula Ae en el piroxeno de modo que a igualdad de condiciones térmicas y de tiempo, el proceso de orden se ralentiza conforme aumenta el contenido en Fe^{3+} en el piroxeno llegando un punto en el cual los dominios de antifase no nuclean y los cristales presentan el grupo espacial C2/c.

Además, durante el estudio de TEM en piroxenos del Grupo-2 se observaron microestructuras de dislocación que no estaban relacionadas con el crecimiento de los dominios de antifase. A partir de trabajos experimentales en diópsidos (Kirby y Kronenberg, 1986), se compararon las microestructuras presentes con las observadas en los estudio previos y se observó que tales defectos son compatibles con unas condiciones de deformación plástica en condciones de temperatura intermedia (650°C) y alta presión (1·6 GPa).

El problema del contenido en aegirina de los piroxenos resulta interesante por la posibilidad de cuantificar que parámetros estructurales son afectados por la presencia de este componente y como el orden se reduce en los piroxenos con contenidos altos de aegirina. Un estudio de como afectan a los dominios de antifase muestra como los parámetros termodinámicos de estos piroxenos son afectados por la presencia de este componente con una directa implicación en los geotermómetros y geobarómetros que consideran modelos de solución sólida.

b) Variaciones de los parámetros estructurales de los anfíboles y el hueco de miscibilidad entre anfíboles sódicos/sodo-cálcicos.

Los anfíboles estudiados mediante difractometría de cristal único representan la variabilidad química presente en las rocas analizada mediante Microsonda Electrónica.

A partir de los refinamientos estructurales y de los análisis de microsonda electrónica realizados sobre los mismo cristales refinados se pudo constatar que en los anfíboles sodocálcicos y cálcicos, de los métodos de normalización de la fórmula estructural de los anfíboles que se han propuesto previamente, el que produce los resultados más coincidentes entre los dos métodos analíticos en el reparto de cationes es la normalización sobre la base de 13 cationes excluyendo Ca, Na y K. Este esquema de recálculo no resulta efectivo en anfíboles sódicos. En estos últimos el esquema de recálculo que da los resultados más satisfactorios es normalizar a 15 cationes excluyendo el K. No obstante, ambos esquemas de recálculo producen resultados insatisfactorios cuando son aplicados a anfíboles con composiciones intermedias entre anfíboles sódicos y sodo-cálcicos.

Los anfíboles refinados presentan un enriquecimiento paulatino de Al tetraédrico conforme la roca se retrograda desde facies de eclogitas a facies de anfibolitas. Esto va acompañado de una disminución de la relación X_{Mg}. Asimismo, el Na disminuye en el hueco M4 siendo reemplazado por Ca y aumenta en el hueco A. Esta variación es compatible con una bajada de presión como se constató por un aumento del volumen de la celdilla, motivado fundamentalmente por el aumento del volumen de la capa octaédrica de la estructura.

En otros trabajos previos en Noruega (Ungaretti *et al.*, 1981) y los Alpes Occidentales (Ungaretti *et al.*, 1983), se han observado variaciones similares compatibles con un descenso de la presión propio de la retrogradación de eclogitas.

La zonación presente en los anfíboles del Grupo-1 está caracterizada por un aumento continuo del vector edenita acompañado por un aumento y una posterior disminución del vector glaucofana. Esto ha sido interpretado como un aumento y posterior disminución de presión simultáneos a un incremento de la temperatura.

En los anfíboles del Grupo-2 la zonación se caracteriza por una disminución del vector plagioclasa acompañada por un incremento del vector edenita hasta que llegado un momento cesa la substitución plagioclasa y solo se mantiene el incremento de edenita y tschermakita. Esta evolución es interpretable en términos de un descenso bárico que en su parte más tardía pasa a un incremento térmico. Previamente, en otros trabajos de la literatura (Laird y Albee, 1981b; Spear, 1981), se ha relacionado el incremento de vector edenita y tschermakita con incremento de la temperatura en condiciones metamórficas.

Los anfíboles presentaron una evolución similar a la encontrada en trabajos previos en otras áreas. Ello es importante porque permite constatar un comportamiento cristalquímico en este grupo de minerales en un orógeno diferente y completa el conocimiento de su cristalquímica.

Mediante este estudio se confirmó el proceso de retrogradación propuesto por otros autores para rocas similares del Complejo Nevado-Filábride.

A partir de los resultados del refinamiento estructural, se comprobó como existía una variación continua de los parámetros químicos y estructurales en estos anfíboles sin que se respetara el hueco de miscibilidad descrito previamente entre anfíboles sódicos y sodo-cálcicos.

Para confirmar que no se trataba de un problema a escala submicroscópica, se procedió al estudio de estos mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM). Utilizando esta técnica se pudo constatar que no había ningún tipo de intercrecimiento a ninguna escala que pudiese provocar composiciones intermedias en un análisis de microsonda electrónica (EMP) y con la ayuda del microanálisis se obtuvieron fórmulas mineralógicas correspondientes al hueco de miscibilidad en zonas carentes de defectos, comparables a las obtenidas por EMP.

El hecho de que estos anfíboles presenten composiciones correspondientes al hueco, puede ser por dos motivos: la inexistencia del hueco, cosa que contradice muchos trabajo previos; la posibilidad de que hayan cristalizado a temperaturas superiores al solvus de miscibilidad perfilado por Reynard y Ballevre (1988). Esto último requeriría temperaturas superiores a 575°C que son perfectamente compatibles con la temperatura del clímax metamórfico de alta presión en estas rocas.

Nota al lector

Esta tesis se divide en cuatro partes, cada una de las cuales constituye una unidad en si misma. La primera incluye los aspectos introductorios: geología de las Cordilleras Béticas y de los materiales estudiados, métodos analíticos utilizados y objetivos del trabajo. En la segunda parte se desarrolla el estudio de la petrología metamórfica de las muestras empleadas. La tercera y la cuarta parte desarrollan los aspectos propiamente cristalquímicos de piroxenos y anfíboles respectivamente. Cada una hace una presentación completa del trabajo correspondiente desde las cuestiones bibliográficas hasta la discusión de los resultados. Finalmente, en un breve apartado se utilizan conjuntamente los resultados de las partes anteriores para extraer conclusiones referentes a la geología del Complejo Nevado-Filábride.

Para facilitar el seguimiento de los distintos apartados se han diferenciado en el índice mediante color azul los apartados estrictamente bibliográficos de aquellos que pesentan datos originales.

INDICE

· 1ª PARTE: INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y MÉTODOS.

1.1. INTRODUCCIÓN

1.1.1. Esquema regional de la Cordillera Bético Rifeña. 1-3
1.1.2. Complejo Nevado-Filábride. Estudios previos 1-9
1.1.3. Litoestratigrafía del Nevado-Filábride. 1-16
1.1.4. Estructura y fases de deformación. 1-21
1.1.5. Estimaciones de las condiciones físicas del metamorfismo. 1-27
1.1.6. Estudios geocronológicos. 1-30
1.1.7. Modelo evolutivo de la tectónica Alpina de la Cordillera Bético-Rifeña. 1-34
1.1.8. Definición de los objetivos. 1-38

1.2. MÉTODOS ANALÍTICOS.

1.2.1. Analítica mineral. 1-40
1.2.1.1. Microsonda electrónica. 1-40
1.2.1.2. SEM-EDS. 1-42

1.2.2. Análisis de roca total. 1-43
1.2.2.1. Fluorescencia de Rayos X. 1-43
1.2.2.2. ICP-MS. 1-45
1.2.2.3. Análisis del FeO por Dicromatometría 1-45

1.2.3. Análisis estructural. 1-47
1.2.3.1. Montado de cristales para el análisis mediante EPM. 1-47
1.2.3.2. Difractometría de Cristal Único. 1-48
1.2.3.2.1. Determinaciones estructurales de piroxenos. 1-52
1.2.3.2.2. Determinaciones estructurales de anfíboles. 1-53

1.2.4. MIcroscopía Electrónica de Transmisión. 1-54
1.2.4.1. Preparación de las muestras. Adelgazador iónico. 1-55
1.2.4.2. Visualización de microsestructuras. 1-57
1.2.4.3. Microanálisis. 1-58

1.3. ELECCION DE LA UNIDAD TECTÓNICA. 1-60

· 2ª PARTE: EVOLUCIÓN METAMÓRFICA DE LAS ROCAS BASICAS DE LA UNIDAD DE CALAR ALTO (SIERRA NEVADA).

2.1. DESCRIPCIÓN DE MESOESTRUCTURAS. DESCRIPCIÓN DE LOS AFLORAMIENTOS. CARTOGRAFÍA Y MAPA DE LOCALIZACIÓN DE MUESTRAS.

2.1.1. Lugros. 2-3
2.1.1.a. Eclogitas con textura ígnea relicta. Grupo-1 2-5
2.1.1.b. Eclogitas sin textura ígnea relicta. Grupo-2 2-10
2.1.1.c. Deformación. 2-10
2.1.2. Camarate. 2-18
2.1.2.a. Grupo-1 2-18
2.1.2.b. Grupo-2 2-18
2.1.3. Caldera. 2-18
2.1.3.a. Grupo-1. 2-19
2.1.3.b. Grupo-2. 2-19
2.1.4. Bacares. 2-23

2.2. GEOQUÍMICA DE LAS ROCAS BÁSICAS.

2.2.1. Clasificación química de las rocas. 2-25
Norma CIPW. 2-30
2.2.2. Elementos mayores. 2-31
2.2.2.1. Descripción por afloramiento. 2-31
Lugros. 2-31
Grupo-1 2-32
Grupo-2 2-32
Camarate 2-32
Grupo-1 2-33
Grupo-2 2-33
Caldera 2-33
Bacares 2-33
2.2.2.2. Diagramas de variación. 2-35
2.2.3. Elementos traza. 2-36
2.2.3.1. Diagramas de variación. 2-36
2.2.3.2. Diagramas multielementales (spidergramas). 2-39
2.2.4. Procesos de movilización. 2-43
2.2.5. Diagramas de discriminación tectónica. 2-48

2.3. PETROGRAFÍA.

2.3.1. Lugros. 2-51
2.3.1.a. Grupo-1. 2-51
Litotipos de grano grueso. 2-51
⇨ Dominio del olivino.Dominio A. 2-51
⇨ Dominio de la plagioclasa. Dominio B. 2-52
⇨ Dominio del clinopiroxeno. Dominio C. 2-53
⇨ Otras posiciones texturales. 2-68
Litotipos de grano fino. 2-68
⇨ Dominios de plagioclasa porfídica. Dominio D. 2-69
2.3.1.b. Grupo-2. 2-70
2.3.2. Camarate. 2-70
2.3.2.a. Grupo-1. 2-71
2.3.2.b. Grupo-2. 2-71
2.3.3. Caldera. 2-81
2.3.3.a. Grupo-1. 2-81
2.3.3.b. Grupo-2. 2-81
2.3.4. Bacares. 2-82

2.4. QUIMISMO MINERAL.

2.4.1. Anfíboles. 2-90
2.4.2. Piroxenos 2-111
2.4.3. Granates. 2-120
2.4.4. Epidotas. 2-132
2.4.5. Micas. 2-135
2.4.6. Cloritas 2-137
2.4.7. Otras fases minerales. 2-138
2.4.8. Asociaciones minerales. 2-141

2.5. CONDICIONES FÍSICAS DEL METAMORFISMO.

2.5.1. Estimación de la temperatura. 2-161
2.5.2. Estimación de la presión 2-171
2.5.3. Trayectoria P-T. 2-177

· 3ª PARTE: ESTUDIO DE PIROXENOS. EVOLUCIÓN CRISTALQUÍMICA Y MICROSTRUCTURAS ASOCIADAS.

3.1. CRISTALQUÍMICA DE PIROXENOS. *3-3*

3.1.1. Introducción a la cristalquímica de los clinopiroxenos. *3-3*
3.1.1.1. Los piroxenos sódicos. *3-3*
3.1.1.2. Procesos de orden desorden. *3-14*
3.1.1.3. Grado de orden. *3-20*
3.1.2. Interés del estudio de la cristalquímica de los piroxenos de este trabajo. *3-23*
3.1.3. Composición química de los piroxenos refinados. *3-26*
3.1.4. Resultados de SREF. *3-30*

3.2. ESTUDIO DE LOS APD EN PIROXENOS Y CINÉTICA DE ENFRIAMIENTO.

3.2.1. Termodinámica y cinética de las transformaciones en piroxenos. Una introducción. *3-43*
3.2.1.1. Termodinámica de las transiciones de fase. *3-43*
3.2.1.2. Clasificación de las transformaciones de fase. *3-56*
3.2.1.3. Termodinámica de los procesos de orden *3-60*
3.2.1.4. Cinética del orden y su aplicación a las onfacitas. *3-78*
3.2.2. Dominios de antifase (APD) en onfacitas. *3-82*
3.2.2.1. Dominios de antifase. *3-82*
3.2.2.2. Interés del estudio de las microestructuras causadas por procesos de orden. Dominios de antifase. *3-86*
3.2.2.3. Tamaño y morfología de los APD. *3-87*
3.2.3. Estimación termométrica. *3-97*

3.3. SUBESTRUCTURAS DE DISLOCACIÓN EN ONFACITAS. *3-99*

3.4. DISCUSIÓN. *3-104*

3.4.1. Influencia de la aegirina sobre los procesos de orden-desorden. *3-104*
3.4.2. Influencia de la aegirina sobre el tamaño de los APD. *3-108*

· 4ª PARTE: ESTUDIO DE ANFÍBOLES. EVOLUCIÓN CRISTALQUÍMICA.

4.1. INTRODUCCIÓN A LA ESTRUCTURA DE LOS ANFÍBOLES MONOCLINICOS.

4.1.1. Introducción. 4-3
4.1.2. Estructura de los anfíboles monoclinicos. 4-3
4.1.3. Composición química y Clasificación de los anfíboles. 4-13
Procedimientos de normalización. 4-13
Cálculo de la proporción Fe^{3+}/Fe^{2+}. 4-15
Clasificación. 4-16
Vectores composicionales. 4-21
4.1.4. Predicciones estructurales y termodinámicas basadas en el conocimiento de la cristalquímica de los minerales. 4-22
Parámetros estructurales vs. composición química de los anfíboles. 4-22
Predicciones termodinámicas. 4-23
4.1.5. Huecos de miscibilidad. 4-25
Huecos de miscibilidad entre anfíboles alcalinos y sodocálcicos o cálcicos. 4-26

4.2. RESULTADOS DE SREF.

Composición química de los cristales. 4-32
Parámetros de celdilla. 4-33
La doble cadena tetraédrica. 4-38
La banda octaédrica. 4-42
El hueco M4 4-48
El hueco A 4-52
Representatividad de los datos. 4-54

4.3. QUIMISMO DE LOS ANFÍBOLES.

4.3.1. Comparación entre las fórmulas obtenidas mediante EMP y SRef. 4-56
4.3.2. Evolución cristalquímica de los anfíboles. Consideraciones sobre los parámetros estructurales deducidos de datos químicos, a partir del conocimiento de la cristalquímica de los anfíboles. 4-57

4.4. HUECOS COMPOSICIONALES. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN Y ANALÍTICA. *4-64*

4.5. DISCUSIÓN. *4-76*

4.5.1. Procedimientos de normalización. *4-76*
4.5.2. Cristalquímica de los anfíboles de las metabasitas del Complejo Nevado-Filábride. *4-79*
4.5.3. El hueco de miscibilidad. *4-86*

APLICACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS AL ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN METAMÓRFICA DE LAS METABASITAS NEVADO-FILABRIDES.

CONCLUSIONES.

REFERENCIAS

APENDICE

A.1. Análitica mineral.
Tablas de datos.
A.2. Análitica de roca total.
Tablas de datos.
A.3. Análisis estructural.
SRef. Tablas de datos.
A.3.1. Estructuras de piroxenos.
A.3.2. Estructuras de anfíboles.
Análisis de EMP sobre los cristales refinados.
A.3.3. Piroxenos.
A.3.4. Anfíboles.

1ª PARTE

INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y MÉTODOS.

1ª PARTE

INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y METODOS.

1.1. INTRODUCCIÓN

Las Cordilleras Béticas han sido objeto de estudio por parte de numerosos equipos de investigadores de varias nacionalidades. Se han llevado a cabo abundantes tesis doctorales donde está recogida la mayor parte de la información base que ha permitido desarrollar el conocimiento del orógeno. En las últimas décadas también han sido publicados numerosos trabajos de investigación en revistas científicas con gran difusión. Esto ha favorecido un incremento del número de estudios y ha atraido la atención de la comunidad científica internacional ya que este orógeno presenta peculiaridades de gran interés. Fontboté y Vera (1983) llevan a cabo una síntesis de la evolución de los conocimientos geológicos de las Béticas desde el siglo XVIII hasta los años ochenta. Los trabajos realizados en los últimos quince años pueden encontrarse referidos en las extensas y exhaustivas revisones bibliográficas que incluyen las memorias de las tesis doctorales más recientes, asi como las memorias de los mapas geológicos del Plan MAGNA. A continuación se presenta una síntesis del estado de los conocimiento en el orógeno y más concretamente de los materiales donde se encuentran las rocas compuestas por los minerales objeto de estudio.

1.1.1. Esquema Regional de la Cordillera Bético Rifeña.

Las Cordilleras Bético-Rifeñas representan la extensión más occidental de los segmentos europeo y africano del cinturón Alpino. En la Península Ibérica, las Cordilleras Béticas forman una cadena montañosa que se extiende con una dirección aproximada WSW-ENE desde Cádiz hasta la isla de Mallorca (figura 1.1.1.A.). Aún más hacia el Este no es posible trazar la cadena probablemente debido a la apertura de la cuenca Provenzal. En Africa, las cadenas del Rif y del Tell que ocupan la parte norte de Marruecos, Argelia y Túnez, se unen por su parte más occidental con las Cordilleras Béticas en el Estrecho de Gibraltar dando lugar al denominado Arco de Gibraltar. Ambas cadenas están separadas por el Mar de Alborán que está constituido por corteza continental adelgazada (Comas *et al.*, 1992).

Las Cordilleras Bético-Rifeñas han sido divididas tradicionalmente en

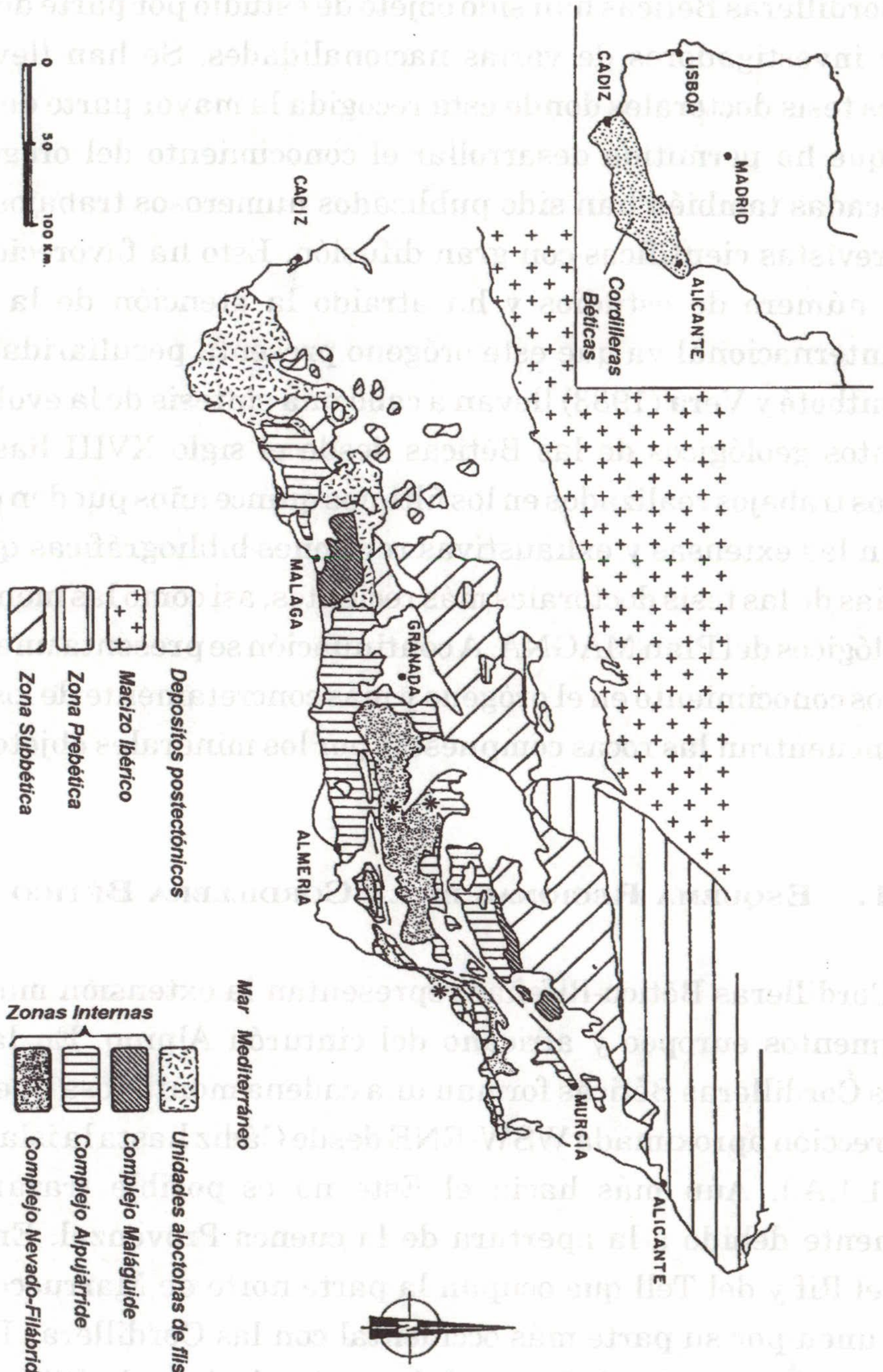


***Figura 1.1.1.A**. Esquema de las Cordilleras Béticas.*

dos dominios: Zonas Externas y Zonas Internas (Fallot, 1948). Actualmente se consideran tres dominios de corteza continental: Dominio Sudibérico, Dominio Magrebí y Dominio de Alborán, éste último constituido por corteza continental adelgazada (García Dueñas y Balanyá, 1986) y un conjunto de unidades de cobertera desprovistas de su basamento que han sido denominadas como Surco de Flysch. Las Zonas Externas, equivalen al Dominio Sudibérico y Magrebí, y las Zonas Internas, o Zona Bética en sentido estricto, equivalen parcialmente al Dominio de Alborán.

Dominio Sudibérico:

Correspende a las rocas de cobertera de edad Mesozoico-Terciario del margen continental meridional ibérico, las cuales fueron deformadas durante el Mioceno Inferior (García-Hernández *et al.*, 1980). Está formado esencialmente por materiales sedimentarios depositados sobre un zócalo hercínico. En este dominio se distinguen varias zonas con distinta afinidad paleogeográfica:

- *La Cuenca del Guadalquivir* es una cuenca de antepaís Neógena que se estrecha hacia el NE y se abre hacia el SW. Está parcialmente rellena de sedimentos siliciclásticos (arcillas, areniscas, conglomerados) y sedimentos carbonatados así como de material olistrotómico, procedente de la zona subbética, emplazado gravitacionalmente.

- *Zona Prebética*, está formada por materiales triásicos, jurásicos, cretácicos y paleógenos depositados en un medio de plataforma somera con claras influencias terrígenas procedentes del margen ibérico.

- *Unidades Intermedias*, están compuestas por materiales pelágicos en el Lías medio-Malm y pelágicos turbidíticos en el Cretácico, depositados en una zona de talud.

- *Zona Subbética*, ha sido subdividida en función de la profundidad a la que se produjo el depósito, y según la presencia de surcos y umbrales en la cuenca sedimentaria durante el Jurásico, en: Subbético Externo (facies someras), Subbético Medio (facies pelágicas) y Subbético Interno (facies someras) (García-Hernández *et al.*, 1980). Durante el cretácico la sedimentación es pelágica y la distinción entre los tres dominios Subbéticos es menos patente.

Los materiales del Dominio Sudibérico, afectados por una tectónica epidérmica, están estructurados en un conjunto de mantos de cobertera despegados del basamento hercínico y afectados por varias etapas de plegamiento y fracturación (García-Dueñas, 1967; Saenz de Galdeano, 1973; de Smet, 1984).

Dominio Magrebí:

Lo componen las cadenas de Rif y Tell (excepto Rif Interno), Bokoyas y Kabilias. Todas estas unidades conformaron el paleomargen septentrional africano. Muestra una evolución distinta a la del paleomargen sudibérico. Las unidades del Rif externo y del Tell presentan una tectónica de cobertera y, localmente, metamorfismo de grado bajo (Frizon de Lamotte, 1985).

Surco de los Flysch:

Aflora en el extremo occidental de las Cordilleras Béticas (Flysch del Campo de Gibraltar; Durand-Delga, 1980) y en el Norte de Africa (Flysch Magrebíes). Sólo se reconoce su cobertera despegada constituida por los Flysch del Campo de Gibraltar y los Flysch Magrébides. Está integrado por sedimentos turbidíticos de edad Cretácico- Aquitaniense que indican un medio de sedimentación profundo, sugiriendo que el depósito tuvo lugar sobre una corteza continental muy adelgazada o parcialmente oceánica (Biju-Duval *et al.*, 1977; Dercourt *et al.*, 1986; Boullin *et al.*, 1986; Martín-Algarra, 1987; Guerrera *et* al., 1993). Estos sedimentos se agrupan en un gran número de unidades que cabalgan sobre los Dominios Magrebí y Sudibérico y que, a su vez, han sido cabalgadas por el Dominio de Alborán durante el Mioceno inferior (Balanyá, 1991).

Dominio de Alborán:

Está constituido en su mayor parte por materiales paleozoicos y triásicos metamorfizados en el ciclo alpino y estructurados en un conjunto de mantos de

corrimiento que han sido agrupados, en el sector central del dominio, en tres complejos formados por rocas intensamente deformadas y con un grado variable de metamorfismo (Fonboté, 1966; Egeler y Simon, 1969). Los tres complejos son, de arriba a abajo: Complejo Maláguide, Complejo Alpujárride y Complejo Nevado-Filábride. En la periferia de este dominio afloran una serie de sedimentos mesozoicos y terciarios muy deformados, pero sin metamorfizar, pertenecientes a los Complejos de la Dorsal (Durand-Delga y Foucault, 1967) y de la Predorsal (Olivier, 1984) que puede ser considerado en el sector occidental como un eslabón paleogeográfico entre la Dorsal y el surco de los Flysch. El Complejo de la Dorsal cabalga directamente sobre el Complejo de la Predorsal y está cabalgado a su vez por los Complejos Maláguide y Alpujárride (Balanyá, 1991). Sobre todos ellos se dispone el Complejo de Alozaina con estructura desorganizada que se superpone gravitacionalmente sobre los anteriores (Balanyá y García-Dueñas, 1986) y sobre formaciones discordantes del Mioceno Inferior, transgresivas sobre el Maláguide y el Alpujárride. Todos los elementos de este dominio a excepción del Complejo Nevado -Filábride, se reconocen tanto en las Béticas como en el Rif y en conjunto constituyen el basamento de Mar de Alboran.

- *Complejo Maláguide* (Blumenthal, 1926; Durand-Delga y Foucault, 1967). Contiene una secuencia sedimentaria que abarca desde el Paleozoico (Silúrico-Carbonífero) hasta el Paleógeno tanto en las Béticas como en el Rif, donde se denomina *Ghomarides*. Presenta un metamorfismo de grado muy bajo (Nieto et al., 1994) de edad hercínica. La deformación de la secuencia inferior es también hercínica (Balanyá, 1986). No obstante, existen criterios para atribuir un origen alpino a algunas fases de deformación de los sedimentos más recientes (Balanyá, 1991).

- *Complejo Alpujárride* (van Bemmelen, 1927). Está constituido por numerosos mantos de corrimiento que han sido clasificados en varios grupos en función de criterios estratigráficos, petrológicos y estructurales (Aldaya et al., 1981; Mapa de Andalucía, escala 1:400000 1985). A partir del conjunto de todos los mantos se puede obtener, de forma sintética, una secuencia litológica tipo que comprende los siguientes términos (Aldaya et al., 1981; Delgado et al., 1981):

- Formación basal, posiblemente paleozoica, formada por micasquistos oscuros grafitosos, con intercalaciones de cuarzitas. La parte occidental del complejo incluyen además, neises orto y paraderivados, migmatitas, anfibolitas, eclogitas y rocas granulíticas ácidas, además de una potente lámina de peridotitas alóctonas (Lundeen, 1978; Tubía, 1985; Tubía y Gil-Ibarguchi, 1992; Balanyá y García-Dueñas, 1987, 1988, 1991).
- Formación de metapelitas con diferente grado metamórfico y de cuarcitas, con intercalaciones de rocas carbonáticas, atribuida al Permo-Triásico.
- Formación carbonatada, potente y con numerosas intercalaciones detríticas de edad Triásico Medio-Superior.

En las metapelitas y carbonatos de las series más orientales del complejo (provincias de Almería y Murcia), intruyen abundantes cuerpos de rocas básicas (Simon, 1963; Puga y Torres-Roldán, 1989; Sánchez-Vizcaino et al., 1991).

La disposición actual de los materiales del Complejo Alpujárride es la consecuencia de la estructuración de estos en varias láminas tectónicas como resultado de la deformación extensional (Azañon *et al.*, 1994; Azañón, 1994). Previamente a esta deformación se origina la foliación principal, Sp, en condiciones extensionales cercanas a cizalla pura (Balanyá *et al.*, 1993a).

Azañón *et al.* (1994) proponen la siguiente división de las unidades alpujárrides en cinco ATU (unidades tectónicas alóctonas), en orden ascendente y correlacionadas con las unidades de (Aldaya *et al.*, 1981):

Azañón et al. 1994	**Aldaya et al. 1981**
Lujar-Gador,	Lujar, Gádor, Víboras, Zujerio y Santa Bárbara.
Escalate,	Cástaras, Alcázar, Alfaguara (parcialmente), Narvaez y Quintana.
Herradura,	Jate, Tejeda, Alfaguara (parcialmente) y Alberquillas.
Salobreña,	Salobreña, Trevenque, Venta de Palma, Blanquizares, Carbonales y Canillas
Adra,	Adra, Charcón, Sayalonga, Guájares y Hernán Valle.

El metamorfismo de los materiales alpujárrides tuvo lugar, en una primera etapa, en condiciones de alta presión y baja temperatura ($P>1$ GPa, $T<550$°C, en algunas unidades; siendo de $P<0.7$ GPa, $T<400$°C en las unidades

inferiores)(Goffé et al., 1989; Azañón *et al.*, 1994). La blastesis de las paragénesis correspondientes a estas condiciones es previa a la foliación más antigua (pre-Sp). En estas condiciones se formaron eclogitas (P = 1.5 GPa, T=730°C) en rocas básicas pertenecientes a unidades intermedias (Tubía y Gil-Ibarguchi, 1991). La Sp se desarrolla durante la descompresión que va desde una fase de presión intermedia en condiciones de anfibolitas-esquistos verdes, hacia condiciones de baja presión y alta temperatura (Werterhof, 1974; Torres-Roldán, 1979; Tubía, 1985; García-Casco et al., 1993b; García-Casco, 1993a. La presión disminuye a 0.3-0.5 GPa mientras que la temperatura apenas disminuye (Balanyá *et al.*, 1993a).

- Complejo Nevado-Filábride (Egeler, 1964). Aflora en grandes ventanas tectónicas (Sierra Nevada y Sierra de los Filabres) en el núcleo de antiformes de dirección E- W con superficies axiales subverticales y de gran amplitud formados durante el Mioceno Superior y Plioceno (Weijermars et al., 1985). Otros afloramientos de menor entidad se encuentran en las provincias de Almería y Murcia, en Sierra Alhamilla, Sierra Almagrera, alrededores de Aguilas y Mazarrón y entre Cartagena y el Cabo de Palos.

A continuación trataré con más detalle diferentes aspectos de este complejo.

Algunos autores (Bakker *et al.*, 1989) proponen una divisón de las Zonas Internas distinta en la que distinguen cinco complejos diferentes, en orden ascendente: Complejo Almágride, Complejo del Veleta, Complejo del Mulhacén, Complejo Alpujárride y Complejo Maláguide. Según estos autores, el Complejo Almágride muestra fuertes afinidades estratigráficas con las rocas de edad Triásico medio a superior del Subbético de las Zonas Externas en la provincia de Murcia (Simon, 1987).

Asimismo, la división entre los complejos Nevado-Filábride y Alpujárride sería cuestionable desde el punto de vista de algunos autores (Platt, 1982; Platt *et al.*, 1983) que considerarían ambos complejos equivalentes pero con diferente evolución metamorfica tardía.

1.1.2. Complejo Nevado-Filábride. Estudios previos.

Las investigaciones geológicas sobre las Cordilleras Béticas comienzan a cobrar importancia a raíz de la creación en el siglo XIX de la Comisión para el

Mapa Geológico de España. Destacan los trabajos de Barrois (1887) y Von Drasche (1879). Con motivo del terremoto de Andalucía del 25 de diciembre de 1884, se inició en el sur de España una misión científica promovida por la Academia de las Ciencias del Instituto Nacional de Francia dirigida por M.F. Fouqué (1889). Se realizaron diferentes trabajos de índole geológica y entre ellos una descripción de los materiales de Sierra Nevada. Bertrand y Killian (1889) distinguen dos zonas: una septentrional o Zona Subbética formada por rocas sedimentarias y otra meridional o Zona Bética compuesta por rocas metamórficas.

A lo largo de la década de los años 20 se realizaron investigaciones sobre los materiales del Complejo Nevado-Filábride y se establecieron las diferencias con respecto a los materiales alpujárrides (Zeylmans van Enmichoven, 1925; Brouwer, 1926; Westerweld, 1929a; Staub, 1934; Jansen, 1936; Patjin, 1937).

Brouwer (1926) y su escuela (van Bemmelen, 1927; Westerweld, 1929a; Patjin, 1937; Jansen, 1936; Zermatten, 1929b) dividieron los materiales en dos grandes conjuntos litológicos: el inferior, llamado "Cristalino de Sierra Nevada", constituido por una serie monótona de micasquistos con grafito y niveles de cuarcitas, de edad atribuida paleozoica; y el conjunto superior o "Mischungzone", formado por esquistos, mármoles, gneises, serpentinitas, metabasitas y anfibolitas. La relación entre ambos conjuntos, así como la estructura interna de la "Mischungzone", no fueron claramente determinadas en estos primeros trabajos y han sido uno de los objetivos de gran parte de las investigaciones realizadas posteriormente.

Blumenthal (1926) distinguió un nuevo elemento que se superponía al Alpujárride, el *Bético de Málaga* conocido posteriormente como Maláguide.

Fallot (1948) realizó una síntesis de las Cordilleras Béticas estableciendo los principios que se han mantenido hasta la actualidad y centrando sus investigaciones en las Zonas Externas.

En los años 60 e inicios de los 70 se realizaron una serie de trabajos a cargo de investigadores holandeses en la parte oriental de la Sierra de los Filabres (Egeler, 1964; Nijhuis, 1964; Bicker, 1966; Voet, 1967; Leine, 1968; Langemberg, 1972; Kampschuur, 1975b; Linthout y Vissers, 1979). Los resultados de estos trabajos modificaron las ideas anteriores de un modo sustancial. Egeler (1963) introdujo por primera vez el término "Complejo Nevado Filábride". La tesis de

Nijhuis (1964) marca un hito fundamental en el conocimiento de las rocas del complejo. Es el primero en dividir la secuencia litoestratigráfica en varias unidades tectónicas superpuestas, caracterizadas cada una de ellas por una base de rocas pre-pérmicas y una parte superior de rocas triásicas. Dado la falta de fósiles y de dataciones radiométricas establece la edad de los materiales nevado-filábrides por correlación litológica con las series alpujárrides menos metamorfizadas y parcialmente fosilíferas. Realiza una completa descripción petrográfica de todas las rocas metamórficas aflorantes y propone una evolución polimetamorfica y plurifacial compuesta de cuatro fases de metamorfismo alpino que evolucionan desde una etapa de alta presión hasta una fase de esquistos verdes. En los materiales supuestamente paleozoicos reconoce asociaciones relictas que atribuye a un posible evento de metamorfismo pre-alpino. Voet (1967) y Langenberg (1972) trabajaron en areas al norte de la Tesis de Nijhuis. Kampschuur (1975) y Linthout y Vissers (1979) estudiaron la estructura del sector oriental de la Sierra de los Filabres.

En el sector occidental (Sierra Nevada) en la década de los setenta, otros investigadores españoles (Universidad de Granada) critican los trabajos de los holandeses en el área oriental y dividen el Complejo Nevado-Filábride en dos grandes conjuntos: el inferior, denominado Manto del Veleta y el conjunto superior o Manto del Mulhacén (Puga, 1971; Puga *et al.*, 1974; Díaz de Federico, 1971; Puga y Díaz de Federico, 1976b, 1976a; Díaz de Federico *et al.*, 1976; Díaz de Federico, 1980). El primero está integrado exclusivamente por micasquistos grafitosos, con intercalaciones de cuarcitas y mármoles, de edad atribuible anterior al Pérmico, mientras que el Manto del Mulhacén está constituido por tres unidades tectónicas cuyos materiales y disposición dentro de cada unidad son similares a los descritos por Nijhuis (1964) en la Sierra de los Filabres.

Otro punto esencial de divergencia de Puga y Diaz de Federico con el resto de los autores es la interpretación de los contactos entre las unidades y entre el Nevado-Filábride y Alpujárrides. En los contactos aparece una formación de brechas angulosas de cemento carbonatado, ricas en minerales de hierro que llevan asociadas con frecuencia, filitas grises, anfibolitas y yesos. Estas brechas fueron denominadas "Konglomeratische Mergel" por Brouwer (1926) y "rauhwackes" por Leine (1968). Para la mayor parte de los autores, esta brechas son de caracter tectónico mientras que Puga y Diaz de Federico opinan que se

trata de una formación intraorogénica compuesta por depósitos sedimentarios y vulcanosedimentarios depositados sobre los materiales más altos de las unidades de Caldera y Sabinas del Manto del Mulhacén, y que denominan Formación Soportujar. Según estos autores, estos materiales no presentan ni el metamorfismo de alta presión ni las fases de deformación ligadas a éste e inmediatamente posteriores.

La evolución metamórfica propuesta por Puga y Díaz de Federico (1976a) se diferencia esencialmente de la Nijhuis (1964) por la existencia de una fase de retrogradación que, según estos autores, habría tenido lugar entre las dos fases de metamorfismo principales. Además, proponen la existencia de varias fases de metamorfismo prealpino en los materiales supuestamente paleozoicos del Manto del Mulhacén (Puga y Díaz de Federico 1976b).

En las décadas de los setenta y los ochenta se continuó con el estudio de los sectores occidental y central de la Sierra de los Filabres (Gómez Pugnaire, 1981; Visser, 1981; Martínez Martínez, 1984). Gómez Pugnaire (1981), estudia el sector occidental de la Sierra de los Filabres (Sierra de Baza) y propone una subdivisión en dos grandes unidades tectónicas, la Unidad de Cerro Bermúdez, equivalente al Manto del Veleta, y Unidad del Raposo, integrada por materiales semejantes a los del Manto del Mulhacén, pero con una estructura interna diferente. La evolución metamórfica propuesta por esta autora difiere en varios aspectos fundamentales de los trabajos anteriores de Puga y Díaz de Federico (1976a, b): no considera que haya habido una fase de retrogradación entre la etapa de alta presión y la de presión intermedia alpinas y propone una evolución progresiva continua. Respecto al metamorfismo prealpino, propone que los materiales equivalentes al Manto del Veleta no han sufrido metamorfismo alpino, excepto en etapas muy tardías, y que todo el metamorfismo presente en las rocas del Manto del Veleta es de una etapa anterior (Gómez Pugnaire y Franz, 1988) y sólo encuentra el evento de alta presión en el manto del Mulhacén (Gómez Pugnaire y Sassi, 1983). En Sierra Nevada se realizan contemporáneamente trabajos de descripciones y analisis de minerales (Velilla, 1983; Martín Ramos, 1976).

En el sector central de la Sierra de los Filabres, Vissers (1981) hace una descripción detallada de las fases de deformación de edad alpina y estableció la secuencia de emplazamiento de las distintas unidades tectónicas encontra-

das.

Martínez-Martínez (1984) estudia el sector central de Sierra de Filábres y la unión de esta con Sierra Nevada. Reune todos los términos litológicos y unidades tectónicas definidos en el Nevado-Filábride y presenta una división de los materiales con las correspondientes correlaciones que es la que se sigue básicamente en la actualidad.

Durante la década de los ochenta y principios de los noventa los estudios han permitido alcanzar un conocimiento mucho más completo sobre la estructuración interna del Complejo Nevado-Filábride, su evolución metamórfica y su relación con la evolución global del Dominio de Alborán. Es durante estos años cuando se identifican zonas de cizalla dúctiles heterogéneas (Platt y Vissers, 1980; Behrmann y Platt, 1982; Aldaya *et al.*, 1984; González Lodeiro *et al.*, 1984; Martínez Martínez, 1984; Campos *et al.*, 1986; García Dueñas *et al.*, 1987; García Dueñas y Martínez Martínez, 1988; García Dueñas *et al.*, 1988a; Soto, 1991; Galindo Zaldivar, 1993) , y otras estructuras asociadas, a distintas alturas de la serie tectonoestratigráfica. Estos trabajos han supuesto un reenfoque fundamental en la concepción que se tenía de la estructura del complejo. Existe acuerdo sobre el carácter extensivo de la mayoría de los contactos entre las unidades tectónicas dentro del Complejo Nevado-Filábride y entre este último y el Complejo Alpujárride (Jabaloy Sánchez *et al.*, 1992; Jabaloy Sánchez, 1993 y 1993b; García Dueñas *et al.*, 1992). Estos contactos y su fábrica asociada son de carácter esencialmente tardío postmetamórfico y están en relación con la evolución neógena global del Dominio de Alborán durante su traslación hacia el W y posterior colisión con los márgenes Sudibérico y Magrebí. Recientemente Sánchez Vizcaino (1994) aporta un estudio detallado del metamorfismo de los mármoles y metasedimentos asociados en el sector oriental de Sierra de Filabres.

Antecedentes sobre el estudio de las metabasitas.

A finales del siglo pasado la expedición francesa con motivo del temblor de tierra de 1984 describe en el área de Sierra Nevada por primera vez unas rocas que denominan eclogitas en el sentido de Riess (1878):

"Les éclogites types de Cordier et de M. Riess, composées de grenat, d'omphazite, de smaragdite, avec epidote, chlorite, sphène, zircon, rutile, quartz, mica blanc, sont très répandues dans la vallée du Rio Genil à l'état de galets dans les alluvions et le miocène. Nous n'avons pas retrouvé cette roche en place et n'avons pas lieu d'y insister. La hornblende est en grands cristaux non dicroïques, vert d'herbe, le pyroxène peu abondant en grains sans contours cristallins extérieurs, le grenat incolore en lames minces; il y a parfois en outre quelques grains de feldspath plagioclase."

Durante los últimos 25 años cobra interés el estudio en detalle de las metabasitas presentes en las series superiores del Nevado-Filábride. El interés básico de estos estudios se centra en dos vertientes: el estudio de la evolución metamórfica del complejo a partir de los procesos registrados en estas rocas; y el estudio del origen de estas manifestaciones ígneas en el marco de un modelo geodinámico.

Respecto al metamorfismo, se realizan algunos trabajos con especial énfasis en el estudio de las paragénesis ligadas al evento de alta presión (Gómez Pugnaire, 1979; Gómez Pugaire *et al.*, 1979; Gómez Pugnaire, 1981; Puga, 1971; Puga y Díaz de Federico, 1976a). Posteriormente, otros trabajos (Gómez Pugnaire *et al.*, 1985; Gómez Pugnaire y Fernández Soler, 1987; Gómez Pugnaire *et al.*, 1989; Franz *et al*, 1988) perfilan la evolución de las metabasitas y la tipología presente describiendo las fábricas ígneas preservadas en las metabasitas a pesar de encontrarse en una zona de cizalla (García Dueñas *et al.*, 1988b), e interpretan el contexto geodinámico del magmatismo como una corteza intermedia (Vegas y Muñoz, 1984; Muñoz, 1986; Gómez Pugnaire y Fernández Soler, 1987; Muñoz *et al.*, 1988; Gómez Pugnaire y Muñoz, 1990; 1991).

Paralelamente, las mismas rocas son descritas (Puga, 1977; Puga y Díaz de Federico, 1984; Morten *et al.*, 1987; Bodinier *et al.*, 1987; Puga *et al.*, 1989; 1989; Puga, 1990; Puga *et al.*, 1991; Puga *et al.*, 1995) como una secuencia ofiolítica desmembrada con una evolución metamórfica diferente. Según estos autores se trata de una secuencia ígnea derivada de un manto suboceánico y originada en una dorsal oceánica. Posteriormente estos materiales habrían sufrido un episodio de metamorfismo oceánico, que fue seguido por dos eventos

de metamorfismo orogénico alpinos en facies de eclogitas y de anfibolitas con albita y epidota.

El ambiente geodinámico del magmatismo básico ha supuesto un tema de discusión planteado desde un enfoque geoquímico durante estos últimos años. Pero la signatura geoquímica de estas rocas no parece mostrar inequívocamente un origen claramente oceánico o de corteza atenuada. Se han planteado trabajos comparativos entre el magmatismo básico presente en el Dominio Sudibérico y el presente en el Nevado-Filábride proponiendose un significado geodinámico similar (Muñoz, 1986) o netamente diferente (Puga, 1988). Recientemente, el hallazgo de xenolitos ricos en aluminio dentro de las metabasitas aflorantes en torno a Cóbdar cuestionó la teoría de una posible secuencia ofiolítica. Estos xenolitos habrían sido incorporados por el magma durante su ascenso a través de una corteza continental (Gómez Puganire y Muñoz, 1990; 1991).

A diferencia de las rocas básicas presentes en el Dominio Sudibérico (Killian, 1885; Fontboté y Quintero, 1960; Vera, 1969; García-Cervigón Bellón, 1973; Saenz de Galdeano, 1973; Gölz, 1978; Puga y Ruiz Cruz, 1980; Puga *et al.*, 1983; Acosta Echevarría *et al.*, 1983; Morata, 1993), en el Complejo Nevado-Filábride no se han preservado las relaciones con el encajante y en cualquier caso son de dudosa interpretación dado el caracter tardío y extensional de los contactos. No obstante, se ha propuesto previamente la interpretación de tales contactos como ígneos originales (Gómez Puganire, 1981; Vegas, 1984; Gómez Puganire y Fernández Soler, 1987; Bakker *et al.*, 1989; Gómez Pugnaire y Cámara, 1990; Gómez Pugnaire y Muñoz, 1990; de Jong y Bakker, 1991; Gómez Pugnaire *et al.*, 1994). Sin embargo, con frecuencia se preserva la fábrica ígnea interna y se pueden distinguir variaciones en el tamaño de grano relacionadas con bordes enfriados, variaciones de tamaño de grano en relación con cumulados, diques discordantes que intersectan a rocas de grano grueso en los que se preservan pseudomorfos de cristales orientados por flujo y fuertes variaciones de tamaño de grano de centro a borde (Muñoz, 1986) e incluso la preservación de fábricas similares a emisiones en medio subacuático (Cámara-Artigas, 1994).

Gomez Pugnaire y Cámara (1990) describen un nivel de metapelitas evaporíticas muy ricas en escapolita situadas por debajo de los mármoles de la

Formación Huertecica e intruidas por diques de rocas básicas. Estas metapelitas registran información sobre una etapa de metamorfismo de alta presión y otra de presión intermedia. Las paragénesis de presión intermedia son similares a las descritas por Nijhuis (1964) en las brechas calcáreas de la Formación Huertecica. Ambas, metapelitas y brechas calcáreas presentan abundante escapolita que está presente a su vez en la fisuras de las rocas básicas asociadas a modo de cristales palmeados (Gómez Pugnaire *et al.*, 1981; Gómez Pugnaire y Cámara, 1990).

Desde un enfoque alternativo, Puga *et al.* (1992) describen los metasedimentos del entorno de Cóbdar como propios de una secuencia ofiolítica y aportan datos sobre la composición isotópica del sedimento original, reequilibrada durante el metamorfismo. Incluso, en los mármoles suprayacentes a las rocas básicas en el área de Cóbdar, describen estructuras que interpretan como "fantasmas" de fósiles de foraminíferos planctónicos de edad cretácica (Tendero *et al.*, 1993) que formarían parte de los sedimentos profundos asociados a la secuencia ofiolítica. Frente a ésto, otros trabajos apelan a un origen continental o continental en transición a marino y claramente evaporítico (Gómez Pugnaire y Cámara, 1990; Sánchez Vizcaino, 1994; Gómez Pugnaire *et al.*, 1994).

1.1.3. Litoestratigrafía del Complejo Nevado-Filábride.

La serie litológica nevado-filábride comprende sintéticamente:

- *Secuencia inferior*, de posible edad paleozoica y precámbrica, formada por micasquistos grafitosos con intercalaciones cuarcíticas y carbonatadas. Relacionados con los micasquistos grafitosos de esta secuencia inferior se encuentran ortogneises de potencia muy variable y que se hacen volumetricamente importantes en el área de Lubrín-El Chive (Nijhuis, 1964; Soto, 1991).

- *Secuencia superior* que comprende:

Secuencia permo-triásica constituida por esquistos feldespáticos de colores claros. Su parte inferior es más cuarcítica cobrando los esquistos

tonalidades muy claras.

Secuencia de mármoles y calcoesquistos. Coloración desde blanca, blanca amarillenta hasta gris azulada. En el área de Sierra Nevada han sido clasificados como mármoles cipolínicos.

Asociados a los materiales de la secuencia superior, hay cuerpos de pequeño volumen de metabasitas, serpentinitas y gneises.

La secuencia litológica del Complejo Nevado-Filábride que seguiré en este trabajo es la de Martínez-Martínez (1985; 1988b). Por tratarse de materiales metamórficos con ausencia de fósiles y de estructuras sedimentarias reconocibles la secuencia que se describe es el resultado de una correlación entre los materiales de los diferentes mantos y unidades siguiendo criterios litológicos, metamórficos y estructurales. Esta división y terminología ha sido seguida en trabajos posteriores. Las discrepancias no son demasiado grandes y en su mayoría se deben a diferentes denominaciones de los mismos o muy parecidos materiales. En cada caso se hace referencia a las otras terminologías usadas últimamente (figura 1.1.3.A.).

· **Formación Aulago** (Martínez Martínez, 1985): la componen micasquistos grafitosos con clorita, granate, cloritoide y plagioclasa. Presentan intercalaciones de cuarcitas feldespáticas, que se hacen abundantes hacia el techo, y algunos niveles de mármoles grafitosos. La potencia estimada es superior a los 4000 m. Algunos datos paleontológicos (Lafuste y Pavillon, 1976) determinan una edad Eifeliense (Devónico Medio). Estos materiales son equivalentes a parte de los *esquistos de Sierra Nevada* (Egeler y Simon, 1969), el *Paleozoico II* (Gómez Pugnaire y Franz, 1988) y el *Complejo de Veleta* (Bakker *et al.*, 1989).

· **Formación Montenegro** (Martínez Martínez, 1985): incluye micasquistos grafitosos con granate, estaurolita, distena y biotita, con niveles de cuarcitas y de mármoles con grafito. Localmente presenta intrusiones de granitos de edad pérmica (Priem *et al.*, 1966) metamorfizados y con potencia muy variable. En la parte superior de la secuencia de micasquistos, cerca del contacto con la formación superior se puede observar una zona continua de micasquistos amarillentos claros con cloritoide y granate, interpretados como

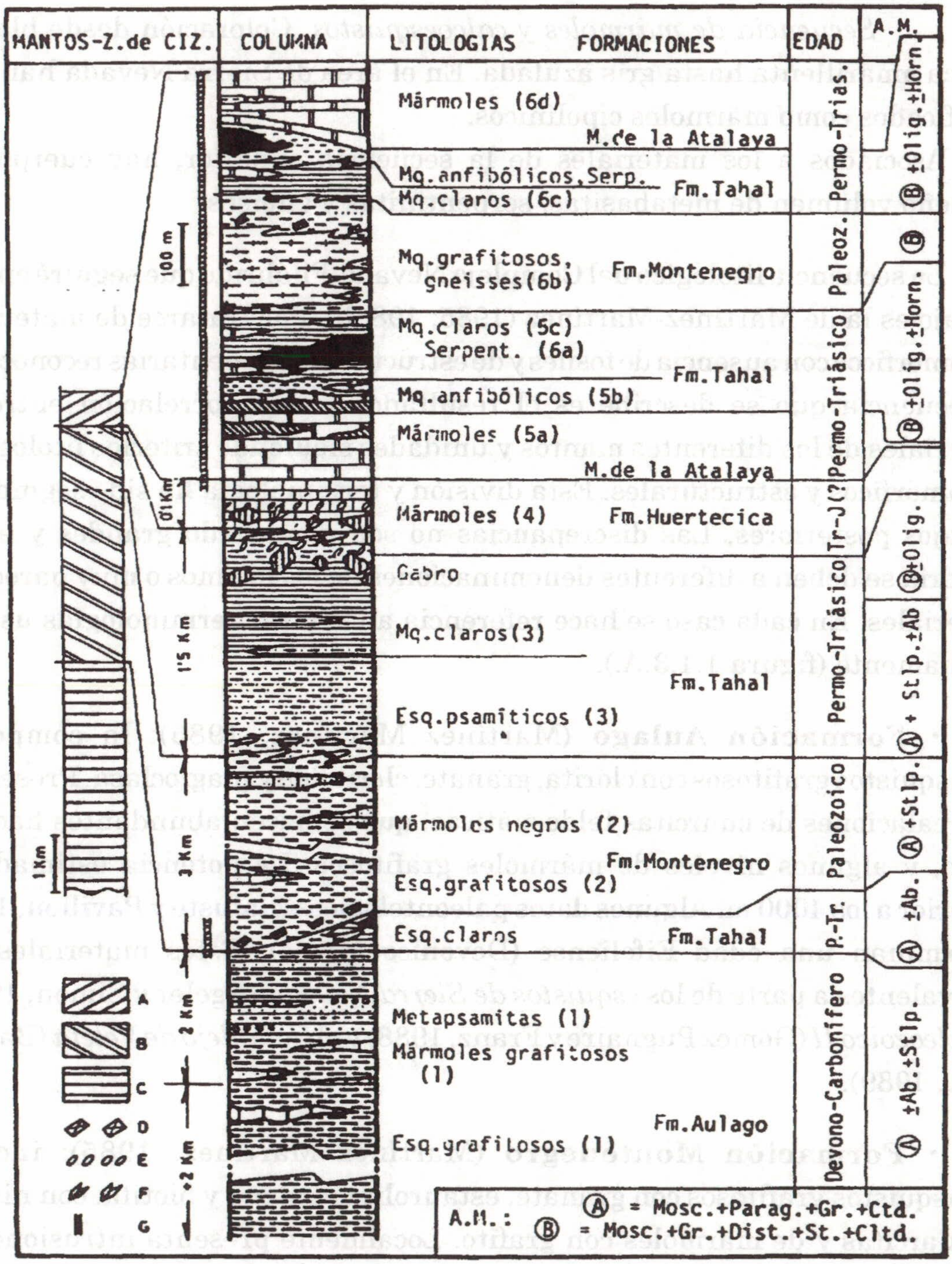


Figura 1.1.3.A. *Columna litoestratigráfica del Complejo Nevado Filábride (tomado de García-Dueñas et al., 1988a). A) Unidad de Bédar-Macael; B) Unidad de Calar Alto; C) Unidad de Veleta; D) Andalucita; E) Escapolita; F) Yeso; G) Zonas de cizalla. A.M. Asociaciones minerales del pico metamórfico.*

una zona de meteorización metamorfizada, de edad Paleozoico Superior (Linthout y Vissers, 1979). Esto junto con la presencia de un conglomerado basal cerca de la base de la formación superior (Formación Tahal) (Gómez Pugnaire *et al.*, 1981), permite pensar que el contacto entre ambas formaciones es una discordancia estratigráfica (Weijermars, 1991).

El espesor máximo estimado de la formación es de unos 3000 m y se le atribuye una edad paleozoica (Nijhuis, 1964, le asignaba una edad presilúrica). Esta formación es correlacionable con parte de los *esquistos de Sierra Nevada* (Egeler y Simon, 1969), con el *complejo de esquistos con grafito y neises con turmalina* (Nijhuis, 1964), con los *esquistos Nevada* (Linthout y Vissers, 1979), el *Paleozoico I* (Gómez Pugnaire y Franz, 1988) y los *esquistos de Velefique y de Aceituno* (de Jong y Bakker, 1991).

Existe discusión sobre la diferenciación entre la Formación Aulago y la Formación Montenegro (parte inferior del Manto del Mulhacén; Puga y Díaz de Federico, 1976a). La mayoría de los autores coinciden en que ambas formaciones están separadas por medio de una zona de cizalla dúctil (González Lodeiro *et al.*, 1984; Martínez Martínez, 1984; Orozco, 1986a; García Dueñas *et al.*, 1987; García Dueñas *et al.*, 1988a; 1988b). Otros (Bakker *et al.*, 1989) proponen que los materiales de la Formación Aulago forman parte de un complejo independiente (Complejo del Veleta).

Jabaloy (1993), considera ambas formaciones incluidas en la que denomina *Unidad de la Sierra de los Filabres*, dentro de la cual los esquistos de Montenegro ocupan la posición más baja. Además considera una nueva unidad, Unidad del Río Bodurria, situada a muro de la Unidad de la Sierra de los Filabres y separada de ella por un contacto mecánico de características dúctiles-frágiles. Los materiales de esta unidad son correlacionables desde un punto de vista litológico con la Formación Aulago.

• **Formación Tahal** (Nijhuis, 1964; Vissers, 1981): compuesta por un tramo basal con niveles de metaconglomerados, esquistos psamíticos claros en la mitad inferior, (Linthout y Vissers, 1979; Gómez Pugnaire *et al.*, 1981) y micasquistos claros con granate, anfíbol, distena, cloritoide y estaurolita, más abundantes en la mitad superior (Martínez Martínez, 1985). Hacia el techo de la formación aparecen intercalaciones de mármoles y de metapelitas y

metacarbonatos con escapolita de origen evaporítico (Gómez Pugnaire *et al.*, 1981; Gómez Pugnaire y Cámara, 1990; Gómez Pugnaire *et al.*, 1994). En diferentes niveles de la serie aparecen rocas básicas como sills doleríticos, diques porfídicos y acumulados troctolíticos (Nijhuis, 1964; Bodinier *et al.*, 1987; Morten *et al.*, 1987; Gómez Pugnaire y Muñoz, 1991; de Jong y Bakker, 1991). Estas rocas básicas predominan en la parte alta de la serie. El espesor aproximado de la Formación Tahal es de 1500 m. La edad probable de los metasedimentos es Permo-Triásico (Nijhuis 1964) y Jurásico para algunos gabros que intruyen en la parte alta de la secuencia (Hebeda *et al.*, 1980).

· **Formación Huertecica** (Nijhuis 1964): está formada por mármoles calcíticos y dolomíticos, calcoesquistos, brechas calcáreas, yeso y metabasitas. A la base se encuentra un nivel de brechas que suele contener cantos de esquistos de Tahal y de metabasitas. La potencia de estas rocas es de 100 m aproximadamente y su edad es Triásico o más joven. Esta secuencia es equivalente a la Formación Soportújar (Puga *et al.*, 1985), a la Formación del Cerro de los Lobos (Gómez Pugnaire, 1981) y a los mármoles de Carrasca (de Jong y Bakker, 1991).

La individualización de la Formación Huertecica como una formación con entidad propia es discutible ya que muchas de las características por las que ha sido definida son, en su mayor parte, de origen tectónico (Linthout y Vissers, 1979; Gómez Pugnaire, 1981; García Dueñas *et al.*, 1988b; de Jong y Bakker, 1991). En muchos puntos es imposible establecer diferencias entre los materiales carbonatados de esta formación y los de la secuencia superior de mármoles y calcoesquistos.

· **Formación Casas** (Martínez Martínez, 1985). El término fué empleado por primera vez por Nijhuis (1964) para designar una secuencia de tres tramos, uno inferior "Anfibolitas y mármoles de la Atalaya", uno intermedio "micaesquistos anfibólicos de Muñoz" y un tramo superior "mármoles y esquistos de las Casas". En el área oriental de Sierra de los Filábres otros autores (de Jong y Bakker, 1991), siguen considerando algunos de los términos de la secuencia de Nijhuis (1964) por separado aunque con diferentes nombres: "micaesquistos anfibólicos de Muñoz" (el mismo concepto) y "mámoles de la Yedra" (mármoles y esquistos de las Casas). Además cambian el nombre de estas formaciones en

función del manto al cual pertenecen ya que estiman diferencias en las secuencias. En el mismo área Soto (1991) denomina a esta formación la *Formación Atalaya* y comprende los "Mármoles y Anfibolitas de la Atalaya" (Nijhuis, 1964) y los miembros superiores de la "Formación las Casas" (Kampschuur, 1975a). En el área occidental equivale a la Formación de las Piletas (Gómez Pugnaire, 1981).

La potencia con que afloran las diversas formaciones litológicas es muy variable dependiendo del sector en el que se encuentren. En general la serie es mucho más completa en el sector oriental (Sierra de los Filabres), donde aparecen representados todos los litotipos, a excepción de la Formación Aulago, y donde los Esquistos de Tahal y la secuencia de mármoles y calcoesquistos alcanzan su potencia máxima. Hacia el Oeste, estas formaciones presentan espesores muy reducidos y predominan grandes potencias de La Formación Montenegro (en la parte oriental de la Sierra de los Filabres) y de la Formación Aulago en Sierra Nevada. Estas grandes variaciones en el espesor de la serie litológica nevado-filábride de Este a Oeste han sido atribuidas casi exclusivamente a la actuación de procesos tectónicos (García Dueñas *et al.*, 1988a), pero no existen evidencias estructurales suficientes que permitan descartar variaciones de potencia relacionadas con el medio sedimentario, habida cuenta del probable origen continental o marino muy somero (deltaico?) propuesto para gran parte de la secuencia litológica (Gómez Pugnaire y Franz, 1988; Gómez Pugnaire *et al.*, 1994).

La relación de estas formaciones con el esquema propuesto por Puga y Díaz de Federico (1976) no es directo ya que la terminología empleada por estos autores no deja claro los criterios para diferenciación de unidades (tectónicos o litógicos). En general se puede decir que las unidades que proponen estos autores contienen a las formaciones arriba mencionadas.

1.1.4. Estructura y fases de deformación.

Los estudios sobre la estructura de las Cordilleras Béticas son más escasos. En el siguiente cuadro se relacionan algunos en diferentes áreas

Sierra de Los Filabres				Sierra Nevada
Extremo oriental	*Sierra Alhamilla*	*S. central y oriental*	*Extremo occidental*	
Alvarez et al., 1989; Alvarez, 1987	Weijermars et al., 1985; Weijermars, 1985; Platt et al., 1984; Platt, 1986; Behrmann y Plat, 1982	Martínez Martínez, 1986; Vissers, 1981; Soto et al., 1990; Soto, 1991	Jábaloy Sánchez, 1985; Jabaloy Sánchez y González Lodeiro, 1988; García Dueñas et al., 1988,1988	García Dueñas et al., 1988; Galindo Zaldivar, 1993; Orozco, 1986; Aldaya et al., 1984; González Lodeiro et al., 1984

atendiendo al estudio de los materiales nevado-filábrides:

Estos materiales están afectados por diferentes fases de deformación, y han sido individualizados en varias unidades tectónicas separadas por importantes zonas de cizalla (Kampschuur, 1975a; Puga y Díaz de Federico, 1976a; González Lodeiro *et al.*, 1984; García Dueñas *et al.*, 1988; Bakker *et al.*, 1989; de Jong y Bakker, 1991). El número de unidades y los nombres de éstas varía entre los diferentes autores. Podemos distinguir, en general, cuatro grupos de investigadores que consideran diferentes organizaciones:

·Puga y Díaz de Federico (Puga y Díaz de Federico, 1976a) diferencian dos mantos, *Veleta* y *Mulhacén* y dentro del Manto de Mulhacen diferencian tres unidades de abajo a arriba; *Unidad de San Francisco*, *Unidad de la Caldera* y *Unidad de las Sabinas*, las dos últimas presentando a techo una formación discordante de tufitas y sedimentos intraorogénicos que denominan Formación Soportujar (Puga *et al.*, 1985) (figura 1.1.4.A.).

· El equipo holandés que trabaja desde hace varias décadas en las Cordilleras Béticas describe en Sierra de Filábres cuatro unidades, en orden ascendente: la *Unidad Nevado-Lubrín*, *Manto de Almocaizar*, *Manto de Bédar* y *Manto de Chive-Macael* (Egeler y Simon, 1969). Posteriormente fueron reducidas a trés: Unidad Nevado-Lubrín, Unidad de Macael-Chive y Unidad de Huertecicas Altas-Almocaizar (Helmers y Vöet, 1967; Kampschuur, 1975a; Bakker *et al.*, 1989) (figura 1.1.4.B.).

· García-Dueñas et al. (1987; 1988b; Soto *et al.*, 1991) describen el Nevado-filábride como una pila de pliegues mantos en la que consideran tres unidades: *Unidad del Veleta*, *Manto de Calar Alto* y *Manto de Bedar-Macael* (estos dos últimos forman el grupo de Mantos del Mulhacén al que también pertenecerían

		Unidades	Formaciones litológicas	Superficie separación	Potencia máxima
MANTOS NEVADIDES (COMPLEJO DE SIERRA NEVADA)		MANTOS ALPUJÁRRIDES		corrimiento	
	MANTO DEL MULHACÉN	Formación de tufitas y sedimentos intraorogénicos	Tramo de filitas y micasquistos de grano fino. Tramo de tufitas	discordancia	metros 40 m
		Unidad de las Sabinas	Formación de mármoles Formación de micasquistos Ortogneises fengíticos Serpentinitas	corrimiento	100 m 200 m 40 m afloram. máx. de 400x200 m
		Formación de tufitas y sedimentos intraorogénicos	Tramo de filitas y micasquistos de grano fino Tramo de tufitas	discordancia	100 m 40 m
		Unidad de la Caldera	Formación de mármoles con granates Formación de micasquistos feldespáticos y anfibólicos Formación de micasquistos con grafito, cloritoide y distena Anfibolitas eclogíticas Ortogneises moscov. Ortogneises pegmatoide Serpentinitas Peridotitas	duplicación corrimiento	40 m 300 m 200 m afloram. máx. de 2x1 Km 25 m 500x300 m 2,8x1,5 Km
		Unidad de S. Francisco	Formación de micasquistos	corrimiento	200 m
	MANTO DEL VELETA		Formación de micasquistos y cuarcitas feldespáticos Formación de micasquistos grafitosos Serpentinitas Anfibolitas	corrimiento no visible	200 m 6.000 m 250x150 m metros

Figura 1.1.4.A. *Esquema de las unidades propuestas por Puga y Díaz de Federico (1976).*

de Roever *et al.* (1961)	Nijhuis (1964)		Heimers y Veet (1967)		Kampschuur (1975)		Lintheut y Visters (1979)	Bakker *et al.* (1989)
?	?	?	- Esq. y Calcoesq. - Esq. en parte grafitosos - Gneises	Un. Almocaizar	- Fm. Casas - Fm. Nevada	Un. Almocaizar	Un. Huenecicas Altas	Un. Huenecicas Altas-Almocaizar
			- Esq. y Calcoesq. - Esq. en parte grafitosos - Gneises	Un. Bédar	- Fm. Casas	Un. Bédar-Macael	Un. Macael	Un. Macael-Chive
	- Mármoles y Esquistos de las Casas - Esq.anfibólicos Muñoz - Mármoles y Anfibolitas Atalaya - Esq.Colmenica	Un. Chive	- Mármoles y Esquistos de las Casas - Esq.anfibólicos Muñoz - Mármoles y Anfibolitas Atalaya - Esq.Colmenica	Un. Chive-Macael				
- Esq. en parte grafitosos - Gneises	- Esq. en parte grafitosos - Gneises Tur		- Esq. en parte grafitosos - Gneises Tur		- Fm. Nevada			
Serpentinitas	Serpentinitas		Serpentinitas		Serpentinitas		Serpent.	Serpent.
Fm. Filabres	- Mármoles y Esquistos de las Casas - Esq.anfibólicos Muñoz	Un. Nevado-Lubrín	- Mármoles y Esquistos de las Casas - Esq.anfibólicos Muñoz	Un. Nevado-Lubrín	- Fm. Casas	Un. Nevado-Lubrín	Un. Umbría Cañeras	Un. Nevado-Lubrín
Esquistos monótonos de la zona de Lubrín	- Mármoles de Huertecica - Esq. de Tahal		- Mármoles de Huertecica - Esq. de Tahal		- Mármoles de Huertecica - Fm. Tahal		Un. Nevado-Lubrín	
?	?		?		- Fm. Nevada			Complejo de Veleta

Figura 1.1.4.B. *Relación entre las diferentes unidades propuestas por diferentes investigadores holandeses (tomado de Soto, 1991)*

Soto (1991)			Kampschuur (1975)		
Fm. Atalaya		Un. Bédar-Macael	Fm. Casas		Uns. Almocaizar y Bédar-Macael
Fm. Tahal					
Esq. grafitosos	Fm. Montenegro		Esq. en parte grafitosos	Fm. Nevada	
Metagranitos con Tur			Gneises con Tur		
Fm. Tahal			Fm. Casas		Un. Nevado-Lubrín
Fm. Atalaya					
Fm. Huertecica		Un. Calar-Alto	Zona Brechificada de Huertecica		
Fm. Tahal			Fm. Tahal		
Fm. Montenegro			Fm. Nevada		
Fm. Aulago		Un. de Veleta			

Figura 1.1.4.C. *Relación entre las unidades propuestas por Soto (1991) y las propuestas por Kamschuur (1975a). (tomado de Soto, 1991)*

las Unidades de Caldera y Sabinas (Puga *et al.*, 1974) (figura 1.1.4.C.).

· Jabaloy Sánchez (1993) propone, sin embargo, sólo dos unidades en el área de Sierra de Baza. Para este autor el Nevado-Filábride se compone de una unidad inferior (*Unidad del Rio Bodurria*) y otra superior (*Unidad de Filabres*) separadas por un contacto de cabalgamiento. La unidad inferior de Jabaloy no tiene equivalente con ninguna de las descritas anteriormente y los materiales que la conforman serían micaesquistos grafitosos donde se conservan abundantes estructuras sedimentarias.

El contacto con los materiales del Complejo Alpujarride suprayacente es extensivo (Aldaya *et al.*, 1984) y substractivo para los dos complejos que relaciona. Este contacto es un "detachment" extensivo cuyo movimiento relativo ha sido planteado en diferentes modelos según el movimiento del bloque de techo: hacia el WSW en Sierra Nevada (Galindo Zaldivar *et al.*, 1989); hacia el Norte (Platt y Vissers, 1989); y hacia el SE (Doblas y Oyarzun, 1989). La deformación asociada a este contacto sería frágil en el Alpujárride y dúctil evolucionando a frágil en el Nevado-Filábride, en régimen de cizalla simple heterogénea con componente de cizalla pura (Jabaloy-Sánchez, 1993). Esta zona de cizalla implicaría un movimiento de 140 km (Jabaloy-Sánchez, 1993) y afecta diferentes espesores en la columna de materiales:

- 800 mts, en el sector oriental de Sierra de los Filabres (Soto *et al.*, 1990; García Dueñas *et al.*, 1988a).
- 1000 mts, en el sector occidental de Sierra de los Filabres (Jabaloy Sánchez, 1993).
- 2500 mts, en los sectores occidental y central de Sierra Nevada (Galindo Zaldivar, 1993).

Recientemente se ha puesto de manifiesto el carácter extensivo de gran parte de los contactos entre unidades tectónicas del Dominio de Alborán (Aldaya *et al.*, 1986; García Dueñas y Balanyá, 1986; García Dueñas *et al.*, 1988; Balanyá y García Dueñas, 1986).

Algunos autores (García Dueñas *et al.*, 1988a; 1988b; Soto *et al.*, 1991) consideran que la cizalla dúctil heterogénea en el Complejo Nevado-Filábride está asociada a los cabalgamientos internos de estos materiales. Según estos autores, el despegue extensional o "detachment" corta a las zonas de cizalla dúctil. Relacionan estas zonas de cizalla con accidentes contractivos por su

relación con pliegues-manto (García Dueñas *et al.*, 1988a).

Las fases de deformación presentes en estos materiales son también objeto de discusión. En diferentes areas se han reconocido diferentes fases de deformación y estructuras asociadas que no siempre son correlacionables. En el siguiente cuadro (realizado por el autor de la memoria) se relacionan las diferentes fases de deformación estudiadas por Galindo-Zaldivar (1993) en Sierra Nevada central y occidental y Jabaloy-Sánchez (1993).

Fase de deformación	Equivalencias	Estructuras planares	Lineación	Pliegues
		S0		
DP	*De (Jabaloy Sánchez, 1993) D1 (Vissers, 1981; Puga y Díaz de Federico, 1976; Gómez Pugnaire y Franz, 1988) Da (González Lodeiroet al., 1984)Dr (Martínez Martínez, 1985)*	*SP de plano axial que crenula una esquistosidad previa o SP-1*	*LP de intersección con S0*	*FP angulares, cerrados, asimétricos y tumbados con vergencia N (Jabaloy Sánchez, 1993)*
DS	De (Jabaloy Sanchez, 1993) D2 (Vissers, 1981; Puga y Díaz de Federico, 1976; Gómez Pugnaire y Frnaz, 1988) Dm (González Lodeiro et al., 1984)Ds (Martínez Martínez, 1985)	*SS de plano axial*	*LS de estiramiento y/o mineral. Contenida en el plano axial de los pliegues de esta fase*	*FS cerrados o isoclinales, de plano axial subhorizontal y paralelos a SS.Dos tipos:-Charnela recta-Cahrnela curva*
DC	*D3 (Puga y Díaz de Federico, 1976)* *Dt (Martínez Martínez, 1985)*	*SC de crenulación (poco frecuente)*	*Lc de crenulación*	*FC apretados a abiertos, tumbados, vergencia al SurEquivalen a F3 de (Puga y Díaz de Federico, 1976) y F4 de (Martínez Martínez, 1986).*
DE		*CE crenulación extensional*		
DF		*Fallas y diaclasas*		
DT	*De (Jabaloy Sánchez, 1993)* *D3 (Vissers, 1981)*	*ST de crenulación, poco penetrativa*		*FT abiertos, antiformas de Sª Nevada, Sª de los Filabres, Sª de las Estancias, Sª Alhamilla*
Dpost	*Post-Dn (Jabaloy Sánchez, 1993)*	*Fallas normles de bajo ánguloFallas de salto en dirección dextras*		

1.1.5. Estimaciones de las condiciones físicas del metamorfismo.

No hay una opinión unánime al respecto de la evolución general del metamorfismo alpino del Complejo Nevado-Filábride. La mayor parte de los autores, consideran una etapa de alta presión, seguida por una descompresión más o menos isotérmica alcanzándose en su parte final las facies de esquistos

verdes con un enfriamiento más o menos isobárico. Las etapas finales son de carácter retrógrado y se conoce poco o nada de la etapa prograda del metamorfismo.

Las asociaciones minerales previas a la etapa de alta presión son muy escasas e incluso de atribución dudosa. Nihjuis (1964) describe zonaciones progradas en anfíboles de metabasitas y esquistos máficos de Colmenica en el área de Lubrin. Gómez Pugnaire y Franz (1985) describen en eclogitas coroníticas una paragénesis mineral formada por zoisita + anfíbol cálcico + paragonita, anterior a la formación de onfacita + granate y parcialmente reemplazada por ellos y suponen que dicha asociación es el resultado bien de la desestabilización de porfiroblastos de lawsonita como respuesta al aumento de temperatura prograd hacia facies de eclogitas, o bien como una simple alteración de las rocas básicas durante, o después, de su enfriamiento post eclogítico. Bodinier et al. (1987) también han descrito en las rocas básicas una asociación de minerales que atribuyen a un proceso de metamorfismo de fondo oceánico.

En el área de Cobdar Franz *et al.* (1988) describen unas paragénesis de baja presión y temperatura intermedia en rocas básicas con relictos de minerales ígneos, paragénesis que adscriben como preeclogíticas. Puga *et al.* (1989) sin embargo, proponen una etapa de metamorfismo en facies de esquistos azules antes de alcanzar las condiciones de la facies de las eclogitas.

El evento de alta presión se desarrolla con anterioridad o simultáneamente a la primera fase de deformación que se observa en las rocas (Vissers, 1981; Gómez Pugnaire y Fernández Soler, 1987). Bakker *et al.* (1989) proponen un evento de alta presión en el que diferencian varias etapas que reflejan un incremento progresivo de la deformación y de la temperatura: *eclogitización incipiente* (350°-400° C), *eclogitización estática* (400°- 460° C) y finalmente *eclogitización sincinemática* que pasa a facies de *esquistos con glaucofana* (475°-540° C).

El máximo de presión alcanzado durante el evento eclogítico varía entre los 23-24 kbar de presión mínima calculados por Cámara y Gómez Pugnaire (1993) a partir de la reacción Ky+Omp+ H_2O ⇨ Prg (suponiendo una actividad del agua =1, por ello este dato ha de ser tomado con reservas), y entre 9 y 16 kbar, según otros autores (Gómez Pugnaire, 1979; Gómez Pugnaire y Fernández Soler, 1987; Vissers, 1981; Bakker *et al.*, 1989; Puga *et al.*, 1989b).

Tampoco existe acuerdo respecto a la temperatura, que comprende un intervalo, dependiendo de los autores, entre los 350° C (Bakker *et al.*, 1989; Gómez Pugnaire, 1979) y los 640° C (Puga *et al.*, 1989b). En metapelitas de origen evaporítico la temperatura calculada a partir de los equilibrios minerales oscila entre 560 y 690° C (Gómez Pugnaire y Cámara, 1990; Gómez Pugnaire *et* al., 1994). El evento de máxima presión coincide con el de máxima temperatura en las metabasitas sólo en los trabajos de Puga *et al.* (1989b). En las metapelitas el pico bárico y el pico térmico coinciden en los trabajos de Gómez Pugnaire y Cámara (1990) y Gómez Pugnaire *et al.* (1994).

Tras las condiciones de alta presión se produce una descompresión acompañada de un aumento de la temperatura (Gómez Pugnaire y Fernández Soler, 1987; Bakker *et al.*, 1989) o bien isotérmica (Soto, 1991), hasta alcanzar la parte alta de la facies de esquistos verdes o anfibolitas. El tránsito de la etapa de máxima presión a la de máxima temperatura se produciría de una forma relativamente rápida lo que permitiría que se conservaran abundantes relictos de la etapa de alta presión. Puga y Díaz de Federico (1976a) y Puga *et al.* (1989b) proponen que entre la etapa eclogítica, que ligan a un evento subductivo de los materiales ofiolíticos, y la de anfibolitas-esquistos verdes se produjo una fuerte retrogradación en facies de esquistos verdes, asociada a una surrección de las rocas hasta niveles superficiales. Ligado a esta exhumación se depositaría la Formación Soportujar que datan como Oligoceno. Tras el depósito de estos materiales sedimentarios y volcanosedimentarios un nuevo proceso subductivo da lugar a un nuevo incremento de presión y temperatura esta vez menos intenso que el primero, que posteriormente deja paso a un enfriamiento y descompresión hacia facies de esquistos verdes.

La segunda fase de metamorfismo es contemporánea en general con la esquistosidad principal de la roca D_S (Puga y Díaz de Federico, 1976a; Gómez Pugnaire, 1979; Vissers, 1981; Gómez Pugnaire y Fernández Soler, 1987; Bakker *et al.*, 1989; Soto, 1991; Galindo Zaldivar, 1993) sin embargo, Jabaloy-Sánchez (1993) la considera anterior a ésta.

Las condiciones de este evento metamórfico están comprendidas entre 550-610°C y 6-8 kbar (Puga y Díaz de Federico, 1976a; Gómez Pugnaire, 1979; Vissers, 1981; Bakker *et al.*, 1989; Gómez Pugnaire y Fernández Soler, 1987).

Las últimas etapas de metamorfismo son claramente retrógradas en la facies de esquistos verdes con presiones menores de 5 kbar y temperaturas en torno a los 350°C (Gómez Pugnaire y Fernández Soler, 1987) o 425°C (Bakker *et al.*, 1989). No obstante hay discusión respecto a esta fase final ya que la mayoría de los autores holandeses proponen la existencia de un fuerte recalentamiento, que alcanza los 510-525° C a baja presión (Bakker *et al.*, 1989), antes de la retrogradación final (Nijhuis, 1964; Vissers, 1981; Bakker *et al.*, 1989; de Jong, 1991). Vissers (1981) describe este aumento de la temperatura en relación con la superposición del Complejo Alpujárride sobre el Nevado-Filábride. Sin embargo, Bakker *et al.* (1989) describen este fenómeno como algo muy local y lo atribuyen a un calentamiento local por procesos hidrotermales. En el mismo área se ha propuesto un evento hidrotermal importante responsable de la movilización de elementos traza como Zn, ligada a la fase extensional (Soto y Muñoz, 1993). Estos autores cuantifican la trayectoria PT durante el evento hidrotermal en zonas de cizalla extensionales con un cambio de las condiciones entre 2-3 y 450 y 1-1.5 kbar y 400° C. Jabaloy-Sánchez (1993), por el contrario, no encuentra argumentos que justifiquen esta propuesta de aumento de temperatura entre la segunda y la última fase de metamorfismo.

Finalmente, Mellini *et al.* (1991a) describen minerales de muy baja temperatura, como "clorita hidratada", "protohematites" y esmectita que transforman topotácticamente a la clorita y se relacionan con una alteración hidrotermal muy tardía, ligada al adelgazamiento final de la pila de mantos.

1.1.6. Estudios geocronológicos.

La datación de los diferentes eventos tectónicos y metamórficos así como de la edad del depósito o formación de los protolitos no es completa aunque son varios los trabajos que se han llevado a cabo con este objetivo.

La datación de los materiales por métodos bioestratigráficos se plantea cuando menos difícil en unos materiales que han sufrido un metamorfismo polifásico intenso acompañado por intensas deformaciones. Sin embargo, algunos trabajos aportaron alguna luz sobre la edad de algunos protolitos mediante la datación por fósiles. Lafuste y Pavillon (1976) dataron las calizas

con grafito de la Unidad del Veleta mediante la presencia de *Chaetetes* (crinoides) y dan una edad Eifeliense (Devónico Medio). Más tarde Gómez Pugnaire *et al.* (1982) describen la presencia de acritarcos y algas de edad Rifense (pre-Cámbrico) en los niveles superiores de los esquistos con grafito de la Unidad del Veleta. Ambas dataciones parecen contradictorias si suponemos que ambas son correctas y que los materiales supuestamente pre-Cámbricos no fueron resedimentados.

Recientemente, Tendero *et al.* (1993) describen en mármoles pelito-cuarciticos y calcoesquistos la presencia de "objetos ankeríticos" que presumiblemente serían los restos de foraminíferos planctónicos de edad Cretácico (Inferior-final ó Superior-inicial). Estos autores consideran estos materiales como parte de los sedimentos oceánicos asociados a la unidad ofiolítica. Los mismos materiales serían incluidos sin dificultad en la Unidad de Bedar-Macael si se rechaza su probable origen oceánico aunque la edad sería muy posterior a la supuesta por correlaciones litoestratigráficas con el Complejo Alpujárride (Egeler y Simon, 1969). Ni la calidad de preservación de los fósiles ni la edad triásica atribuible por correlación con los materiales Alpujárrides permiten formarse una opinión clara al respecto.

Otro enfoque diferente y con mayor exito ha sido el de intentar datar las manifestaciones hipogénicas y el metamorfismo sufrido por éstas y por los sedimentos.

Los primeros datos fueron obtenidos por Priem *et al.* (1966) en los ortogneises de Bédar, obteniendo edades de 269±6 Ma, y han sido revisados recientemente por Andriessen *et al.* (1991). Estos autores obtienen edades similares tardi-hercínicas (tránsito Carbonífero-Pérmico) en este metagranito, así como en los cuerpos de menor tamaño presentes en las rocas paleozoicas de la región de Macael. La datación mediante turmalinas de estos mismos metagranitos con el método K- Ar no ha ofrecido, sin embargo, resultados coherentes. De Jong y Bakker (1991) datan las mismas turmalinas con el método Rb-Sr y obtiene una edad de 80 Ma que asignan a la etapa de enfriamiento posterior a la etapa metamórfica de máxima temperatura del Complejo Nevado-Filábride.

Puga y Díaz de Federico (1976a) datan los ortogneises fengíticos presentes en la parte alta de los mármoles de la Unidad de Bédar-Macael en Sierra

Nevada, mediante Rb-Sr y obtienen edades Triásicas (208 a 215±20 Ma). Esto se contradice con la edad supuesta de materiales equivalentes en el sector oriental de Sierra de Filabres de no suponer una secuencia independiente de la Unidad de Bedar-Macael y asociada a las posibles ofiolitas.

Respecto a las rocas básicas, los gabros de Lubrín, incluidos en los esquistos de Tahal (materiales pertenecientes a la Unidad de Bédar-Macael), fueron datados por Hebeda *et al.* (1980) por K-Ar obteniendo una edad Jurásico Medio (140 Ma). Portugal Ferreira *et al.* (1988) obtuvieron edades de 174±4 Ma y 164±4 Ma mediante K-Ar en un gabro ligeramente cumulítico y plagioclasas de éste provenientes del área de Cóbdar, respectivamente.

La edad mínima del metamorfismo en facies eclogítica y de esquistos azules ha sido estimada mediante K-Ar en 48-50 Ma (Eoceno Inferior) en un anfíbol barroisítico de una dolerita no deformada de la Sierra de Baza (Monié *et al.*, 1991b). Portugal Ferreira *et al.* (1987) situan este evento en 72±1 Ma mediante K-Ar en un metabasalto anfibolitizado del área de Cóbdar. De Jong (1991), mediante el método $^{40}Ar/^{39}Ar$ en fengitas nevado-filábrides cifra la edad mínima para el enfriamiento subsecuente a la etapa de máxima temperatura del metamorfismo en 30 Ma, si bien las dataciones realizadas con Rb-Sr alcanzan hasta los 66 Ma. Parece que los datos indicarían una edad más reciente para las paragénesis eclogíticas en el sector occidental de Sierra de los Filabres con las reservas oportunas dado que los anfíboles barroisíticos presentes en los litotipos sin deformar están químicamente zonados y crecen con posterioridad a las facies de eclogitas como se verá en los apartados posteriores. Hasta el momento no existen datos en la bibliografía respecto a la edad del evento de alta presión en las eclogitas de Sierra Nevada.

Respecto a la etapa de metamorfismo posterior Portugal Ferreira *et al.* (1987) obtiene edades confusas para el episodio "intraorogénico" hallando mediante K-Ar valores de 43±0.5 Ma en una metaandesita anfibolitizada y de 87±2 a 110±2 Ma en feldespatos alcalinos de metaandesitas anfibolitizadas con biotitas verdes. Estos autores sitúan la etapa posterior en facies anfibolítica en torno al tránsito Oligoceno-Mioceno Inferior (27±1 m.a.) y el despegue extensional entre el Complejo Alpujárride y el Nevado-Filábride en el Burdigaliense a 11-14 Ma.

De Jong (1991) cifra en torno a los 25 Ma un episodio de calentamiento debido a una primera etapa extensional y, posteriormente, entre 18.5 y 21.5 Ma se habría producido una serie de cabalgamientos que serían seguidos por un segundo periodo extensional con vulcanismo asociado, que libraría una serie de fluidos calientes responsables del reequilibrio del sistema isotópico de las micas entre 17-19 Ma 13-15 Ma y 8-l0 Ma.

Monié *et al.* (1991b) cifran también en 25 m.a. la etapa retrogresiva en facies de anfibolita y el enfriamiento por debajo de 350±50°C en torno a los 16 Ma. (Langhiense). Dado que los materiales superiores del Alpujárride inician su enfriamiento a los 22 Ma. el despegue extensional entre los materiales Alpujárrides y los Nevado-Filábrides acaecería entre los 19 y 16 Ma. Este despegue está fosilizado por materiales del Tortoniense inferior y en las cuencas neógenas se depositan simultáneamente rocas de la misma edad con los primeros cantos de Nevado-Filábride indicando que estos materiales alcanzan la superficie alrededor de los 11 Ma (Jabaloy Sánchez, 1993).

Lonergan y Mange-Rajetzky (1994) mediante el estudio de los sedimentos y conglomerados de la cuenca de ante-arco desarrollada sobre materiales maláguides en Sierra Espuña, concluyen que los Materiales Alpujárrides debieron comenzar a erosionarse del Burdigaliense en adelante junto con los materiales superiores del Complejo Nevado-Filábride (Unidad de Bedar-Macael probablemente). La erosión de las partes más profundas del Complejo Nevado-Filábride no comenzaría hasta el Langhiense. Nieto *et al.* (1989) encontraron los primeros cantos nevado-filábrides en sedimentos de edad Messiniense en el Corredor de la Alpujarra, mientras que en los de edades Serravalliense-Tortoniense estos son exclusivamente alpujárrides. Se observa así un desfase en el tiempo en el que la erosión de las partes más profundas del complejo comienza más tarde conforme nos desplazamos hacia el oeste. Estas edades son anteriores a las calculadas por métodos radiométricos en el sector central de las Zonas Internas, y si consideramos ambas como válidas de nuevo obtenemos que los procesos son equivalentes en todos los materiales del Complejo Nevado-Filábride pero con un desplazamiento hacia el SW en el tiempo de modo que los procesos acaecerían antes en las partes más orientales. Este hecho es coherente con el sentido de desplazamiento del bloque de techo frente al bloque de muro deducido a partir de la fábrica extensional tanto en

materiales del Complejo Alpujárride como en los del Complejo Nevado Filábride. Respecto al evento de alta presión, no existen datos acerca de las direcciones y sentidos de desplazamiento de las unidades posteriores o simultáneaos a la blastesis de alta presión.

1.1.7. Modelo Evolutivo de Tectónica Alpina de las Cordilleras Bético-Rifeñas

La configuración actual de las Cordilleras Bético-Rifeñas es el resultado de una historia orogénica compleja para la que se han propuesto diversos modelos explicativos (en Balanyá, 1991, se encuentra un amplio resumen) y en la que se encuentran implicados procesos tales como la apertura del Océano Atlántico y la convergencia entre las placas Euroasiática y Africana.

Se han distinguido dos grandes etapas: una primera, anterior al Neógeno y durante la cual se produjo la estructuración del Dominio de Alborán; y una evolución neógena en la que este dominio se desplazó hacia el W y, tras un proceso de colisión, dio lugar a la configuración actual del Arco de Gibraltar, del Mar de Alborán y de las Cordilleras Bético-Rifeñas en general.

Etapa pre-neógena:

Actualmente, son muchas las incertidumbres acerca de los procesos que tuvieron lugar en el Dominio de Alborán durante el Mesozoico y el Paleógeno. En general se admite el hecho de que durante este periodo el conjunto de complejos que forman este dominio estaban situados más hacia el Este (Andrieux *et al.*, 1971) con respecto a la posición de los márgenes continentales Sudibérico y Magrebí. Balanyá (1991) cifra este desplazamiento en un mínimo de 250 Km. De Jong (1993) considera un desplazamiento de la placa Ibérica de 400 km hacia ESE como parte de Africa debido a la extensión oceánica del Océano Atlántico.

Durante esta etapa los principales eventos fueron los siguientes:

• *Engrosamiento cortical* hasta alcanzar un espesor mínimo de 30 a 40 Km, con condiciones de metamorfismo de alta presión y baja temperatura que

ocurrió en los Complejos Nevado-Filábride (Gómez Pugnaire y Fernández Soler, 1987; Gómez Pugnaire y Cámara, 1990; Cámara y Gómez Pugnaire, 1993) y Alpujárride (Goffé *et al.*, 1989; Tubía, 1985; Azañón *et al.*, 1992).

• Primer episodio de *adelgazamiento cortical* que produjo una descompresión, tal como queda reflejado en las trayectorias del metamorfismo propuestas por Gómez-Pugnaire y Fernández Soler (1987), Puga *et al.*, 1989; Bakker *et al.* (1989); Tubía y Gil Ibarguchi, 1991; Balanyá *et al.*, 1993b).

• Generación posterior de pliegues recumbentes que involucran a las secuencias metamórficas anteriores (Balanyá *et al.*, 1987; Simancas y Campos, 1988; García Dueñas *et al.*, 1988a; Balanyá, 1991). Esta fase estuvo probablemente relacionada con la convergencia entre Europa y Africa durante el Oligoceno, momento en el que se produjo también el cabalgamiento de los Complejos Maláguide y Alpujárride (previamente apilados) sobre el Complejo Nevado- Filábride (García Dueñas *et al.*, 1992).

Etapa neógena:

Durante el Neógeno el Dominio de Alborán se desplazó hacia el W, lo que originó la colisión y superposición, mediante el *Cabalgamiento Cortical de Gibraltar* (Balanyá y García Dueñas, 1986; 1987), de este dominio de corteza continental sobre los márgenes continentales de los Dominios Sudibérico y Magrebí. El Cabalgamiento de Gibraltar agrupa varios cabalgamientos mayores de vergencia W y tiene un carácter de sutura. Es el responsable de la supresión parcial de los materiales del Surco de Flysch (Balanyá 1991) al tiempo que otros cabalgamientos que ocupaban una posición más baja propagaban la deformación hacia el antepaís. Esta situación se mantuvo hasta el Mioceno Medio (García Dueñas *et al.* 1992).

De forma contemporánea al desarrollo de las estructuras compresivas en el límite occidental del Dominio de Alborán, hacia el Este tuvo lugar un intenso proceso de extensión mediante la actuación de fallas normales de bajo ángulo y de despegues extensionales que en muchos casos reutilizaron los contactos previos de cabalgamiento (García Dueñas *et al.*, 1988; Galindo Zaldivar *et al.*, 1989; Platt y Vissers, 1980; García Dueñas y Balanyá, 1991; Balanyá, 1991;

García-Dueñas *et al.*, 1992; Jabaloy Sánchez *et al.*, 1992). Estas estructuras, desarrolladas en condiciones frágiles, fueron acompañadas por zonas de cizalla dúctiles, más profundas, contemporáneas.

La consecuencia más significativa de la extensión fue la aparición de la Cuenca de Alborán (Mar de Alborán), cuya corteza continental sufrió un importante adelgazamiento desde 40-50 Km a 15 Km de potencia (Banda *et al.*, 1983), así como de las pequeñas depresiones, actualmente emergidas, de Granada, Guadix, Baza, Ugíjar y Tabernas.

La creación de estas cuencas y la sedimentación que tuvo lugar en ellas entre el Aquitaniense y el Tortoniense (equivalente a la Secuencia Inferior de Jabaloy *et al.* 1992) estuvieron directamente controladas por tres importantes episodios extensionales observables en los materiales del Dominio de Alborán (García Dueñas et al. 1992). Dichos episodios son: accidentes extensionales entre el Complejo Maláguide y el Alpujárride (Aquitaniense-Burdigaliense Inferior); el despegue entre las Unidades Alpujárrides Superiores e Inferiores (Burdigaliense Superior-Langhiense); y, en tercer lugar, un sistema de fallas de bajo ángulo en el contacto entre los mantos alpujárrides y los nevado-filábrides (Serravaliense-Tortoniense). La datación de los diferentes episodios se ha realizado a partir de las edades relativas entre las estructuras resultantes y el depósito de los sedimentos, cuya edades son conocidas (García Dueñas *et al.* 1992).

En relación con la extensión cortical se produce actividad volcánica en la parte oriental de las Béticas (Cabo de Gata) y en el Mar de Alborán (Serrano, 1988; 1990; Serrano y González Donoso, 1989; Montenant *et al.*, 1978; Fernández Soler, 1992) asi como manifestaciones subvolcánicas de afinidad toleítica (Tubía, 1985; Torres Roldán *et al.*, 1986) y cuerpos intrusivos tabulares de leucogranitos peraluminosos (Muñoz, 1991) en la parte central y occidental. Las manifestaciones volcánicas se producen como consecuencia de la fusión parcial de los materiales del manto litosférico debida a la descompresión adiabática y a la circulación de fluidos metasomatizantes, además de a un aumento del flujo térmico (Fernández Soler, 1992).

A partir del Tortoniense Superior tuvo lugar un episodio de compresión tardío que produjo inversiones tectónicas, pliegues de gran radio y fallas de salto en dirección (Weijermars *et al.*, 1985; Platt y Vissers, 1980; García-Dueñas *et al.*, 1992; Comas *et al.*, 1993). Las estructuras extensionales fueron

plegadas y parte del basamento de Alborán emergió, tal como puede ser observado en los afloramientos actuales (García Dueñas *et al.*, 1993). Es a partir de entonces cuando comienza el depósito de la Secuencia Superior (Jabaloy Sánchez *et al.*, 1992), que incluye en su base cantos del Complejo Nevado-Filábride. Este complejo comienza a erosionarse al tiempo que lo hace el contacto extensional con el Complejo Alpujárride. Finalmente, la estructura general del conjunto se vio afectada por fallas normales de gran ángulo relacionadas con la subsidencia general de la cuenca durante el Plio-Cuaternario (Comas *et al.*, 1993).

Sobre este esquema general algunos autores proponen diferentes modificaciones. Torres-Roldán (1979) y Vissers (1981) proponen una subducción hacia el norte para explicar el metamorfismo de alta presión-baja temperatura (AP/BT).

La mayoría de los autores coincidirían en que la unidad inferior del Nevado-Filábride es autóctona. Esto no es así para Jabaloy-Sánchez (1993) que describe una unidad inferior a la del Veleta (que junto con Bedar-Macael y Calar-Alto denomina Unidad de Filabres) que denomina Unidad de Rio Bodurria. Tampoco aceptan que sea autóctona la Unidad del Veleta Bakker *et al.* (1989) ya que proponen que todo el conjunto del Dominio de Alboran (que denominan Zona Bética) cabalgaría sobre las Zonas Externas. En concreto sobre el Complejo Almágride de gran afinidad a las unidades subbéticas y que presenta metamorfismo de AP/BT. Estos autores consideran además que los complejos Alpujárrides y Nevado-Filábride subdujeron bajo el Complejo Maláguide en el desplazamiento hacia el ESE de Iberia (de Jong, 1993).

Otro punto de divergencia se refiere a la exhumación de las rocas de alta presión. Algunos coinciden en proponer la existencia de un alto topográfico que se debió al ascenso diapírico de rocas del manto superior (Loomis, 1975; van Bemmelen, 1954). Sobre este manto diapírico obraría una rápida denudación y adelgazamiento cortical (Weijermars, 1991). Un grupo de investigadores liderados por John Platt sugieren que este alto no se debió a la formación de un domo cortical y adelgazamiento sobre un manto diapírico sino al engrosamiento cortical provocado por la colisión continental entre Africa y Europa (Platt *et al.*, 1983; Platt, 1986; 1987; Platt y Vissers, 1989) que explicaría la presencia de rocas de AP/BT en los materiales superiores del Complejo Nevado-Filábride.

1.1.8. Definición de los objetivos.

En este trabajo se plantean los siguientes objetivos:

- Estudio de la cristalquímica de inosilicatos (anfíboles y piroxenos) en rocas de alta presión.
- Estudio de los procesos de orden-desorden en piroxenos y su relación con la composición.
- Estudio del hueco composicional de los anfíboles sodo-cálcicos.
- Elaboración de un modelo explicativo de los diferentes litotipos de eclogitas presentes en la Unidad de Calar Alto y su relación con la evolución tectonometamórfica de los materiales de las unidades del Complejo Nevado-Filábride.

Para llevar esto a cabo se emplearon los siguientes métodos:

- Estudio cartográfico y petrográfico de nuevos afloramientos de eclogitas no descritos o escasamente estudiados.
- Caracterización de la química mineral de las fases de estudio en las eclogitas mediante microsonda electrónica (EMP) y microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Caracterización de la geoquímica de las rocas de estudio mediante fluorescencia de rayos-X (XRF) y espectrometría de masas por plasma inductivamente acoplado (ICP-MS).
- Estudio cristalográfico de las onfacitas y anfíboles de las eclogitas mediante refinamiento de estructuras por medio de un goniómetro automático de cuatro círculos.
- Estudio microestructural de piroxenos mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de electrones en areas seleccionadas (SAED) y microscopía electrónica analítica (AEM).
- Estudio microtextural de anfíboles mediante microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) y microscopía electrónica analítica (AEM).
- Elaboración de un modelo explicativo de los diferentes litotipos de

eclogitas presentes en la Unidad de Calar Alto y su relación con la evolución tectonometamórfica de los materiales de las unidades del Nevado-Filábride.

1.2. MÉTODOS ANALÍTICOS .

A continuación se pasa a describir las técnicas empleadas en este trabajo.

1.2.1. Análitica mineral.

Se prepararon 40 secciones delgadas pulidas de 30 µm de espesor. Las secciones fueron metalizadas con grafito mediante un evaporador de grafito HITACHI HUS-4GB.

1.2.1.1. Microsonda electrónica.

Los análisis de Microsonda electrónica fueron llevados a cabo en dos laboratorios: ***Centro de Instrumentación Cienttfica*** (C.I.C.) de la Universidad de Granada y ***Unidad de Microsonda de la Universidad de Edinburgo*** (Escocia).

Condiciones analíticas en Edinburgo.

Las condiciones de análisis han sido 20kV de voltage de aceleración y 20 nA de intensidad corriente del haz, con un diámetro de sonda de 1µ. Los tiempos de contaje fueron de 30 seg. El modelo de Microsonda es una CAMECA Camebax Microbeam equipada con 4 espectrómetros de dispersión de longitud de onda (WDS) y un espectrómetro de dispersión de energía (EDS) LINK Analytical AN10/85S.

Los cristales anlizadores empleados son:

PC2-100Å (para medir K's de segundo orden) Es un cristal sintético multicapa [OVONYX]
TAP (Na, Si, Al, Mg, F)
PET (K, Cl, Ca, Ti, P, S, Sr, Ba)
LIF (Fe, Mn, Cr)

Patrones:	
F	Fluoruro de Magnesio F_2Mg
Na	Jadeita $NaAlSi_2O_6$
Mg	Periclasa MgO
Al	Corindón sintético Al_2O_3
Si y Ca	Wollastonita $CaSiO_3$
P	Apatito Durango $CaPO_4F_2$
Cl	Cloruro sódico NaCl
K	Ortosa $KAlSi_3O_8$
Ti	Rutilo TiO_2
Cr	Metales puros (99.99%)
Mn	
Fe	
S	Pirita S_2Fe
S y Sr	Celestina, $SrSO_4$
Ba	Barita, $BaSO_4$

Condiciones analíticas en Granada.

Las condiciones de análisis han sido 20kV de voltage de aceleración y 20 nA de intensidad de corriente del haz, con un diámetro de sonda de 1μ. El tiempo de contaje de 30 seg. El modelo de Microsonda es una CAMECA SX-50 equipada con 4 espectrómetros de dispersión de longitud de onda (WDS).

Los cristales empleados son:

TAP (Na, Si, Al, Mg, F)
PET (K, Cl, Ca, Ti, P, S, Sr, Ba)
LIF (Fe, Mn, Cr)

Patrones:	
F	Fluoruro de Calcio F_2Ca
Na	Albita $NaAlSi_3O_8$
Mg	Periclasa MgO
Al	Corindón sintético Al_2O_3

Si y Ca	Wollastonita $CaSiO_3$
P	Apatito Durango $CaPO_4F_2$
Cl	Vanadinita $Pb_5(VO_4)_3Cl$
K	Ortosa $KAlSi_3O_8$
Ti	$MnTiO_3$ (sintético)
Cr	Cr_2O_3 (sintético)
Mn	$MnTiO_3$
Fe	Fe_2O_3
S	Pirita S_2Fe

1.2.1.2. SEM-EDS.

Los análisis se realizaron en un microscopio de barrido ZEISS DSM-950, equipado con un sistema analítico de energía dispersiva de rayos X LINK ANALYTICAL QX-2000 con un detector de Si dopado con Li.

Los espectros fueron recogidos con un voltaje de aceleración de 20 kV en el rango de 0-20 keV, y una corriente de sonda de 1-2 nA calibrada con patrón de Cu. Se empleo una apertura de 70 μ. La distancia de trabajo fue de 25 mms y se empleó una sonda de 0.2 μ. La radiación fue filtrada con una ventana de Be elemental. El tiempo de contaje de 100 s.

Patrones:

Na	Virtual VSP-LINK, recalculado con un patrón de albita $NaAlSi_3O_8$
Mg	Periclasa MgO
Al	Corindón sintético Al_2O_3
Si y Ca	Wollastonita $CaSiO_3$
Cl	Virtual VSP-LINK (sin recalcular)
K	Ortosa $KAlSi_3O_8$
Ti	$MnTiO_3$ (sintético)
Cr	Cr_2O_3 (sintético)
Mn	$MnTiO_3$
Fe	Fe_2O_3

1.2.2. Análisis de roca total.

Para los análisis de roca total, porciones de muestras (~300-500 gr.), cortadas para eliminar las alteraciones superficiales, fueron machacadas en una quebrantadora de mandíbulas de acero endurecido, y una porción de unos 100 gr reducida a polvo muy fino en un molino de discos y anillas con tarro de carburo de tungsteno.Las muestras se secaron a 110°C.

1.2.2.1. Fluorescencia de Rayos X.

Las rocas estudiadas fueron analizadas por fluorescencia de rayos X en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, con un espectrómetro secuencial automático Philips PW1404 equipado con un tubo de ánodo dual de Cr/Au.

Los elementos mayoritarios (Si, Ti, Al, Fe, Mg, Mn, Ca, Na, K, P) se analizaron sobre perlas de vídrio fundido. Para ello, se mezclan 0.6 gr de muestra con 5.4 gr de tetraborato de litio (Spectroflux 100B, Johnson Mattey, $Li_2O_7B_4$) y 0.1 gr de LiI y se funden a unos 1100°C en una perladora automática Philips Perl'X 2, formando en un molde de PtAu una perla de 30 mm de diámetro.

Los contajes fueron corregidos de tiempo muerto, deriva, interferencias, se corrigieron los efectos de matriz mediante coeficientes de influencia («alfas»), determinados teóricamente mediante métodos de parámetros fundamentales para la receta y tubo de RX empleados (Rousseau, 1989), y calibrando con patrones internacionales (CNRS, USGS, NIM-MINTEK) y los valores de concentraciones «recomendados» por Govindaraju (1989). Es de destacar que, dado el grado de dilución empleado, las correcciones de matriz son solamente necesarias en el caso de algunos de los elementos más abundantes (Si, Al, Fe) y es negligible y por tanto prescindible en el caso del resto de los elementos. Las precisiones obtenidas son de ~1-2% relativo para la mayor parte de los elementos (~4-5% para Na y Mg).

Previamente el valor de la pérdida por calcinación (LOI) se determinó gravimétricamente como la pérdida de peso entre 110°C y 950°C.

La determinación de elementos traza (Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Pb, Rb, Sr, Ba, Y , Zr, Nb, y mayoritarios en algunos casos) se ha realizado sobre muestras preparadas como pastillas de polvo prensado. En este procedimiento unos 4-5 gr de roca son mezcladas con una mínima cantidad de material adhesivo, lo que produce una dilución mínima de la muestra. Las sustancias empleadas son una disolución de Elvacita (un derivado de metacrilato) en acetona, y en otras ocasiones, unas gotas de disolución acuosa de alcohol polivinílico. En ambos casos la mezcla, respaldada por ácido bórico, es prensada a 20 Tm en un molde para formar una pastilla de 40 mm de diámetro. Las intesidades de RX obtenidas con ambos métodos de preparación son similares.

Los contajes fueron corregidos de tiempo muerto, deriva instrumental, fondo e interferencias. El calibrado se realiza también utilizando patrones internacionales y los valores «recomendados» de Govindaraju (1989). La reducción de los efectos de matriz se realiza de diferentes maneras: (a) para el Nb,Y,Zr,Sr,Rb,Pb,Ga,Zn,Cu,Ni se emplea la corrección basada en la atenuación de la intensidad de la línea compton del Au Lα1 (Willis, 1989) (b) para Co y V se añade a la corrección anterior una correción adicional basada en la superación del canto de absorción del Fe Kα (Croudace y Gilligan, 1990) y (c) para Cr, Ba y Sc se estiman unos coeficicientes de atenuación en base a los contenidos en elementos mayores determinados sobre la misma pastilla [1]. La precisión estimda es en general mejor que ~2-4% relativo, y los límites de detección son de ~1ppm para Zr,Nb,Y,Rb (tubo de Rh), Sr, Ni, Cu, Zn, Ga, y ~5-10ppm para Cr, Co, V, Ba, Sc.

Algunas de las muestras fueron analizadas para elementos mayoritarios sobre pastillas de polvo prensado, en condiciones instrumentales similares a las indicadas para las perlas, y empleando para la reducción de datos una fuerte corrección «completa» del efecto de matriz según un procedimiento modificado del método de Franzini *et al.* (1975).

---

[1] *Debido a las interferencias producidas por el tubo de Cr/Au sobre el Rb y lógicamente sobre el Cr, las intensidades de los picos de estos elementos fueron medidas en el espectrómetro PW1480 de la Universidad de Oviedo con un tubo de ánodo de Rh*

1.2.2.2. ICP-MS.

Un conjunto más completo de datos de elementos traza, para la mayoría de las muestras analizadas pereviamento por XRF, se ha obtenido mediante Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS) en el espectrómetro Perkin Elmer-Sciex ELAN 5000 del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

Este procedimiento requiere la introducción de las muestras en estado líquido. Para su disolución, 0.100 g son digeridos mediante ataque ácido con HF y HNO_3 concentrados (3ml HF 2 ml HNO_3), a alta presión y temperatura en reactores sellados de teflón PFA, en un horno microondas de laboratorio CEM. El resultado del ataque ácido es trasvasado a vasos de teflón y evaporado hasta sequedad en placas calentadoras. Posteriormente se añaden 2 ml más de HNO_3 y se vuelve a evaporar hasta sequedad. El residuo es entonces disuelto con 4 ml de HNO_3 y llevado a un volumen final de 100ml con H_2O ultrapura. Resulta pues una dilución 1:1000 en un medio 4% nítrico.

Las disoluciones resultantes, junto con patrones y blancos, antes de su medición en el espectrómetro, son diluidas diez veces más con agua ultrapura, añadiendo además 0.5 ml de una disolución de Rh como estandard interno. Los análisis son efectuados mediante el software propio del espectrómetro, corrigiendo para blancos, deriva e interferencias. Los efectos de matriz, existentes en cierta magnitud en esta técnica analítica, en contraposición al ICP-AES, son compensados utilizado el Rh como monitor interno. Los calibrados se hicieron utilizando elementos puros en soluciones multielementales comerciales, chequeados y corregidos cuanto es necesario por medio de patrones internacionales (CNRS, Govindaraju, 1989). La precisión al nivel de 1σ es de ~±2 y ~±5 % relativas para concentraciones en la roca de 50 y 5 ppm respectivamente.

1.2.2.3. Análisis del FeO por Dicromatometría.

Se determino la cantidad de FeO mediante una valoración volumétrica en el laboratorio de análisis químicos del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada-IACT (Instituto Andaluz de Ciencias de la

Tierra), utilizando un procedimiento derivado del método clásico de Pratt (1894). Para ello, las muestras son disueltas mediante un ataque a alta temperatura con H_2SO_4 y HF, en atmosfera reductora (crisol de vídrio de carbono y tapa de Ni), y la solución resultante neutralizada por inmersión en una disolución de ácido bórico. El FeO es entonces valorado volumétricamente con una disolución de dicromato potásico ($Cr_2O_7K_2$) 1:20 N, empleando como indicador Difenilamina Sulfonato (ver más detalles en p.ej. Pinto *et al.*, 1985).

Para la discusión de los datos analíticos se emplearon algunos elementos medidos mediante fluorescencia de rayos X y otros medidos mediante ICP-MS. El motivo por el que se emplearon unos u otros fueron las fuertes discrepancias obtenidas para determinados elementos como Zr, Nb, e Y. Estos elementos presentaron concentraciones mucho más bajas en los análisis de ICP-MS que en los de XRF. El motivo está ligado al problema de la disolución de ciertas fases minerales que no son atacadas completamente con el procedimiento anteriormente descrito. Todos estos elementos se concentran en estas fases por lo que no son puestos en disolución. En algunas muestras pudieron observarse algunos residuos insolubles tras el atáque ácido que justifican esta explicación.

Otros elementos fueron medidos mediante ICP-MS pero las concentraciones obtenidas no son representativas por presentar variaciones erráticas y valores de concentración poco usuales. Tal es el caso del Ta que llega a presentar concentraciones de 80 ppm. Estas variaciones se pueden deber a contamineaciones provocadas durante la molienda en tarros de carburo de tungsteno que utilizan Co y Ta como aleación aglutinante.

Th, U, Tl y Hf presentaron concentraciones excesivamente bajas o no fueron detectados. Estos no fueron medidos mediante XRF y no se ha podido contrastar la diferencia entre ambos métodos pero es probable que las concentraciones medidas sean bajas por el mismo problema que el Zr, V, Nb e Y.

Algunos elementos como Sr, Ba y Rb presentaron valores similares mediante ICP-MS y XRF pero siempre fueron mayores por el primer método analítico y dado que se detectó la presencia de estos en un blanco medido en la misma serie de análisis, el aumento de concentración puede deberse a impurezas de los ácidos empleados para el ataque por lo que se decidió emplear tambien los valores de XRF.

UNIVERSIDAD DE GRANADA
20 OCT 1993
COMISION DE DOCTORADO

1.2.3. Análisis estructural.

1.2.3.1. Montado de cristales para el análisis mediante EPM.

Los cristales estudiados mediante difractometría de cristal único fueron posteriormente preparados para su análisis por microsonda electrónica. Para ello se prepararon microprobetas de 3·5 mm de Ø. Los cristales poseían un tamaño medio en torno a 0·1-0·3 mm.

Se emplearon tubos cilíndricos de latón de 3·5 mm de Ø externo y 2 mm de Ø interno de las que se cortaron secciones cilíndricas de 15 mm de longitud y se procedió a pulir uno de sus cortes procurando que éste quedase perpendicular al eje del cilindro.

Con la ayuda de una lupa, sobre papel "*codatrace*" se situó cada cristal sobre un pequeña gota de cola. A continuación se colocó el cilindro rápidamente sobre la gota procurando que el cristal quedase en el centro del orificio y pegado al papel, es decir, que no se adentrara en el interior del tubo.

La cola que se empleó fué pegamento instantáneo de cianocrilato de la marca IMEDIO.

A continuación se rellenaron los cilindros con la cola instantánea, procurando evitar que no quedasen burbujas de aire en el interior de los mismos, y se dejo endurecer la cola durante dos días.

Pasado los dos días se procedió al pulido de la probeta. Para ello se montó cada probeta sobre un soporte diseñado al efecto y realizado en los talleres de Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada (CIC-UGR) (figura 1.2.3.1.A.).

Se debastó con carburo de silicio 50 µm y se controló por medio de la ayuda de un microscopio petrográfico la aparición del cristal en la superficie. Cuando el cristal alcanzó la superficie pulida y tras limpiar en una bañera de ultrasonidos se paso a pulirlo con pasta de diamante 10 µm. En este paso se pulió hasta obtener una superficie lisa y homogénea.

Cada probeta fue codificada para su reconocimiento y manipulación.

Se montaron las probetas sobre un soporte con 14 orificios cilíndricos diseñado a tal efecto en los talleres del Centro de Instrumentación Científica

ESQUEMA DE LOS CRISTALES DE ANFIBOL ANALIZADOS

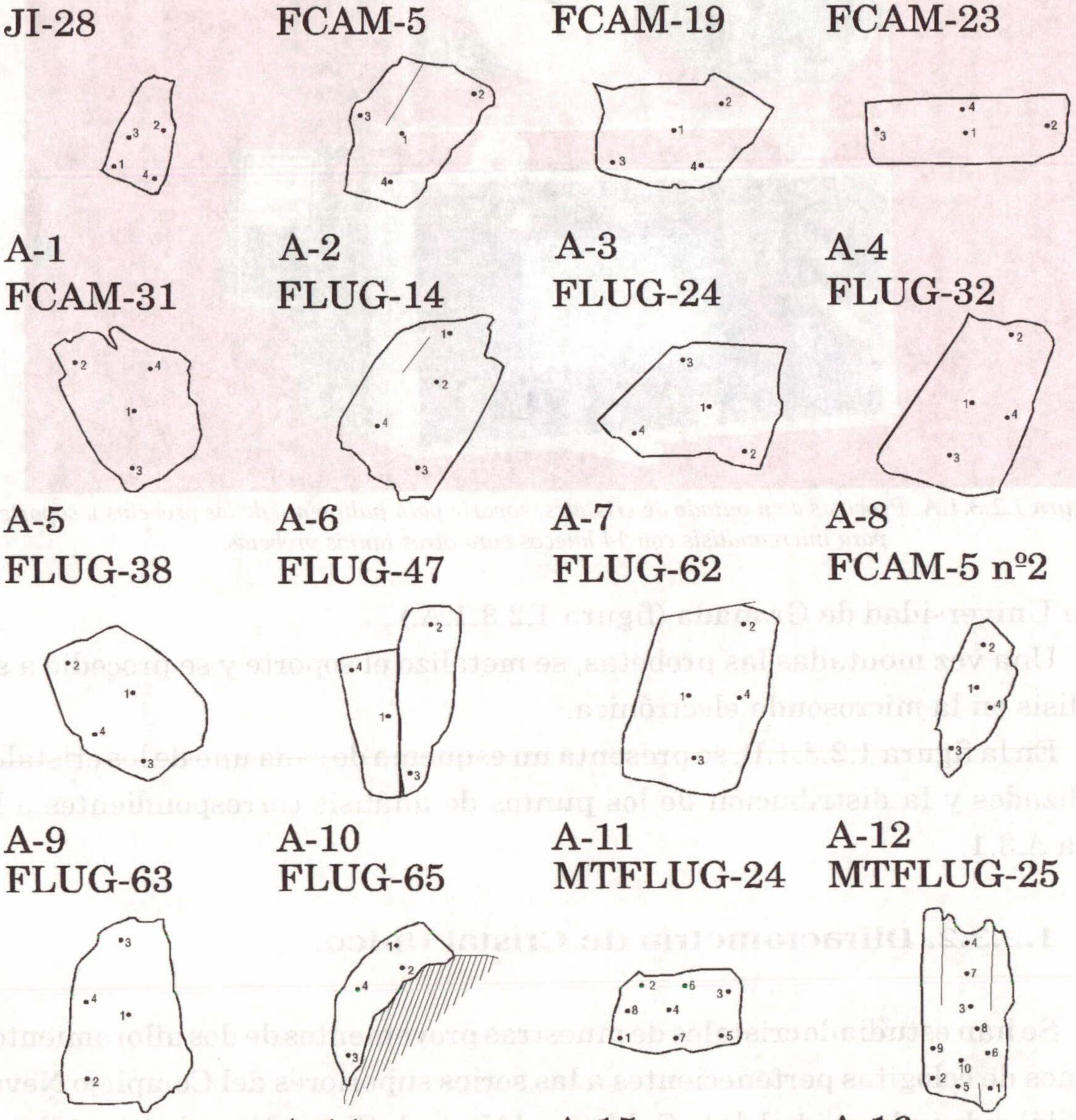


Figura 1.2.3.1.B.a. *Esquema de los cristales de anfíbol analizados y los puntos correspondienrtes de análisis EMP en cada cristal.*

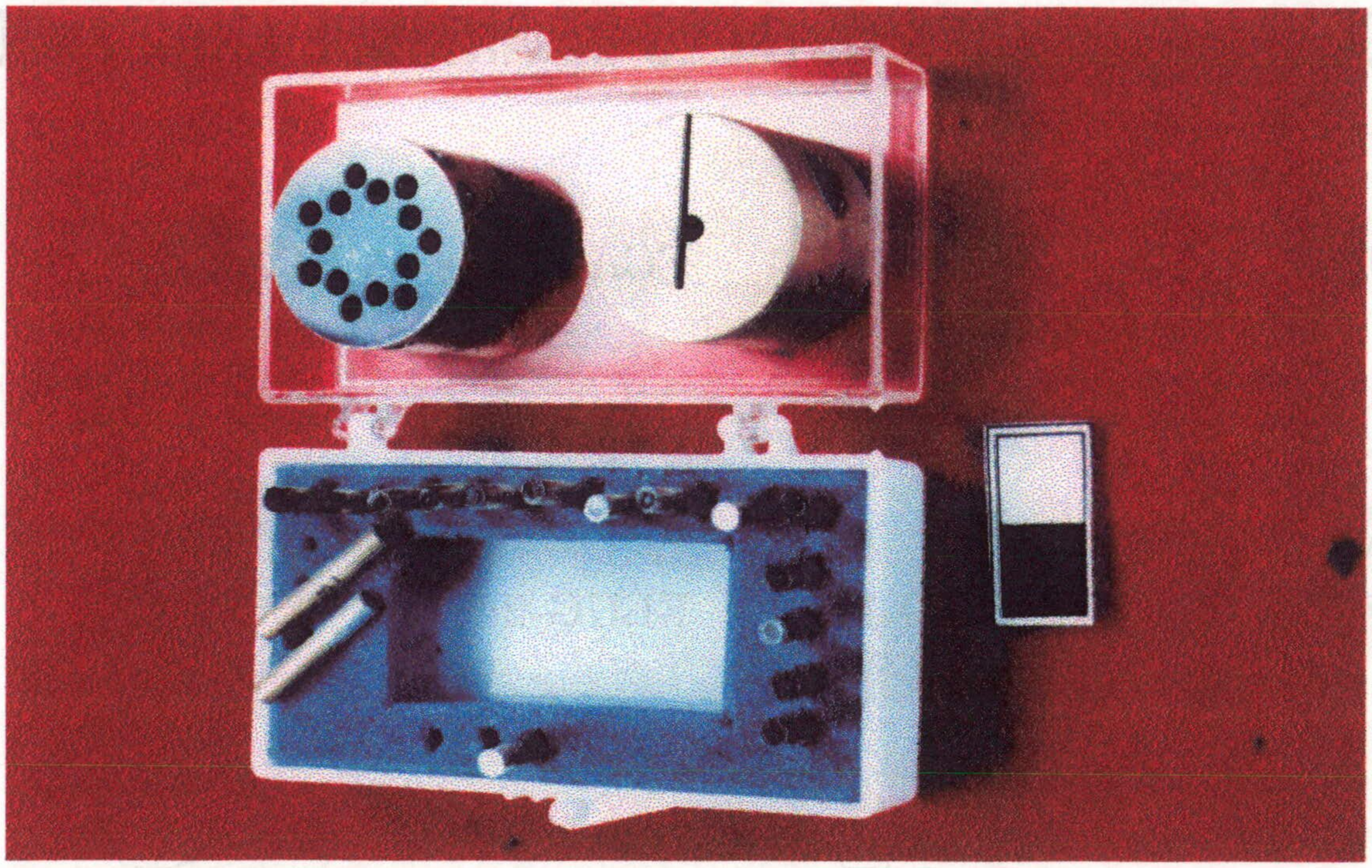


Figura 1.2.3.1.A. *Probetas de montado de cristales, soporte para pulimento de las probetas y soporte para microanálisis con 14 huecos para otros tantas probetas.*

de la Universidad de Granada (figura 1.2.3.1.A.).

Una vez montadas las probetas, se metalizo el soporte y se procedió a su análisis en la microsonda electrónica.

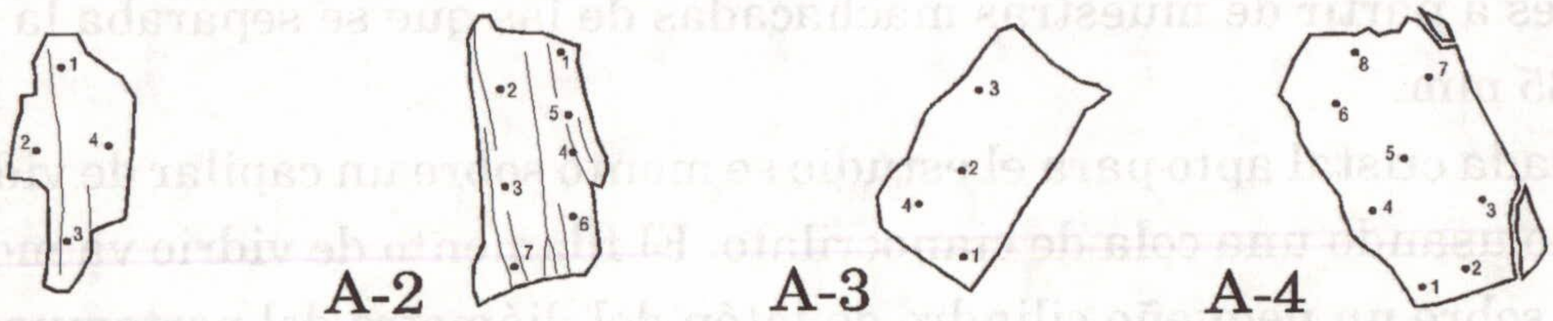
En la figura 1.2.3.1.B. se presenta un esquema de cada uno de los cristales analizados y la distribución de los puntos de análisis correspondientes a la tabla A.3.1.

1.2.3.2. Difractometría de Cristal Único.

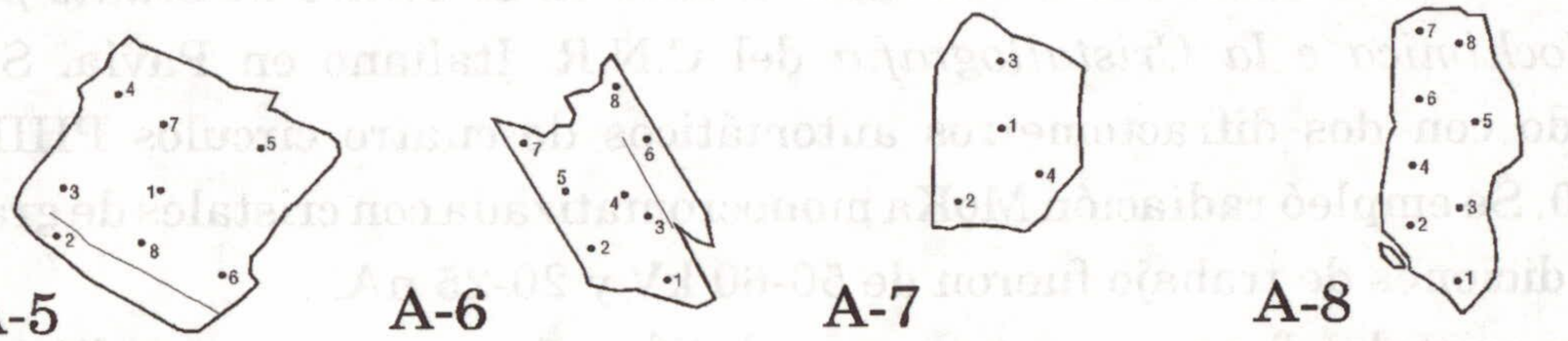
Se han estudiado cristales de muestras provenientes de dos afloramientos vecinos de eclogitas pertenecientes a las series superiores del Complejo Nevado-Filábride en la unidad de la Caldera, al Norte de Sierra Nevada (Cordilleras Béticas). Los afloramientos estudiados fueron Lugros y Camarate. Los cristales fueron obtenidos a partir de muestras seleccionadas en los dos litotipos más importantes presentes en ambos afloramientos (ver descripción de litotipos en el apartado 2.2.1.) es decir, eclogitas con relictos de texturas ígneas y eclogitas con texturas y fábrica metamórfica. Para ello se obtuvieron secciones delgadas

ESQUEMA DE LOS CRISTALES DE PIROXENO ANALIZADOS

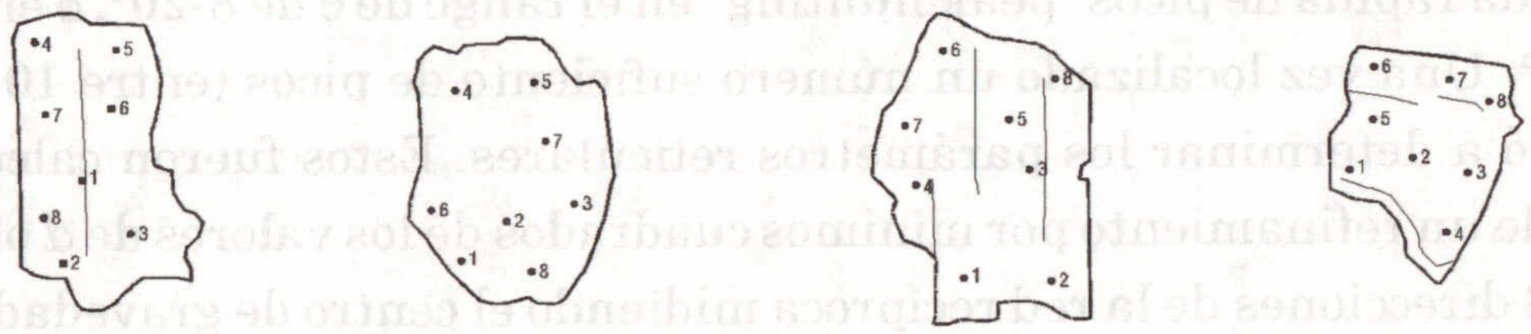
MTFLUG-25 MTLUG-9 MTFLUG-23 FLUG-137



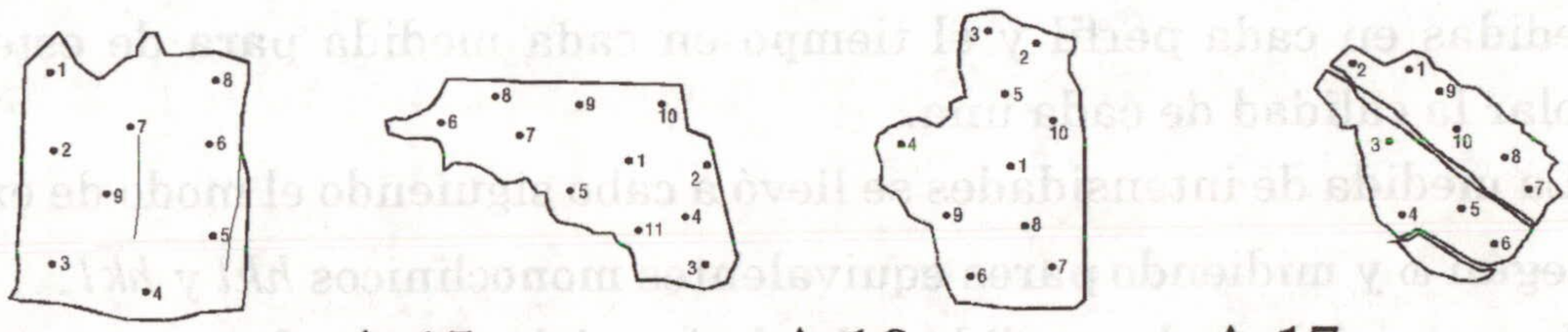
A-1 FCAM-31 | A-2 FCAM-19 | A-3 MTF-16 | A-4 MTF-24



A-5 FLUG-65 | A-6 FLUG-47 | A-7 FLUG-38 | A-8 FLUG-36



A-9 FLUG-24 | A-11 RM 1/2 | A-12 RM 1/3 | A-13 MONVISO



A-14 | A-15 | A-16 | A-17

150 µ

Figura 1.2.3.1.B.b. *Esquema de los cristales de piroxeno analizados y de los puntos de análisis de EMP correspondientes en cada cristal.*

de 100μm de espesor montadas sobre Bálsamo de Canadá sobre las que se escogieron y separaron los cristales que superaban un test óptico acerca de la ausencia de inclusiones, zonaciones, maclas, es decir todas las características incompatibles con un estudio mediante cristal único. También se obtuvieron cristales a partir de muestras machacadas de las que se separaba la fracción 0·1-0·35 mm.

Cada cristal apto para el estudio se montó sobre un capilar de vidrio muy delgado usando una cola de cianocrilato. El filamento de vidrio va montado a su vez sobre un pequeño cilindro de latón del diámetro del portamuestras.

Los refinamientos fueron llevados a cabo en el *Centro di Studio per la Cristallochimica e la Cristallografia* del C.N.R. Italiano en Pavía. Se ha trabajado con dos difractómetros automáticos de cuatro círculos PHILIPS PW1100. Se empleó radiación MoKa monocromatizada con cristales de grafito. Las condiciones de trabajo fueron de 50-60 kV y 20-25 nA.

Los cristales fueron montados en el difractómetro y se procedió a una búsqueda rápida de picos "peak hunting" en el rango de θ de 8-20°, ϕ entre -160 y +160°. Una vez localizado un número suficiente de picos (entre 10 y 15) se procedió a determinar los parámetros reticulares. Estos fueron calculados a partir de un refinamiento por mínimos cuadrados de los valores de *d* obtenidos para 48 direcciones de la red recíproca midiendo el centro de gravedad de cada reflexión y de su correspondiente antireflexión en el rango de χ entre -30 y +30°. A partir de ellos se exploraron las reflexiones anteriores especificando número de medidas en cada perfil y el tiempo en cada medida para de este modo controlar la calidad de cada una.

La medida de intensidades se llevó a cabo siguiendo el modo de exploración según ω y midiendo pares equivalentes monoclinicos hkl y $h\bar{k}l$.

La precisión de la medida y la deriva del aparato fueron controladas mediante la medición de tres intensidades de referencia cada cien medidas.

Las intensidades fueron corregidas por absorción siguiendo el método semiempírico de North *et al.* (1968), y por los factores de Lorentz y polarización. Fueron promediadas y reducidas a factores de estructura. Se consideraron como observadas aquellas reflexiones cuya intensidad fue superior a 5 veces la desviación estandar. No se aplicaron correcciones por reflexión doble. El refinamiento se llevó a cabo por el método de mínimos cuadrados, sin restric-

ciones químicas empleando factores de dispersión de átomos completamente ionizados para los cationes no tetraédricos y curvas mixtas de átomos neutros y completamente ionizados para los cationes tetraédricos y oxígenos (Ungaretti *et al.*, 1983). Tras el refinamiento se realizó una síntesis de diferencia de Fourier para explorar la posible presencia de picos residuales importantes.

1.2.3.2.1. Determinaciones estructurales de piroxenos.

Tras realizar el test de calidad del piroxeno se exploró la posible presencia de reflexiones h+k=impar. En aquellos cristales que presentaron reflexiones intensas de este tipo se adopto para su refinamiento el grupo espacial P2/n y se procedió a la recogida de datos. En aquellos que no estaban presentes o no daban lugar a un pico suficientemente intenso ($I_{h+k=impar} < 10\% I_{h+k=par}$) se adoptó el grupo espacial C2/c. En todos los cristales empleados para la recogida de reflexiones se detectó la presencia de reflexiones de clase ***b***, pero la relación I_{060}/I_{050} siempre fue mayor de 10^5, salvo en el caso de tres cristales que fueron refinados como P2/n. El resto, 16 cristales, fue refinado como C2/c.

Para cada cristal se recogieron entre 1000 y 1300 reflexiones (C2/c) y 2000 y 2400 (P2/n).

Tras el refinamiento se realizó una síntesis de diferencia de Fourier que mostró como único pico residual importante en todos los cristales, aquellos a mitad de distancia entre el átomo de Si y los oxígenos no puente, que están relacionados con los electrones relativos al enlace covalente entre ambos (Oberti y Caporuscio, 1991).

Se refinaron las siguientes coordenadas atómicas:

C2/c

Si, O1, O2, O3, M1 y M2

P2/n

Si1, Si2, O11, O12, O21, O22, O31, O32, M11, M1, M2, M21

Los factores de acuerdo (R) para las reflexiones observadas (aquellas con $I > 5_{(I)}$) están en el rango 1.0-1.8 % salvo un cristal con 3.06%.

Los cristales fueron montados en microprobetas (apartado 1.2.3.1.) para ser analizados por microsonda electrónica para controlar la composición del

cristal y el acuerdo con los datos del refinamiento.

1.2.3.2.2. Determinaciones estructurales de anfíboles.

Se refinaron 17 cristales. Se midieron las dimensiones de la celdilla de un modo preciso, se determinó su grupo espacial (que siempre fue C2/m) y se procedió a la recogida de intensidades en el difractómetro.

Para cada cristal se recogieron entre 2200 y 2400 reflexiones.

Los cristales fueron refinados utilizando factores de dispersión para elementos completamente ionizados para los cationes en los huecos A, M1, M2, M3 y M4 mientras que para oxígenos y cationes tetraédricos se emplearon factores para elementos ionizados y factores para elementos neutros (Ungaretti *et al.*, 1983).

Las curvas de difusión atómicas empleadas en cada hueco son las siguientes:

Hueco A.

Na^{+} y vacancia. Se ha considerado un desorden posicional sobre tres sitios A: Am, A2 y A2/m.

Hueco M4.

Na^{+} y Ca^{2+}. En la mayor parte de los cristales se detectó la presencia de desorden en este hueco mediante la diferencia de Fourier. Este desorden se manifiesta por la presencia de un hueco satélite M42 (Ungaretti *et al.*, 1983) que se refino considerando Fe^{2+} contra vacancia.

Huecos M1 y M3.

Fe^{2+} y Mg^{2+}.

Hueco M2.

Fe^{3+} y una curva mixta de Al^{3+} y Mg^{2+}.

Huecos T.

Para el hueco T1 se ha empleado una *curva mixta Si^{4+}/Al^{3+}* que se ha hecho variar frente a otra *Si^{0}/Al^{0}*. En el hueco T2 se ha empleado una *curva de Si^{4+}* frente a otra de *Si*.

Oxígenos.

La posición de los oxígenos se ha refinado usando factores de difusión de O^{0} y O^{2-}. Cuando se ha detectado la substitución del grupo hidroxídico por F^{-}, en el el hueco O3 se ha refinado empleando O^{-} frente a F^{-}.

Las ocupancias de cada hueco fueron transformadas en composiciones cristalquímicas por medio del programa CORANF (Cannillo *et al.*, 1981; Cannillo y Ungaretti, 1982). Las distancias medias de enlace empleadas en cada hueco catiónico están incluidas en la tabla 3.2.2. Por medio de este programa se calcularon asimismo las cantidades de Ti y K presentes en el anfíbol (Ungaretti *et al.*, 1981).

Los cristales refinados fueron preparados para su análisis por EPM como se describe en el apartado 1.2.3.1.

1.2.4. Microscopía Electrónica de Transmisión.

Para el estudio mediante microscopía electrónica de transmisión se emplearon dos equipos:

Universidad de Granada. Servicio de Microscopía Electrónica del Centro de Instrumentación Científica .
Philips CM-20 equipado con microanálisis EDAX y STEM
Universidad de Cádiz. División de Microscopía Electrónica del Servicio Central de Ciencia y Tecnología.
Jeol 2000-EX
Jeol 1200-EX equipado con microanálisis LINK Analytical

La mayor parte del trabajo se realizó en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada y por ello pasaré a describir las características del Philips CM-20.

Tensión de aceleración: se operó a 200kV.
Filamento: hexaboruro de lantano (B_6La)
Resolución máxima. Modo TEM: -entre líneas 1.4 Å
-entre puntos 2.7 Å
Modo STEM: 50 Å (imágenes de barrido de los electrones transmitidos).
Portamuestras de bajo fondo y doble inclinación (doble *tilt*; ± 60°).

Detectores en modo STEM: campo claro (BF) y campo oscuro (DF).
Aperturas: (en μ)
Condensador: 100, 50 de bajo fondo (para microanálisis)
Objetivo: 50, 40, 10
Proyectiva (*selected area*): 200, 40

1.2.4.1. Preparación de las muestras. Adelgazador iónico.

El objetivo era el estudio de cristales con determinadas carácteristicas texturales y por ello se hizo necesario preparar las muestras pegadas sobre aros de cobre tomadas de láminas delgadas.

El procedimiento fue el siguiente:

- Una vez seleccionadas las rocas de interés, se procedió a la preparación de láminas delgadas (30 μ) sin cubrir confeccionadas con un pegamento sensible al calor (bálsamo de Canadá). La elaboración de estas láminas fue complicada al tratarse de rocas compuestas por minerales de gran dureza. Fueron preparadas en el Laboratorio de Preparación de Muestras Minerales del Departamento de Mineralogía y Petrología con gran pericia por parte de A. Rueda.
- Las láminas fueron estudiadas al microscopio y se seleccionaron los cristales aptos para el estudio.
- Sobre las zonas escogidas se pegaron aros de cobre con un diámetro externo de 3 mm e interno de 800μ utilizando resina tipo Epoxy de la marca VALIANT consistente en resina y endurecedor que se mezclan en partes proporcionales equivalentes. Esta resina está fabricada específicamente para mantenerse estable cuando es sometida al vacío del microscopio (< 1.33×10^{-6} Pa).
- Se retiró el pegamento sobrante antes de que consolidara y se dejó endurecer durante dos días.
- Se procedió, mediante la ayuda de un punzón especial, a retirar la roca circundante al aro para posteriormente despegarlo de la lámina aplicándole calor mediante un soldador de 25 W.
- Los aros, una vez separados, fueron lavados en acetona para eliminar todo resto del pegamento que sirvió de soporte a la lámina delgada y que

no afecta a la estabilidad de la resina.

Una vez cumplidos estos pasos se procedió a hacer un esquema del área de roca incluida en el orificio interno del aro, mediante la ayuda del microscopio o bien realizando microfotografías del aro para poder establecer en que parte de la preparación se operaría una vez montado el aro en el portamuestras de doble ángulo.

Los aros fueron entonces adelgazados hasta producir un orificio cuyos bordes son cuñas delgadísimas donde se procede al estudio de los cristales.

Adelgazador Iónico.

El adelgazamiento de los aros se realizó en el Laboratorio de Preparaciones Geológicas del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada por medio de un equipo de bombardeo iónico Gatan Dual Ion Milling. Este aparato tiene dos torretas giratorias y puede operar en modo de regulación de voltaje o en modo de regulación de intensidad.

El método de adelgazamiento consiste en colocar el aro en una torreta giratoria del adelgazador, donde dos haces de iones de argón van retirando paulatinamente el material de la parte superior e inferior de la muestra, con lo que se obtienen los bordes delgados requeridos en la muestra. El aparato permite modificar el ángulo de incidencia de los haces sobre la muestra.

Para el adelgazamiento iónico en estas muestras se procedió mediante el modo de Regulación de Intensidad en tres etapas:

a) Debastado a 15° a 1 A, hasta que la muestra se hace transparente en su centro (extremadamente delgada) y se produce un pequeñisimo orificio.
b) Ensanche del orificio y perfilado de las cuñas a 12° y 0.5 A.
c) Limpiado final de la muestra a 8° y 0.2 A. Esta etapa se hizo necesaria al comprobar que las muestras presentaban una capa de materia amorfa que impedía la visualización tras aplicársele las dos etapas previas.

1.2.4.2. Visualización de microestructuras.

Las estructuras que se pretendía estudiar requerían trabajar en dos modos diferentes:

a) Baja magnificación y magnificación estándar en modo TEM.

b) Alta resolución.

Las muestras fueron orientadas para la visualización de microestructuras operando en modo SAED (difracción de electrones en áreas seleccionadas). Se empleó una apertura de "selected area" de 40 μ y se operó con los dos ángulos de giro hasta orientar planos de la red recíproca.

Para la *visualización de dominios de antifase* (APD), se comprobó la presencia de reflexiones de tipo h + k = impar en las diferentes muestras y una vez localizados los cristales o las áreas que las presentaban se procedió a orientar planos concretos de la red recíproca. Se escogieron reflexiones de este tipo y aplicando una apertura de objetivo de 10 μ se procedió a formar la imagen en campo oscuro (DF) en modo de contraste de amplitud. Al pasar a este modo aparecen los APD y se puede estudiar su tamaño y distribución.

Acto seguido se tomaron fotografías de áreas escogidas ya que la muestra se deteriora por el bombardeo iónico. De hecho, para obtener una imagen mas resolutiva de la microestructura en campo oscuro se aumentaba la emisión del filamento lo que unido a la convergencia del haz produce el deterioro rápido de la muestra.

Para la visualización de la imagen de alta resolución se procedió a orientar el cristal en modo SAED hasta obtener bidimensionales (orientación de un plano de la red recíproca) y se seleccionaron reflexiones mediante una apertura de objetivo de 40μ. Posteriormente en modo de contraste de amplitud se procedió del modo estándar para corregir el astigmatismo y enfocar hasta visualizar la imagen de alta resolución. Acto seguido se realizaron fotografías de las áreas de interés para su posterior estudio. La convergencia del haz de electrones requerida para operar a altas magnificaciones (390000X ó 540000X) provoca la amorfización del área seleccionada y la imagen sólo se visualiza un periodo muy corto de tiempo (1-2 min).

1.2.4.3. Microanálisis.

El microanálisis consiste en la medición de la emisión de rayos X que se produce en la muestra al ser bombardeada por el haz de electrones. Para el microanálisis la radiación X se mide mediante un detector de energía dispersiva (EDS). En el presente estudio se utilizo en modo cualitativo y en modo cuantitativo.

En modo cualitativo permitía cerciorarse de la naturaleza de la fase iluminada por el haz de electrones.

En modo cuantitativo permitió realizar análisis sobre las zonas estudiadas una vez realizadas las fotografías de las microestructuras.

El microanálisis (AEM) permite obtener análisis cualitativo de áreas muy pequeñas (20x20 Å) y un poco mayores en el caso de ser cuantitativo (200 x 1000 Å). La dificultad de un microanálisis cuantitativo en este tipo de preparaciones reside en el hecho de que la muestra tiene un espesor muy delgado pero no constante por lo que la precisión del análisis se ve bastante afectada.

Por otro lado, los resultados son relativos y no absolutos, es decir, se obtienen proporciones atómicas entre los elementos presentes. Las intensidades se normalizan con los fondos respectivos para cada elemento y se normalizan al pico del Si obteniéndose unas proporciones que multiplicadas por unos factores correctores (factores K) nos dan las proporciones atómicas. Los fondos fueron escogidos manualmente.

La precisión aceptada generalmente para esta técnica está entre el 10% y el 15% y varía según el elemento analizado. No obstante, en el microanálisis del CIC de la Universidad de Granada, debido a la optimización de las condiciones de análisis se han conseguido margenes de error notablemente inferiores (ver tabla 1.2.4.I.). El límite inferior de detección asimismo depende del peso atómico del elemento y está en torno al 0.3% (en peso).

Se operó con una apertura de condensador de bajo fondo de 50μ y en modo STEM con una ventana de 1x1 μ (30000X).

Para garantizar espesores y por tanto factores de absorción y fluorescencia mínimos y similares a los de los patrones se desplazó la ventana perpendicularmente al borde de la preparación hasta localizar el área de la muestra

donde se obtenían en torno a 400-500 cuentas por segundo para procurar la representabilidad del dato, y tiempo de conteo de 200 s de tiempo vivo (tiempo muerto <5%), salvo en el caso de elementos volatilizables como el K donde se emplearon también tiempos de conteo de 30 s.

Los elementos analizados, sus respectivos factores K y errores y los patrones empleados están contenidos en la tabla 1.2.4.I.

Para la medida de intensidades se empleó un fondo de tipo curvo, de modo manual escogido en zonas del espectro sin picos importantes.

Tabla 1.2.4.I. Factores y errores asociados a la determinación de cada elemento. Se incluyen los patrones empleados.

Elemento	Factor K	$2\sigma/\bar{x}$(%)	Patrones
Na	1.81	8	Albita
Mg	1.25	2	Olivino Biotita
Al	1.12	2	Albita Espesartina Moscovita Biotita Clorita
K	1.46 (200 seg) 1.45 (30 seg)	7 7	Moscovita Biotita
Ca	1.31	3	Titanita Epidota SO4Ca
Ti	1.45	2	Titanita Epidota Biotita
Mn	1.35	3	Espesartina
Fe	1.43	3	Olivino Biotita

1.3. ELECCIÓN DE LA UNIDAD TECTÓNICA.

Las rocas básicas afloran dispersas en todo el Complejo Nevado-Filábride intercaladas entre los diferentes materiales de la columna litológica. Como se aprecia en la figura 1.3.A., y siguiendo a Muñoz y Gómez-Pugnaire (1990), las rocas básicas incluidas en la Unidad de Bedar-Macael presentan relictos de las paragénesis ígneas estando algunas sin metamorfizar y también se presentan anfibolitizadas llegando a presentar minerales eclogíticos relictos. En la unidad inferior (Calar Alto), las rocas básicas presentan relictos de las texturas y fábricas ígneas pero son muy raros los relictos de minerales ígneos y presentan paragénesis eclogíticas bien conservadas. Tras una campaña previa de reconocimiento de estos afloramientos, en la primera etapa del trabajo de campo de esta Tesis, se decidió estudiar las rocas básicas presentes en la Unidad de Calar Alto, de acuerdo con el esquema tectónico descrito anteriormente.

Para el tipo de trabajo mineralógico que se ha llevado a cabo se precisan rocas con tamaño de grano adecuado para su separación y estudio mediante técnicas cristalográficas. Además, la presencia de paragénesis correspondientes a diferentes condiciones P-T y de cambios composicionales en los minerales a estudiar, permite obtener información sobre las relaciones P-T-X y completar el conocimiento de la cristalquímica de estas fases.

Según se desprende de la literatura previa a este trabajo, las rocas que muestran mejor conservadas las paragénesis de alta presión son más abundantes en la Sierra de Baza y al Norte de Sierra Nevada. Las rocas de Sierra de Baza han sido objeto de varios trabajos en los últimos años relativos a su petrogénesis (Gómez Puganire, 1979; Gómez Pugnaire y Franz, 1985; Gómez Pugnaire y Fernández Soler, 1987; Gómez Pugnaire *et al.*, 1989). Sin embargo, en el Norte de Sierra Nevada existen menos trabajos y en ellos los afloramientos estudiados se mencionan junto con otros afloramientos en otros sectores de Sierra Nevada (Puga *et al.*, 1989). Resulta interesante abordar el estudio de estas rocas de una forma completa empleando la metodología más moderna de trabajo en petrología y mineralogía e interpretar los resultados en el marco de las nuevas y actuales tendecias de síntesis del orógeno Bético-Rifeño, la

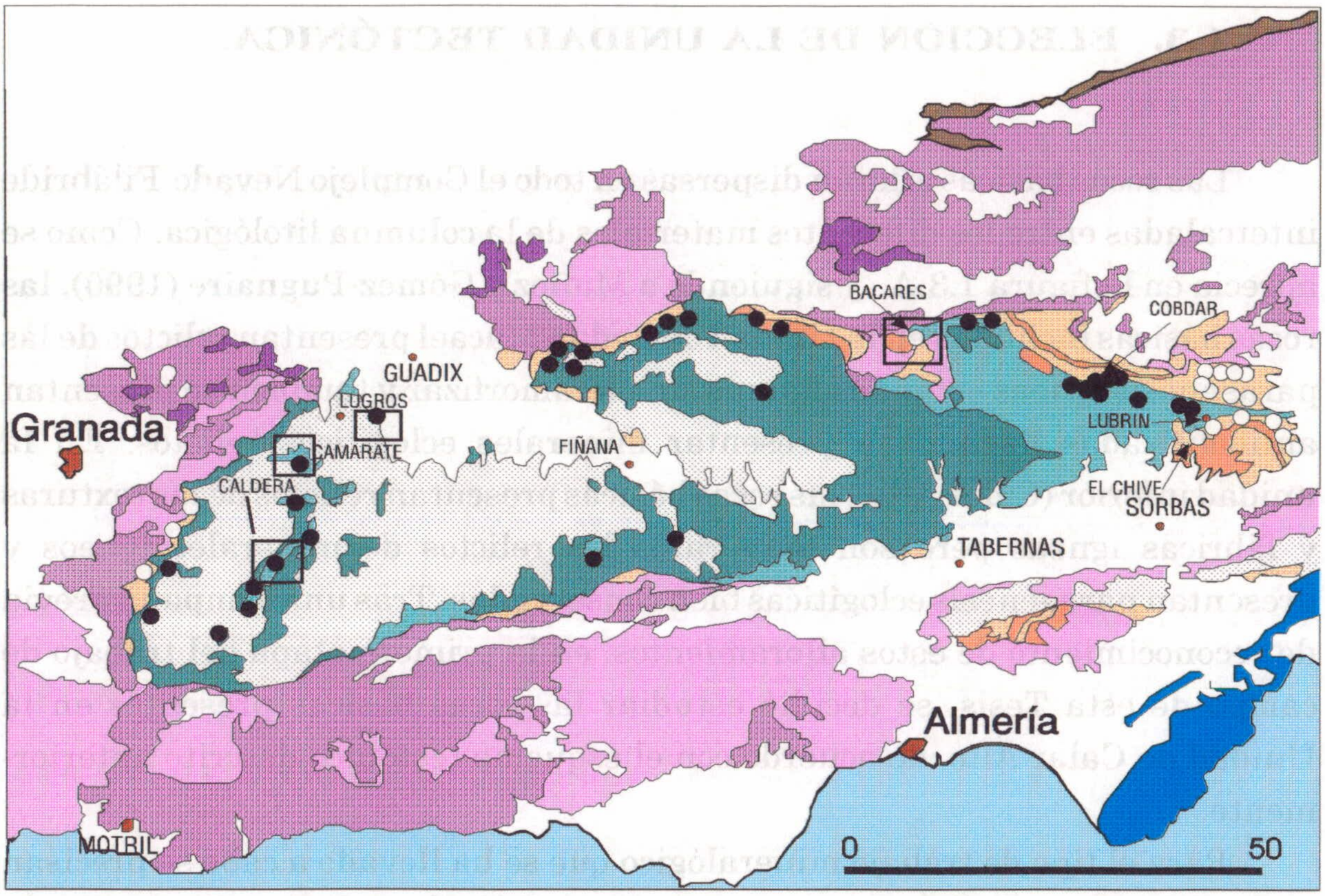


Figura 1.3.A. *Localización de afloramientos de rocas básicas en el Complejo Nevado-Filábride en Sierra Nevada y Sierra de los Filabres (tomado de Gómez-Pugnaire y Muñoz, 1990).*

estructura interna del Dominio de Alborán y la sistematización de materiales y unidades más reciente y aceptada.

Siguiendo estos criterios se decidió abordar el estudio sistemático de los afloramientos de Lugros (3°12'30"W-37°14'10"N), Camarate (3°16'30"W-37°14'10"N) y Caldera (3°20'W-37°03'30"N).

No obstante se han muestreado y trabajado en algunos afloramientos diferentes como el de Bacares (2°26'W-37°17'N) en el sector central de Sierra

de los Filabres y un pequeño afloramiento en El Chive, próximo al metagranito de Lubrín (2°05'30"W-41°15'N), que se encuentra incluido en los materiales paleozoicos de la Unidad de Bedar-Macael en la parte oriental de Sierra de los Filabres.

La razón del estudió del afloramiento de Bacares es constatar las texturas y las reacciones que aparecen en rocas que preservan la mineralogía ígnea y que pueden tratarse de los protolitos de las metabasitas a estudiar. Esto permite plantear una correlación entre las texturas de estas rocas y las texturas relictas presentes en los litotipos de la Unidad de Calar Alto. Asimismo, permite observar los posibles problemas de alteración y movilización metamórfica de elementos químicos en las metabasitas por comparación con las rocas de Bacares.

Las eclogitas de El Chive han sido objeto de un estudio microestructural previo (van Roermund, 1984) y por tanto resulta interesante contrastar las observaciones de este trabajo con las llevadas a cabo en las metabasitas de este estudio.

2ª PARTE

EVOLUCIÓN METAMÓRFICA DE LAS ROCAS BÁSICAS DE LA UNIDAD DE CALAR ALTO (SIERRA NEVADA).

2º PARTE

EVOLUCIÓN METAMÓRFICA DE LAS ROCAS BÁSICAS DE LA UNIDAD DE CALAR ALTO (SIERRA NEVADA).

2.1. Descripción de mesoestructuras. Descripción de los afloramientos. Cartografía y mapa de localización de muestras.

2.1.1. Lugros.

El afloramienco consiste en tres cuerpos de diferente tamaño que afloran incluidos en metapelitas con grafito de la Unidad del Veleta en el límite norte de la ventana tectónica de Sierra Nevada (figura 2.1.1.A). Más al norte no afloran los materiales de la Unidad del Veleta y aparecen los materiales terciarios de la cuenca de Guadix discordantes sobre los esquistos. La foliación principal en los esquistos, rodea a las metabasitas y la relación con las mismas es de contacto tectónico. El contacto es planar y está ligeramente plegado según una sinforma que verge hacia el SW. Este hecho es aproximadamente igual en los tres cuerpos.

El cuerpo más grande (*Lugros-1*), tiene una superficie aproximada de un kilómetro cuadrado y se trata de una colina coronada por dos picos. El contacto aparece cortado y desplazado por fallas tardías. En los otros afloramientos no se aprecian estos accidentes. Uno de ellos (*Lugros-2*) está en la parte alta de la siguiente colina a *Lugros-1* en dirección suroeste. El otro cuerpo (*Lugros-3*) está junto a este separado por una vaguada por la que pasa la pista que va desde el pueblo de Lugros hasta Cogollos de Guadix.

Como esquema general cada afloramiento se compone de un núcleo interno en el que las rocas que afloran han conservado su fábrica y texturas ígneas a pesar del metamorfismo (**grupo-1** de aquí en adelante) rodeado por una banda externa de rocas deformadas entre las que aparecen eclogitas deformadas que no preservan relictos de texturas ígneas (**grupo-2** de aquí en adelante), anfibolitas y mármoles. Esta banda presenta una anchura variable entre 10 y 25 mts y está compuesta por peces tectónicos de diferentes litotipos (eclogitas grupo-1, anfibolitas, marmoles brechoides, micaesquistos con granate, distena y cloritoide, etc...) con clara afinidad a los materiales superiores de Calar Alto (Formaciones Tahal y Huertecica) que se disponen paralelos al contacto. Este esquema no se aprecia en Lugros-3 donde sólo se han encontrado

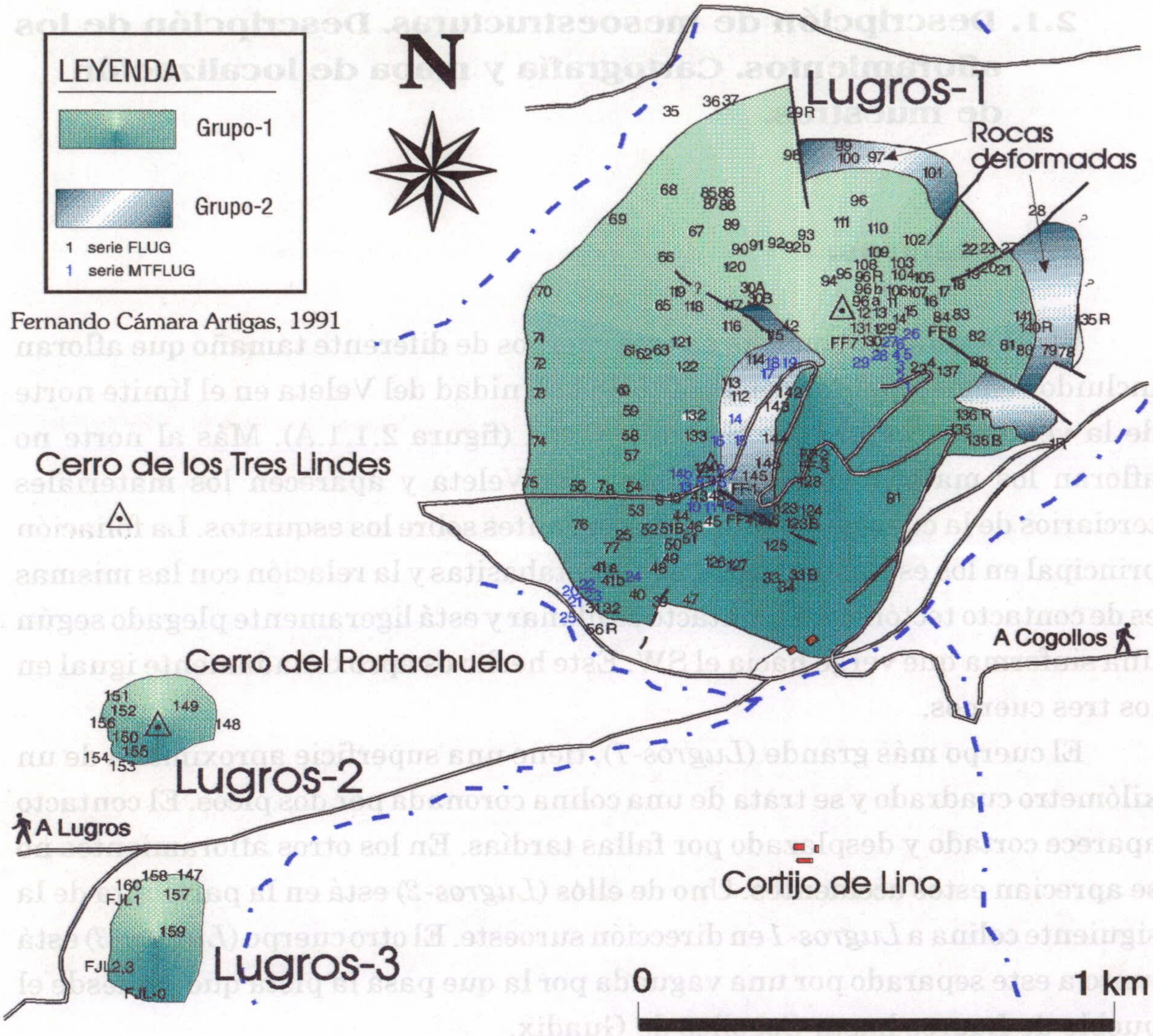


Figura **2.1.1.A**. *Cartografía de los afloramientos de Lugros. Ver localización en el orógeno en la figura 1.3.A.*

rocas de grano fino y porfiríticas que presentan una fábrica original peculiar que será descrista posteriormente.

Las diferencias no son netas y se encuentran transiciones entre los tipos **grupo-1** y **grupo-2.** No obstante, se tratarán por separado. El **grupo-1**: incluye aquellas rocas que representan términos plutónicos y subvolcánicos que conservan las texturas ígneas originales a pesar de la blastesis metamórfica. La asociación de minerales ígnea ha sido, sin embargo, completamente

reemplazada por minerales metamórficos. El **grupo-2**: Lo componen rocas de textura metamórfica en las que la recristalización ha borrado en la mayor parte de los casos las texturas de origen ígneo, salvo relictos texturales poco habituales. Este tipo de rocas estan frecuentemente afectadas por una deformación dúctil.

2.1.1.a. Eclogitas con textura ígnea relicta (grupo-1).

Estan ampliamente representadas en la parte norte de *Lugros-1* y constituyen practicamente los únicos litotipos presentes en *Lugros-3*.

En general son rocas de grano grueso (1 a 15 mm) que aparecen cortadas por diques de grano fino con orientación variable (20-30° → N50°E u 80° N120°E), en los cuales se identifican bordes enfriados, gradaciones de tamaño de grano y orientaciones de cristales de plagioclasa por flujo, que llegan a dar en el centro texturas microdolerítica. Son simétricos y de espesor variable entre 3 y 25 cm (se han encontrado diques de mayor espesor rodado, pero no se han visto aflorar in situ). El emplazamiento de los diques tiene lugar de una manera bastante irregular sin que pueda apreciarse un control estructural por fracturas preexistentes (figura 2.1.1.B.).

Asimismo se encuentran rocas con textura porfídica, con matriz de grano fino y fenocristales de plagioclasa, asociadas a las facies granudas sin que su relación con los gabros haya podido ser establecida (podrían tratarse de centros de diques de mayores dimensiones)(figura 2.1.1.C.).

Lugros-3 se encuentra casi exclusivamente formado por rocas de grano muy fino, ocasionalmente porfidicas, que presentan una formas muy interesantes (figuras 2.1.1.D. y 2.1.1.E.). En cortes de estas rocas se encuentran contrastes bruscos de tamaño de grano que varían de un modo asimétrico en escasos centímetros. Estas morfologías alargadas, subredondeadas a veces, recuerdan en gran medida material líquido superenfriado posiblemente en condiciones subacuáticas a modo de pequeños flujos de lavas que pueden llegar a individualizarse y formar pequeñas lavas almoadilladas (de diámetro en torno a un decímetro). La variación de textura se corrobora mediante el estudio petrográfico de la roca como se verá a continuación. Estas rocas han sido previamente descritas por Puga *et al.* (1993, 1995).

Figura 2.1.1.B.a *Preservación de un dique por conservación de la textura ígnea tanto en encajante como en intrusivo, conservándose incluso el tamaño de grano. La escala es una moneda.*

Figura 2.1.1.B.b *Borde enfriado de dique. Desde la zona de contacto se observa un aumento del tamaño de grano conforme nos alejamos de ésta. En el extremo derecho se puede apreciar la presencia de antiguos cristales de plagioclasa orientados. El contacto es alabeado e irregular. La escala es una moneda.*

Figura 2.1.1.B.c *Detalle de un borde de dique.*

Figura 2.1.1.B.d *Enclave de encajante englobado por material de grano fino. El clasto es anguloso implicando fractura. No se observan reacciones ni absorción aunque sí una disminución del tamaño de grano del metabasalto en contacto con el clasto. La escala es una moneda.*

Figura 2.1.1.C.a *Roca porfídica con pórfidos de antigua plagioclasa desorientados.*



Figura 2.1.1.B.a.



Figura 2.1.1.B.b



Figura 2.1.1.B.c



Figura 2.1.1.B.d



Figura 2.1.1.C.a

***Figura* 2.1.1.C.b** *Textura porfídica en muestra de mano. El tamaño de los porfidoblastos de antigua plagioclasa es variable. La escala es una moneda de 100 Pts.*

***Figura* 2.1.1.D.** *Estructuras que recuerdan delgadas capas de material lávico. Hay una variación asimétrica del tamaño de grano que disminuye hacia el contacto con la capa superior. La polaridad es hacia la parte superior de la fotografía. En algunas capas se observa como lateralmente terminan en lóbulos que llegan a independizarse y forman morfologías redondeadas a modo de microlavas almohadilladas. La escala es una moneda de 100 Pts.*

***Figura* 2.1.1.E.** *Detalle de varias capas de lavas. La escala es en cm.*

***Figura* 2.1.1.F.** *Corte en una cantera instalada en Lugros-1. En la pared se puede observar como la estructura interna de la masa de metabasitas es un conjunto de elementos de roca separados por una intensa fracturación con planos de falla subhorizontales y subparalelos. En la parte derecha de la fotografía se aprecia un juego de fracturas principales en la que la buzante hacia la izquierda corta y desplaza a su conjugada. A la izquierda se observa al autor de esta memoria tomando medidas.*

***Figura* 2.1.1.G.** *Detalle de masas, en relación con las fracturas extensionales, a modo de boudines compuestos de talco, intercrecido con esmectita, y anfíbol.*



Figura 2.1.1.C.b



Figura 2.1.1.D.



Figura 2.1.1.F.



Figura 2.1.1.E.



Figura 2.1.1.G.

2.1.1.b. Eclogitas sin textura ígnea relicta (grupo-2).

En este afloramiento son menos frecuentes en comparación con las rocas que conservan texturas ígneas. Su distribución en el afloramiento no es regular aunque es común encontrarlas cerca de los bordes del cuerpo de metabasitas (ver cartografía, figura 2.1.1.A).

Comprenden un grupo de litologías variadas entre eclogitas, eclogitas anfiboliticas y anfibolitas.

Las eclogitas propiamente dichas son rocas homogéneas de grano fino de color verde manzana característico del piroxeno sódico que contrasta con el rojo de granates de tamaño variable que puede alcanzar 0.5 mm. No suelen presentar foliación y su aspecto es masivo. Son practicamente bimineralicas a no ser por la presencia de accesorios como rutilo y apatito. Son realmente poco frecuentes.

Por regla general aparecen eclogitas anfibolíticas con tamaño de grano fino y color oscuro en el que se puede distinguir el verde claro de los clinopiroxenos sódicos, el rojo del granate y el verde oscuro del anfibol. Son rocas compactas que pueden presentar foliación más o menos penetrativa. Esta foliación suele estar marcada por zonas más ricas en anfíbol, mica blanca o cuarzo. En muestras de mano no se puede distinguir ninguna fabrica ni textura ígnea.

Otras rocas metamórficas que aparecen son las anfibolitas. Presentan foliación muy marcada con anfibol, mica incolora, granate y plagioclasa. Están restringidas al contacto y prácticamente están ausentes en la parte norte de *Lugros-3*.

2.1.1.c. Deformación.

La mayor parte de los tres afloramientos se compone de un grupo de peces tectónicos de tamaño variado. Cada uno puede estar compuesto a su vez por más peces en su interior. Cuando no presentan otros peces dentro de ellos, cada uno tiene coherencia interna, es decir, lo compone un mismo tipo de roca con la misma textura. Entre cada pez pueden identificarse estructuras extensionales (falsas SC).

Esta situación hace casi imposible seguir las estructuras originales y metamórficas presentes a lo largo de más de unos pocos metros. Además este esquema explica ciertas incoherencias en la disposición general de los afloramientos descrito más arriba. A causa de esta "organización" (que provoca una estructura desordenada o "melange") aparecen eclogitas **grupo-1** mezcladas con eclogitas **grupo-2** en la parte interna de los cuerpos, sobre todo en la parte sur de *Lugros-1*, sin que se pueda explicar por una transición de grado metamórfico o algúna otra causa similar. No obstante no se han encontrado peces de litologías diferentes (como mármoles, micaesquistos) en el interior de los cuerpos. Por lo tanto la organización de un núcleo de eclogitas **grupo-1** rodeado por eclogitas **grupo-2** debe ser tomada con precaución pues puede tratarse de una estructura tardía sin relación directa con la evolución metamórfica de estas metabasitas.

Las eclogitas **grupo-1** normalmente no presentan deformación sin- o post-metamórfica y cuando la hay es incipiente y dúctil. Las eclogitas **grupo-2** presentan deformación dúctil y en ocasiones una foliación poco penetrativa (espaciada 1 cm). Conforme se retrogradan a anfibolitas la foliación es cada vez más penetrativa. La anfibolitización progresa a partir de la foliación hasta llegar a ser completa. La foliación también aparece entonces marcada por la paragonita que comienza a estar intercrecida con phengita.

A escala de afloramiento se observa una deformación post-metamórfica, frágil. Dentro de los peces definidos por fracturas subhorizontales es frecuente encontrar roca básica sin deformar en la que solo aparece un diaclasado paralelo seguramente anterior o coetáneo a la cizalla extensional (figura 2.1.1.F.). Otras veces la roca se convierte en una autentica milonita.cambiando su aspecto y consistencia pero conservando su composición. En relación con estas fracturas se han encontrado boudines de rocas compuestas de talco, intercrecido con esmectita, y anfíbol a una escala inferior a la resolución de la microscopía electrónica de barrido (figura 2.1.1.G). Las fracturas subhorizontales están cortadas por otras casi verticales mineralizadas con hematites + cuarzo + calcita.

Los bordes del afloramiento siempre están deformados, desarrollándose anfibolitas a partir de eclogitas deformadas que presentan foliación paralela al contacto y a la de las metapelitas encajantes.

2.1.2. Camarate.

El afloramiento del Camarate se encuentra situado en la cabecera del Valle de Rio Alhama donde se produce la divisoria de aguas con el Valle del Río Maitena entre los cerros de La Corona y Las Catifas. El afloramiento se encuentra en una propiedad privada dedicada a la cría de ganado bravo y el único acceso es por medio de la entrada a esta propiedad en la parte baja del Valle del Rio Alhama a la cota de 1400 mts a la que se llega por una pista que parte de la carretera que conecta Policar con Lugros.

Las metabasitas afloran en un isleo tectónico del manto de Calar Alto englobadas por metapelitas de la Formación Tahal, mezcladas con mármoles brechoides de la formación Huertecica (figura 2.1.2.A.). Aunque se reconocen pequeños cuerpos se puede hablar básicamente de un afloramiento con contactos tectónicos. Al oeste las metabasitas están en contacto con metapelitas grafitosas de la Formación Aulago que presentan venas de distena.

El cuerpo tiene una forma alargada a modo de sill plegado en una sinforma.

Aparecen con frecuencia venas de diferente tipología: de distena; onfacita; anfibol; anfíbol y albita con presencia esporádica de epidota, hematites, barita y rutilo. Las venas no están deformadas (salvo las de onfacita que presentan deformación dúctil) y se presentan en juegos de fracturas conjugadas. El espesor de estas venas es variable siendo inferior a 0.5 cm para las de distena (ocasionalmente mayores, de hasta 2 cm)(figura 2.1.2.B.a), que crece con cristales palmeados de color azul intenso (figura 2.1.2.B.b), hasta 5 cm para las de albita y anfibol .

En relación con el contacto aparecen marmoles amarillos, metapelitas con grandes granates (hasta 2 cm, figura 2.1.2.C.) y cuarcitas.

Las metabasitas en contacto con los mármoles presentan una clara zonación. Pequeños fragmentos aboudinados presentan un núcleo de eclogita masiva rodeada por anfibolita con foliación que engloba al núcleo (figura 2.1.2.D.a). También aparecen intercalaciones de metabasitas con los marmoles y brechas. En relación con éstas, cantos angulosos de metabasitas englobados por una matriz de carbonato, pasan a cantos redondeados englobados en una matriz de carbonato foliada (la foliación rodea los cantos). Este hecho se ha

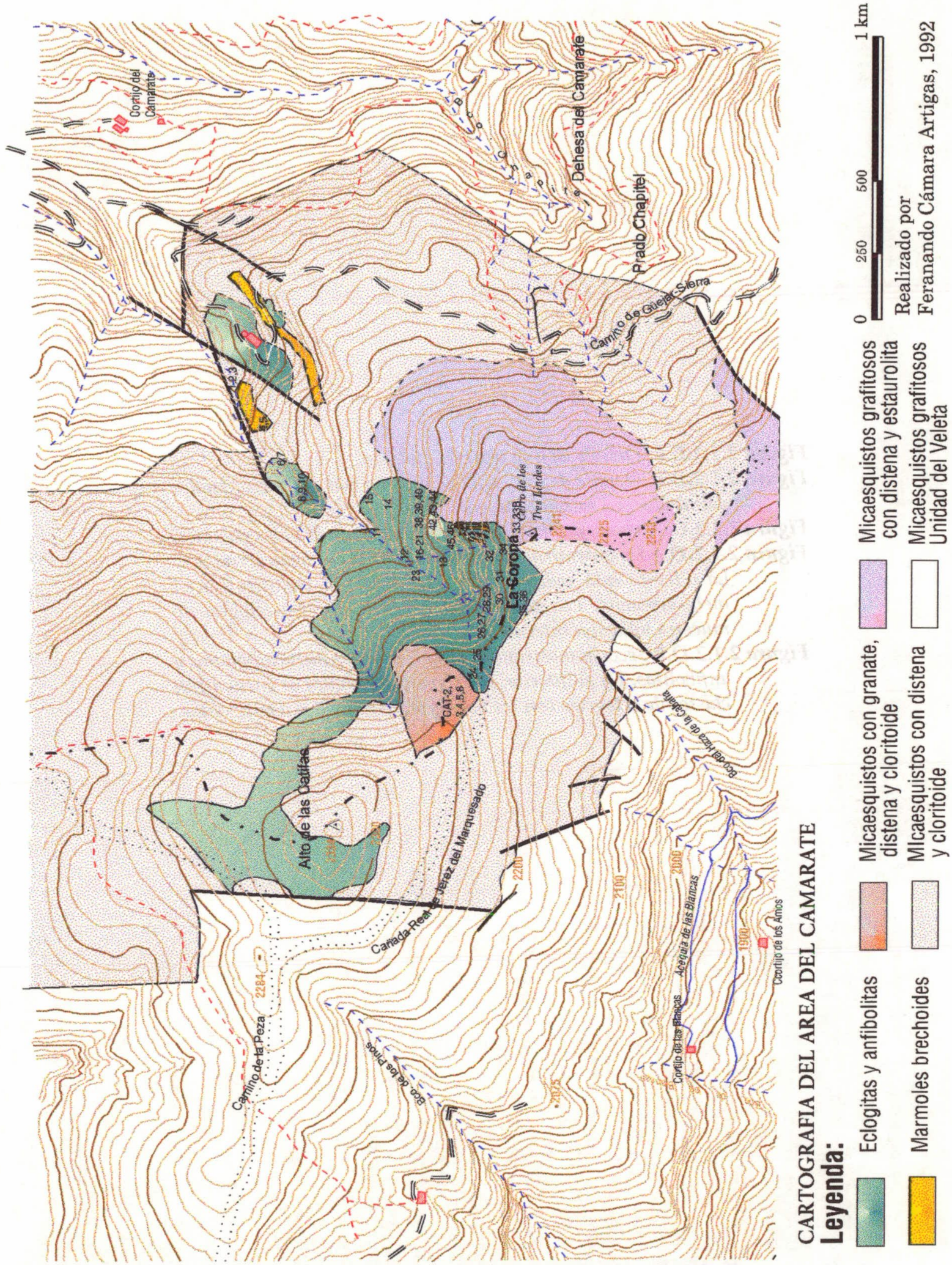


***Figura* 2.1.2.A.** *Cartografía del área del Camarate Las muestras se llevan la sigla FCAM.*

***Figura* 2.1.2.B.a.** *Detalle de una vena de distena.*

***Figura* 2.1.2.B.b.** *Detalle de una vena de distena con grandes cristales palmeados. La escala es en cm.*

***Figura* 2.1.2.C.** *Muestra de mano de micaesquistos con grandes granates.*

***Figura* 2.1.2.D.a** *Fragmento de eclogita englobada en metacarbonatos. La eclogita está rodeada de anfibolita en su contacto con el metacarbonato. Los anfíboles está orientados. La eclogita no muestra foliación interna.*

***Figura* 2.1.2.D.b** *Sección mostrando la relación entre metacarbonatos y anfibolitas. En el interior de los metacarbonatos se encuentran clastos de eclogitas con los bordes transformados a anfibolitas.*



Figura 2.1.2.B.a

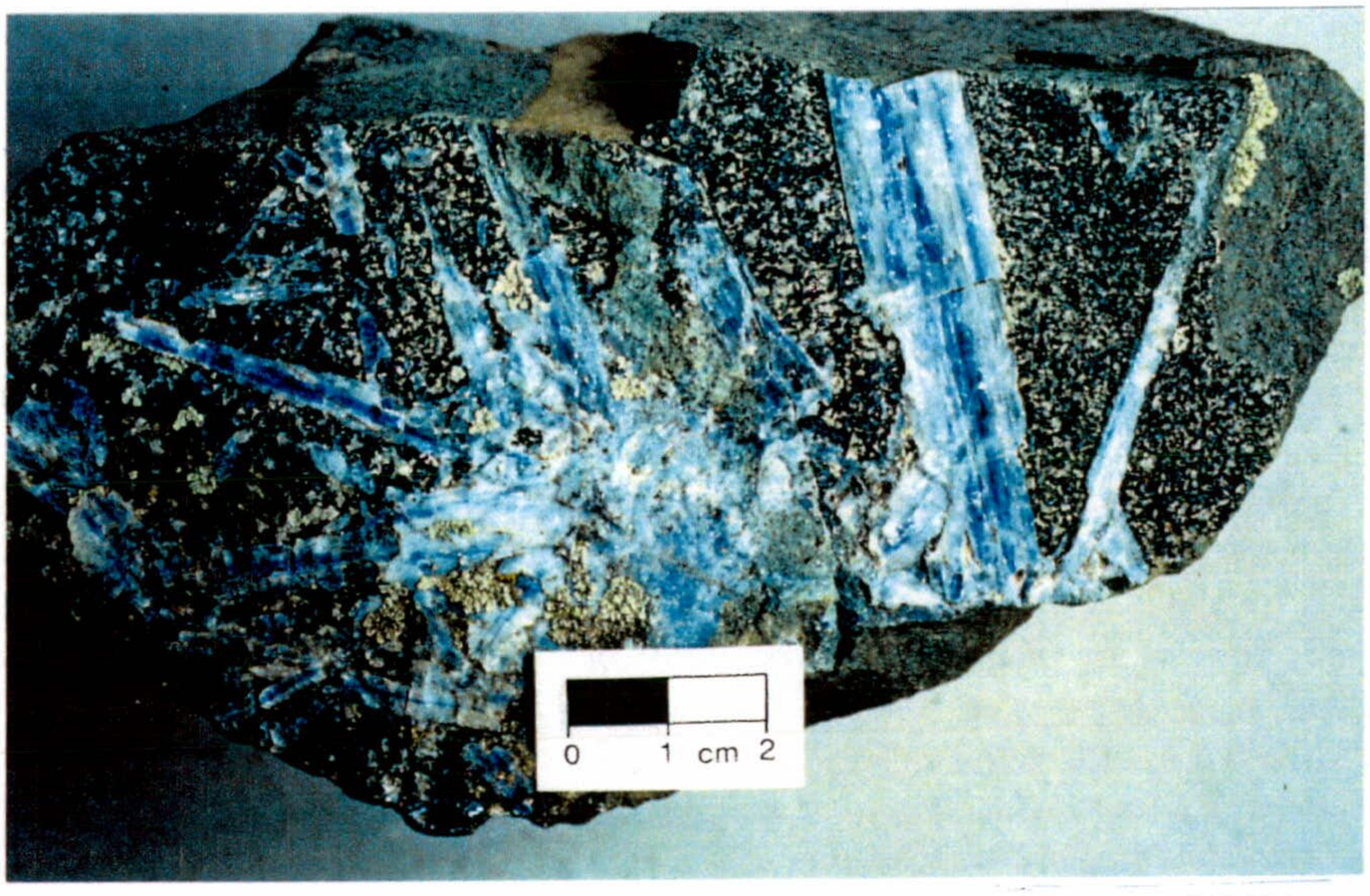


Figura 2.1.2.B.b



Figura 2.1.2.D.a



Figura 2.1.1.C.

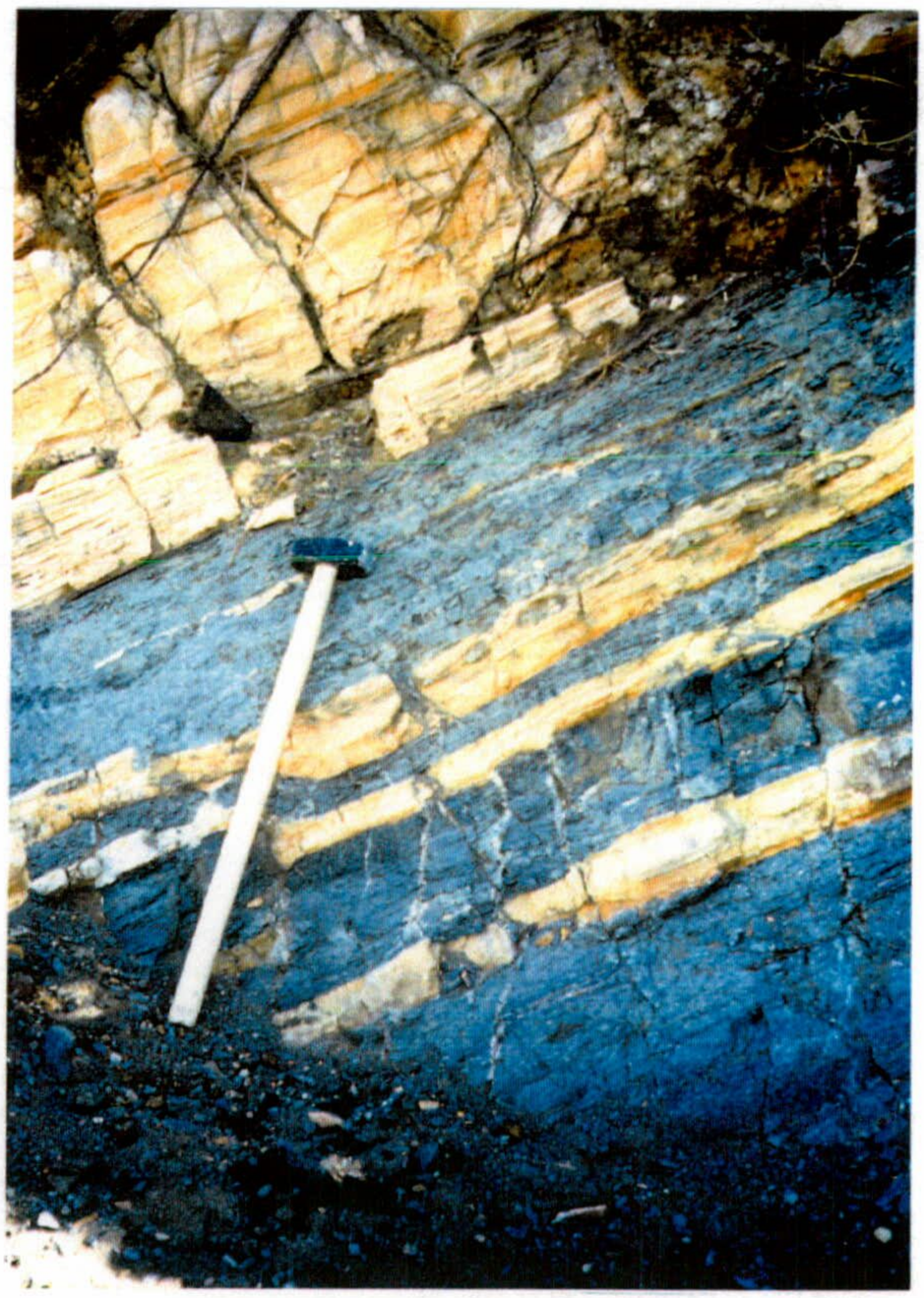


Figura 2.1.2.D.b

***Figura* 2.1.2.D.c** *Detalle de la sección anterior (Figura 2.1.2.D.b) mostrando clastos de eclogita que son englobados por la foliación en los metacarbonatos. La escala es una moneda de 100 pts.*

***Figura* 2.1.2.D.d** *Detalle de fragmentos de eclogita englobados en metacarbonatos. En escasos centímetros se pasa de fragmentos con forma oval rodeados por anfíbol orientado a fragmentos angulosos.*

***Figura* 2.1.2.E.** *Muestra de mano mostrando textura porfidoblástica relicta. Las manchas blancas son antiguos cristales de plagioclasa transformados.*

***Figura* 2.1.2.F.** *Muestra de mano de eclogita con abundantes granates en una matriz de onfacita. La escala es en cm.*

***Figura* 2.1.2.G.** *Bandeado centimétrico consistente en bandas más ricas en anfíbol y otras más ricas en paragonita (blanco). Lateralmente se observa la eclogita granobálstica sin transformar.*



Figura 2.1.2.D.c



Figura 2.1.2.D.d

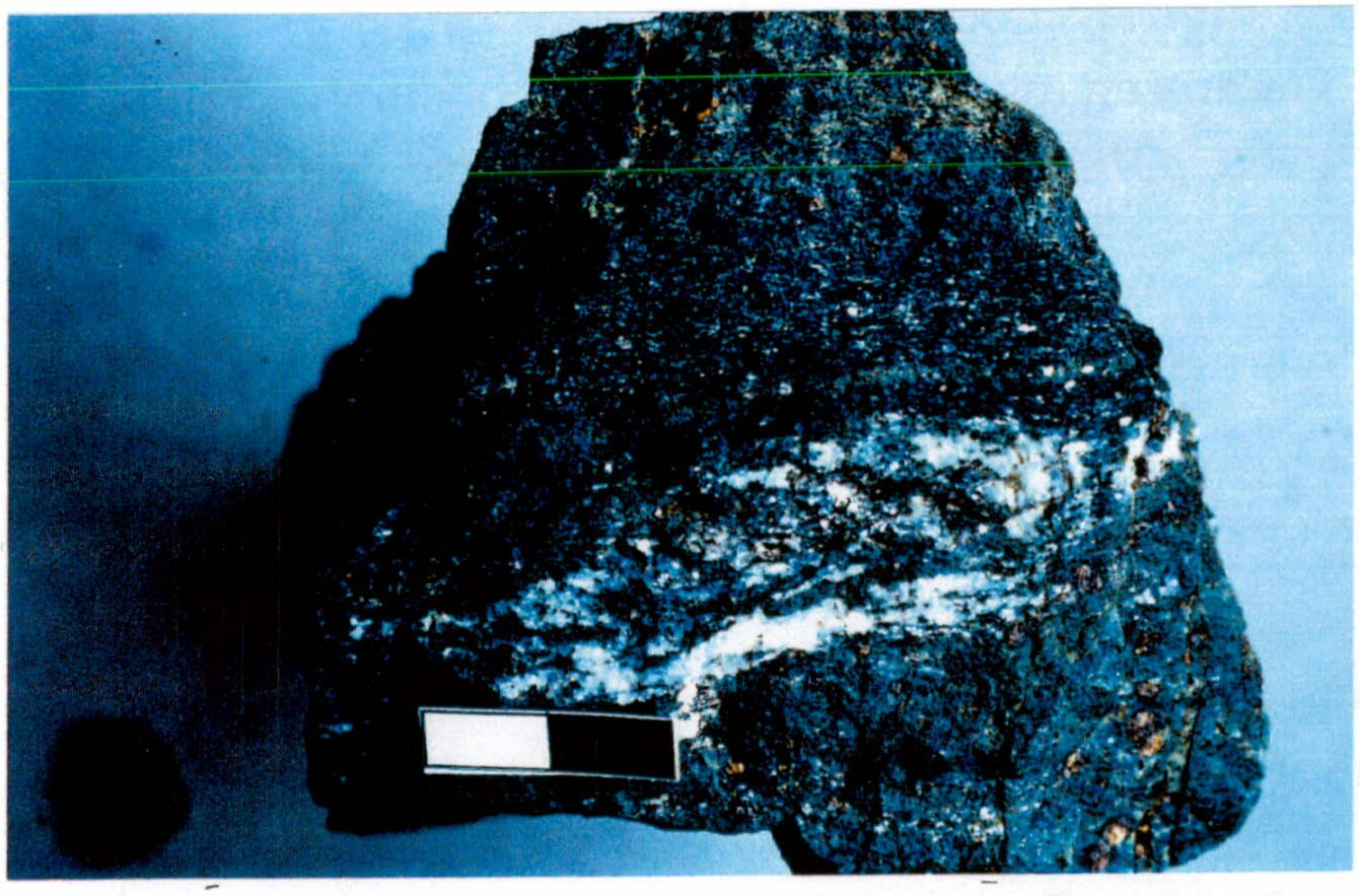


Figura 2.1.2.G

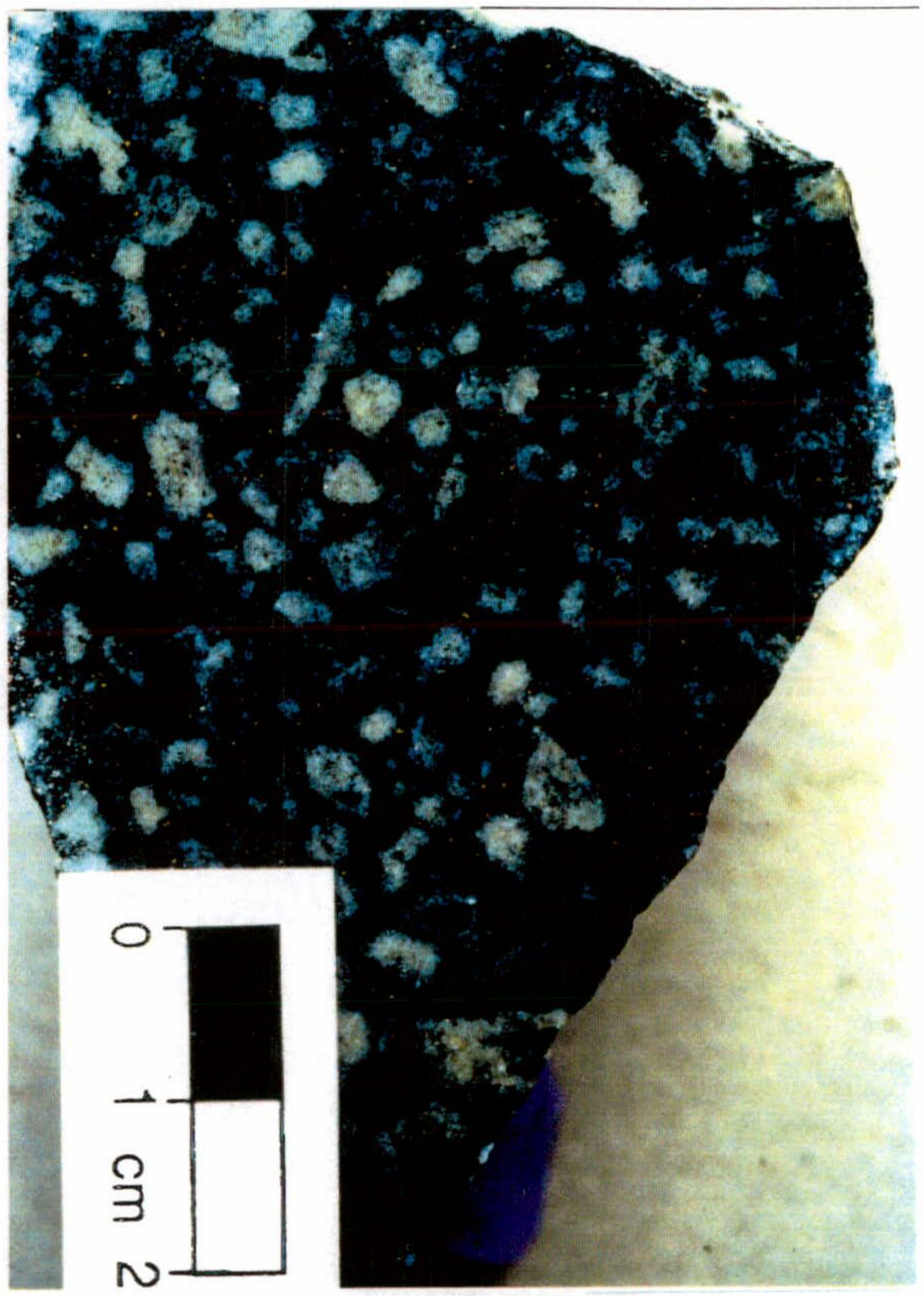


Figura 2.1.2.E.

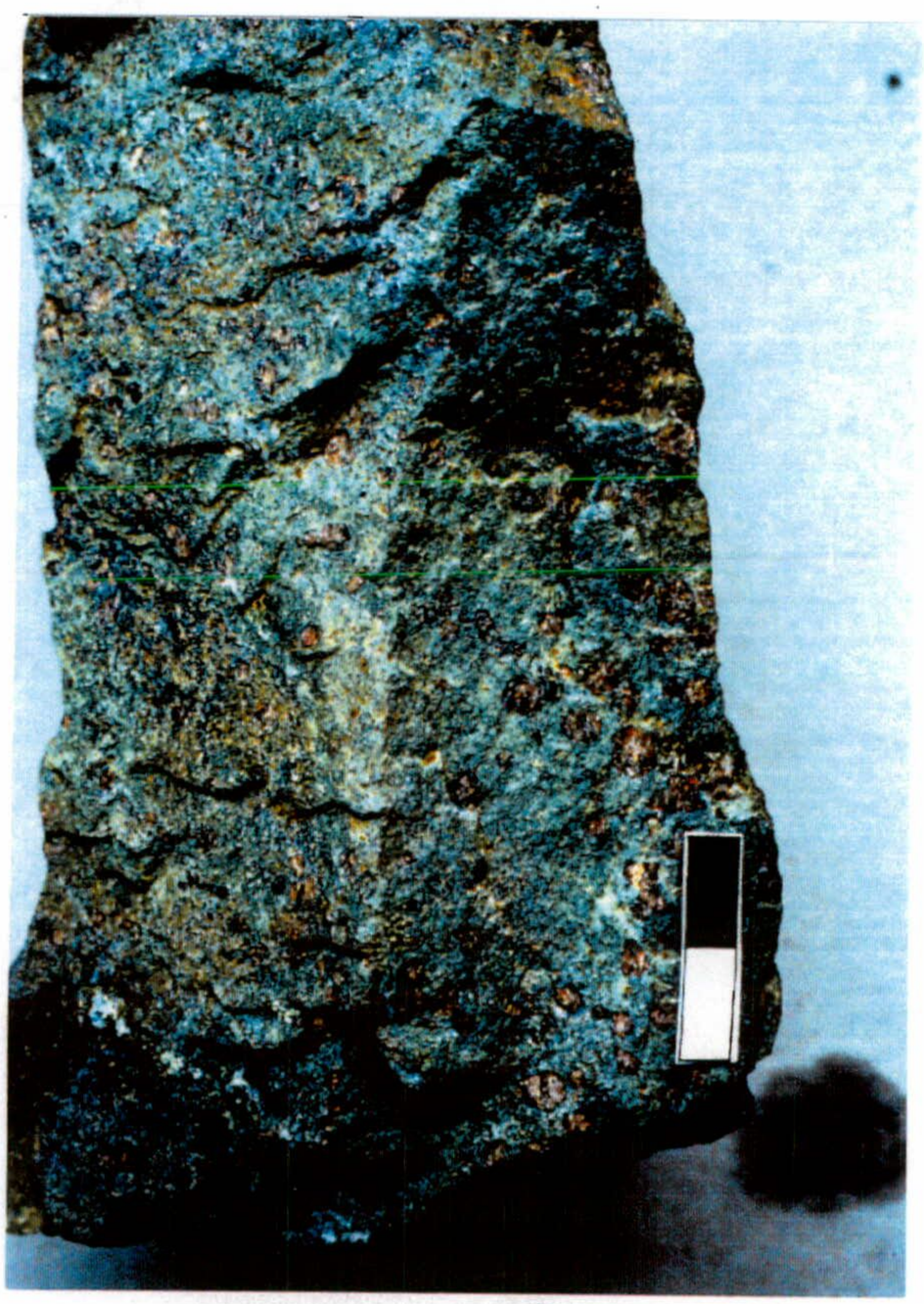


Figura 2.1.2.F..

observado especialmente en la zona oriental del contacto con las metapelitas grafitosas (figura 2.1.2.D.b, c y d)

2.1.2.a. Grupo 1.

En el afloramiento del Camarate no son frecuentes las rocas con relictos de texturas ígneas. No se han reconocido fábricas ígneas y la textura ígnea preservada es porfirica con posibles antiguos cristales de plagioclasa, ahora agregados de paragonita o fengita con o sin una corona de granate que delimita el antiguo cristal (figura 2.1.2.E). Dentro de los agregados también aparece distena o epidota. La matriz es un agregado nematoblástico de onfacita, granate, anfibol y cantidades variables de rutilo, distena, apatito y hematites.

2.1.2.b. Grupo 2.

Son los litotipos más frecuentes. Generalmente se trata de rocas de grano fino masivas o bien foliadas. Se observan eclogitas masivas con tono verde claro de onfacita (figura 2.1.2.E), que pasan a anfibolitas de color verde oscuro con una foliación bien desarrollada. Estas anfibolitas a su vez presentan capas ricas en anfibol y granate y otras ricas en mica y epidota que contrastan con las anteriores por ser de color claro, confiriendo un aspecto bandeado (figura 2.1.2.G).

En relación con los mármoles aparecen anfibolitas con grandes granates (hasta 1 cm). Estan compuestas principalmente por granate y anfibol y no presentan onfacita ni relictos de esta.

2.1.3. Caldera.

Se trata del afloramiento más grande de los estudiados. No obstante su acceso limitado, al aflorar en una de las partes más altas de Sierra Nevada

(3200 mts) y el intenso grado de retrogradación de las metabasitas fueron los motivos por los que no se ha muestreado con la misma intensidad que los anteriores.

La parte más alta del afloramiento, en la cuerda que conecta el Puntal de la Caldera con el Veleta, es la que presenta las eclogitas mejor preservadas (figura 2.1.3.A).

Las metabasitas afloran a modo de banda de 3 km de longitud que se extiende a lo largo de la cabecera y parte alta del Río Seco. Afloran en un isleo tectónico del Manto de Calar Alto en el cual se encuentra la máxima altura de la Península Ibérica, el Pico Mulhacén (3482 mts). Junto con ellas afloran ortogneises leucocráticos, metapelitas y cuarcitas que pertenecen a la formación Tahal.

La relación con las rocas encajantes es de contacto tectónico presentando foliaciones paralelas tanto el encajante como las metabasitas.

2.1.3.a. Grupo 1

Aparecen rocas que conservan texturas ígneas relictas y otras masivas de grano fino sin relicto alguno de la textura previa. Las texturas ígneas que se preservan son de tipo ofítico con tamaño de grano variable de fino a medio y no son muy frecuentes. Dada la mala conservación del afloramiento por estar en los canchales de un antiguo circo glacial no se ha podido reconocer una distribución de las texturas ya que la mayor parte de las rocas están rodadas. Aquellas que se hallan in situ no presentan relictos de textura ígnea previa.

2.1.3.a. Grupo 2

Son las más abundantes pero están en su mayor parte retrogradadas a facies de anfibolitas. Presentan un aspecto masivo.

La característica más sobresaliente de este afloramiento es el gran desarrollo de la venas de distena en la parte alta y de venas de albita, anfibol, epidota y titanita en la parte más baja del afloramiento (cerca de los Raspones de Río Seco, figura 2.1.3.B). Las venas de distena se desarrollan en fracturas y tienen un espesor variable desde varios milímetros hasta 3 cm (figura

Figura 2.1.3.B.a. *Vena de anfíbol, epidota y albita.*
Figura 2.1.3.B.b *Detalle de cristal de titanita en venas como la mostrada en la Figura 2.1.3.B.a.*
Figura 2.1.3.C.a *Vena de distena. La foliación poco penetrativa en la eclogita es cortada por la vena casi perpendicularmente.*
Figura 2.1.3.C.b *Detalle de vena de distena. La escala es en cm.*
Figura 2.1.3.D *Vena de distena cortada por vena de anfíbol que la desplaza. La escala es en cm.*

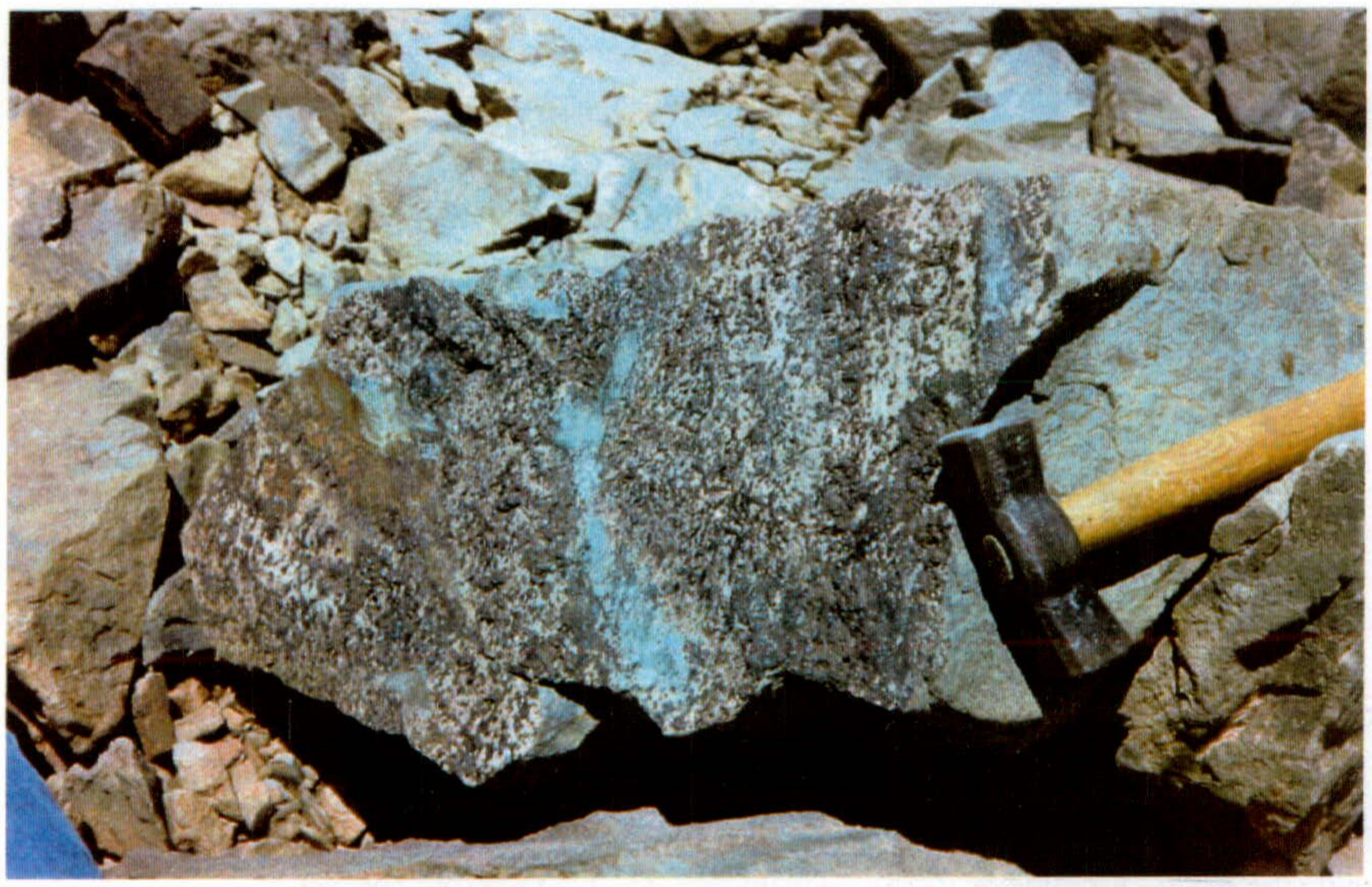


Figura 2.1.3.B.a

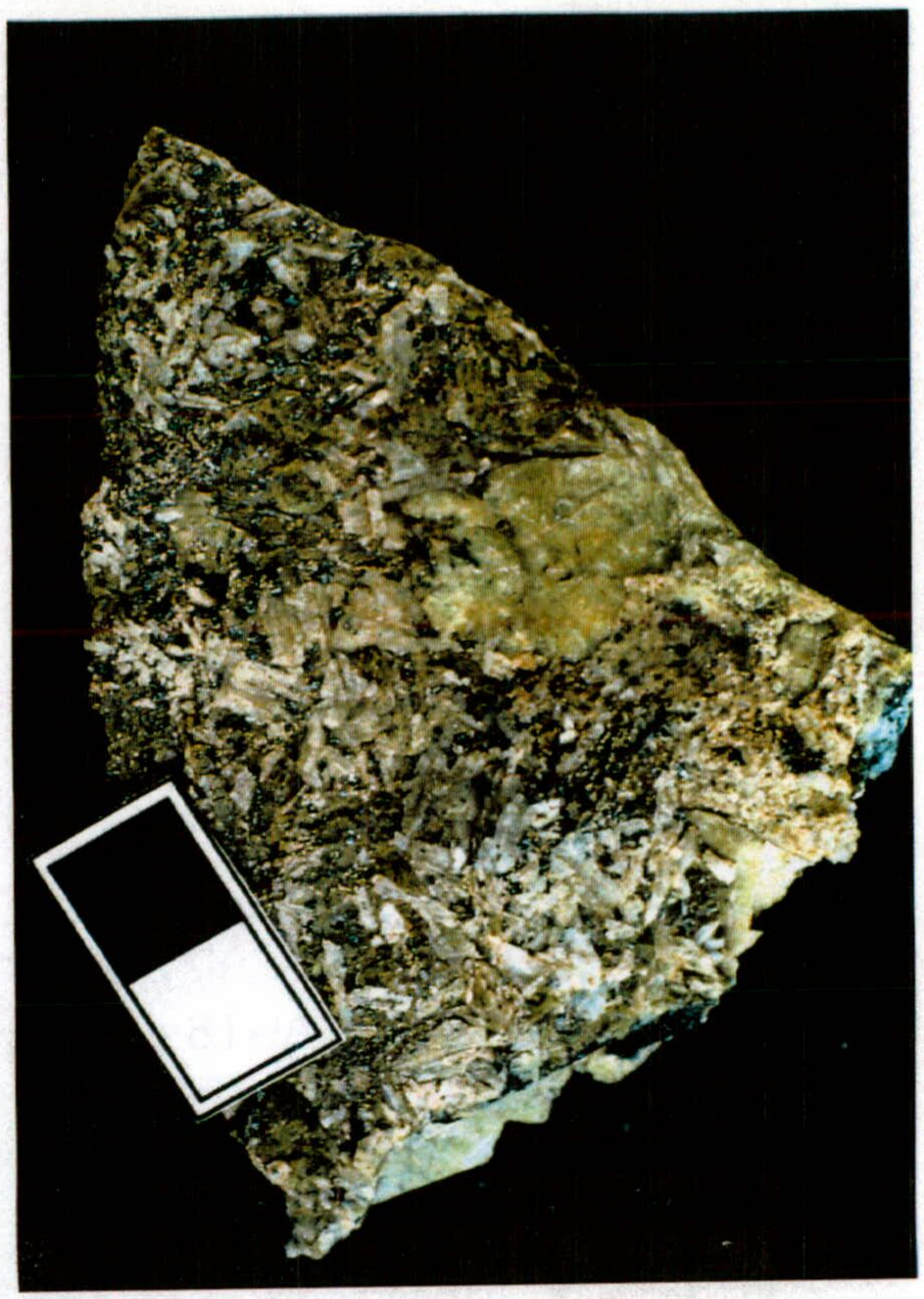


Figura 2.1.3.B.b



Figura 2.1.3.C.a



Figura 2.1.3.D.

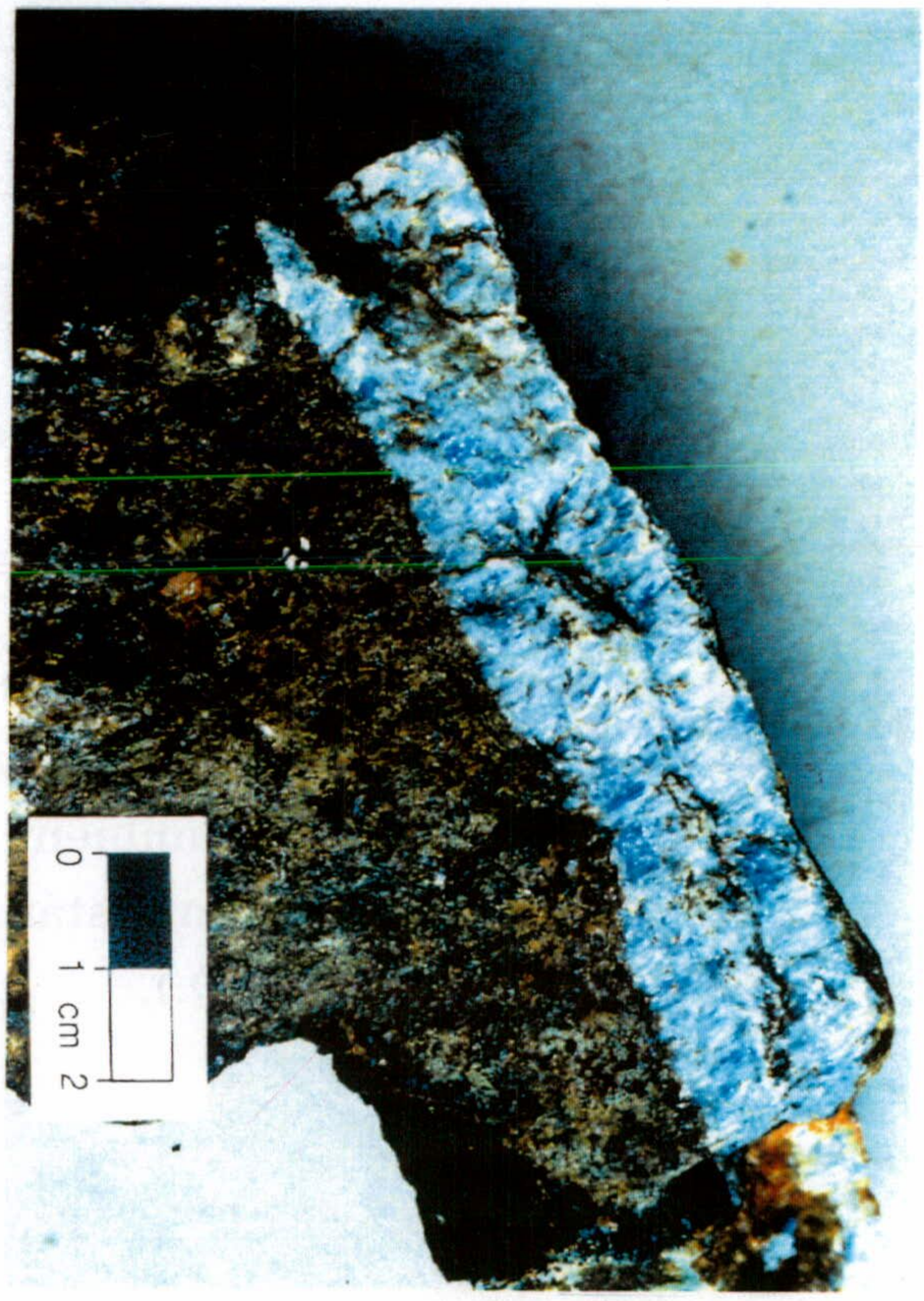


Figura 2.1.3.C.b

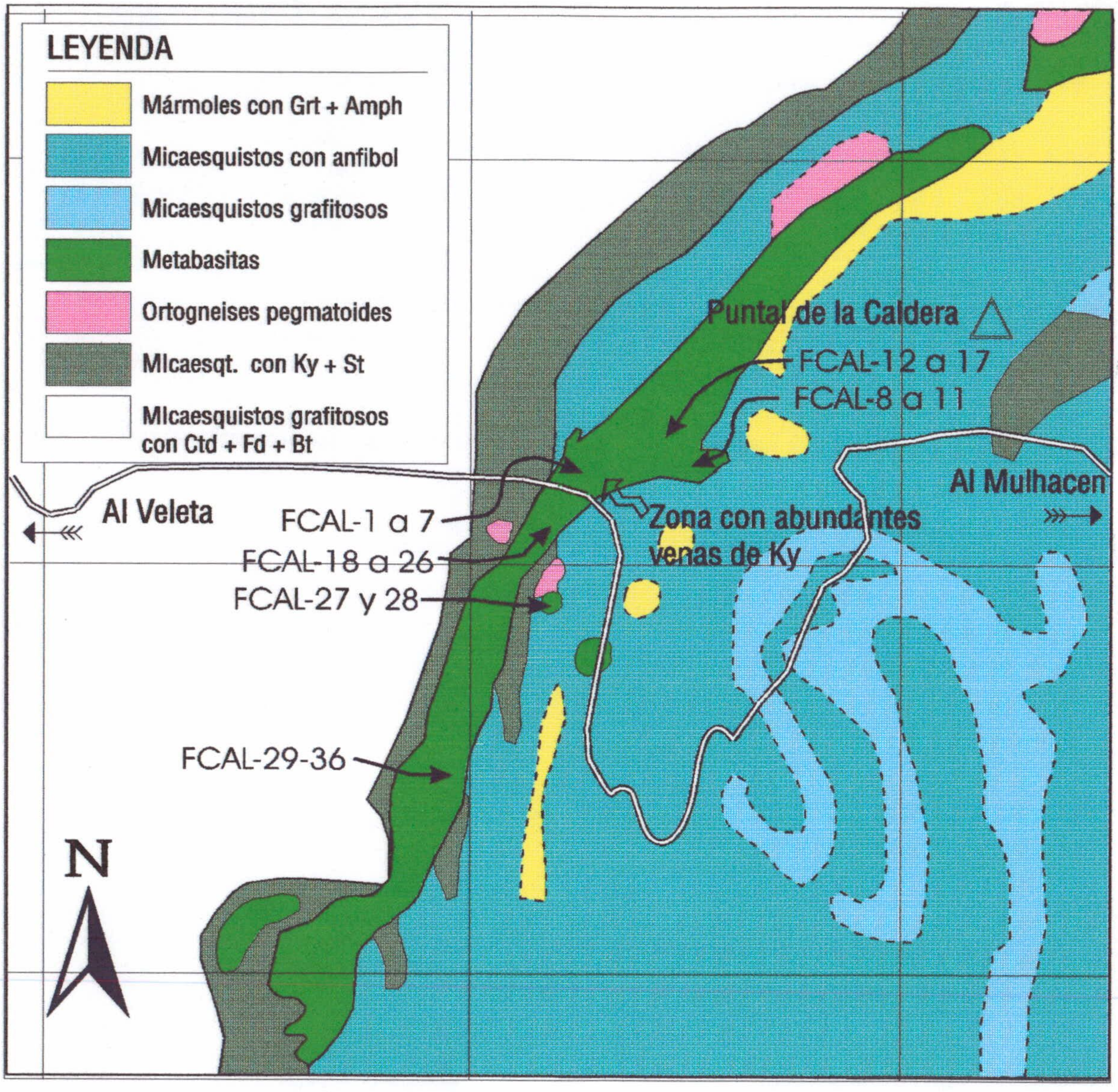


Figura **2.1.3.A.** *Cartografía del área de la Caldera. La cuadricula es de 1 km.*

2.1.3.C.a y b). Los cristales crecen perpendiculares a las paredes de la vena y en ocasiones comienzan rectos y se curvan en las zonas centrales de las venas donde suele aparecer también paragonita.

Las venas de distena están cortadas por las de anfibol con desplazamiento asociado (figura 2.1.3.D.).

2.1.4. Bacares.

El afloramiento de Bacares (37°18'16"N, 2°27'W) se encuentra a mitad de camino entre Bayarque y Bacares. Se trata de una masa de rocas básicas con forma alargada y una longitud en torno a los 700 mts que aflora a lo largo del Arroyo de las Adelfas en su parte alta. Se accede por la carretera que une ambos pueblos, que corta unos pocos metros de rocas básicas. Está incluido en esquistos de la Formación Tahal (figura 2.1.4.A.).

Se trata de una masa de gabros olivínicos y anfibolitas que preservan las texturas ígneas. Las relaciones con el encajante son tectónicas.

A pesar de preservar rocas con minerales ígneos originales no se han encontrado diques que corten los materiales de grano grueso ni materiales de grano fino.

Presenta transiciones, en escasos centímetros, de la roca ígnea, donde se preservan las texturas originales, a anfibolitas.

La organización interna del cuerpo se compone de escamas de material separadas por contactos frágiles a menudo asociados a venas de albita.

Las rocas presentan esporádicamente xenolitos ricos en Al como los descritos por Gómez-Pugnaire y Muñoz (1991) en el área de Cobdar.

Los gabros son similares a los decritos en el área de Cobdar (Voet, 1967, Franz *et al.*, 1988; Puga *et al.*, 1989), pero este afloramiento no ha sido descrito ni estudiado previamente.

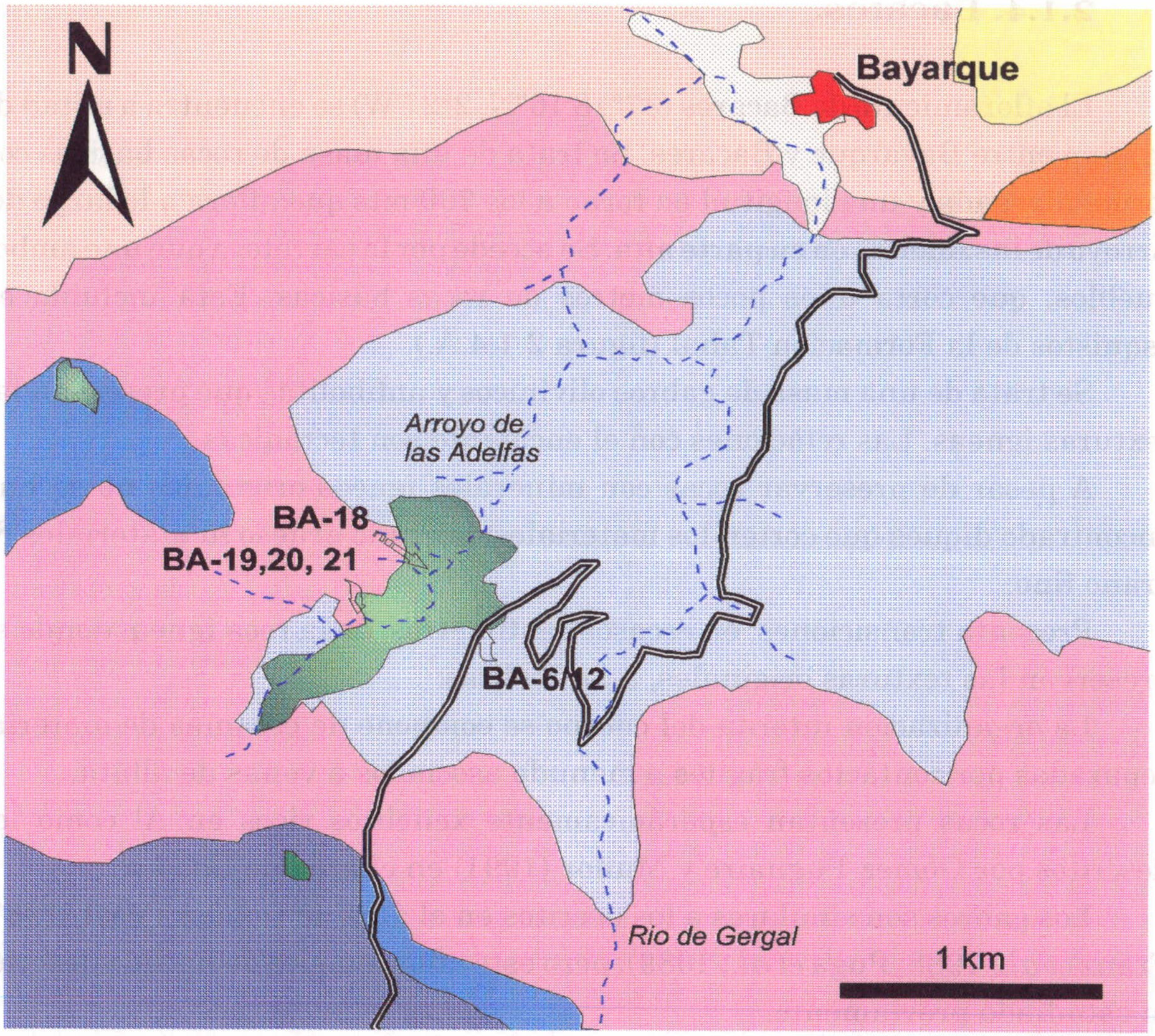


Figura 2.1.4.A.*Cartografía del área de Bacares.*

2.2. GEOQUÍMICA DE LAS ROCAS BÁSICAS.

Se seleccionaron 56 muestras de los afloramientos estudiados de las cuales se analizaron elementos mayores y trazas (incluyendo tierras raras). Los análisis de las rocas han sido obtenidos según se describe en el apartado 1.2. Los análisis fueron recalculados en base anhidra para la proyección en las gráficas mediante el programa NEWPET (Clark, 1994) y se empleó la relación FeO/(FeO+Fe_2O_3)=0.80 a partir del Fe_2O_3 obtenido por XRF según la recomendación de Middlemost (1989) para los valores de sílice que presentan estas rocas. Aunque se determinó analíticamente la cantidad de FeO, ésta no es posible utilizarla para el propósito de la descripción del quimismo original de la roca dado que la proporción FeO/(FeO+Fe_2O_3) que presentan las rocas es la consecuencia de procesos metamórficos. Los valores presentados en la tabla A.2.I. son las determinaciones originales sin recalcular sobre base anhidra y las cantidades de FeO y Fe_2O_3 aquellas determinadas analíticamente. La tabla A.2.I. está incluida en el apéndice A.2. indicando el afloramiento y grupo de rocas al que pertenecen (Grupo-1 o Grupo-2).

2.2.1. Clasificación química de las rocas.

Según las recomendaciones de la I.U.G.S. (Le Bas y Streckeisen, 1991) se ha utilizado el diagrama TAS (SiO_2 vs Na_2O+K_2O) para clasificar las muestras analizadas. En la figura 2.2.1.A. se han representado los análisis y el límite entre rocas alcalinas y subalcalinas (toleíticas) de Irvine y Baragar (1971). En la figura se aprecia como las muestras estudiadas caen en el campo de los basaltos y traquibasaltos. Un grupo de muestras presenta tendencias alcalinas. La mayoría de las muestras que caen en la parte del diagrama de las rocas alcalinas son del Grupo-2, es decir, aquellas que no preservan texturas ígneas, y en su mayoría corresponden a rocas de los afloramientos de Camarate y Caldera.

Todas las muestras estudiadas presentan valores de SiO_2 comprendidos entre 38 y 54 wt % (wt %, tanto por ciento en peso). Se trata pues de rocas básicas y no es posible apreciar grandes variaciones tomando como parámetro la sílice.

Dado que se trata de rocas metamórficas (salvo las muestras del aflora-

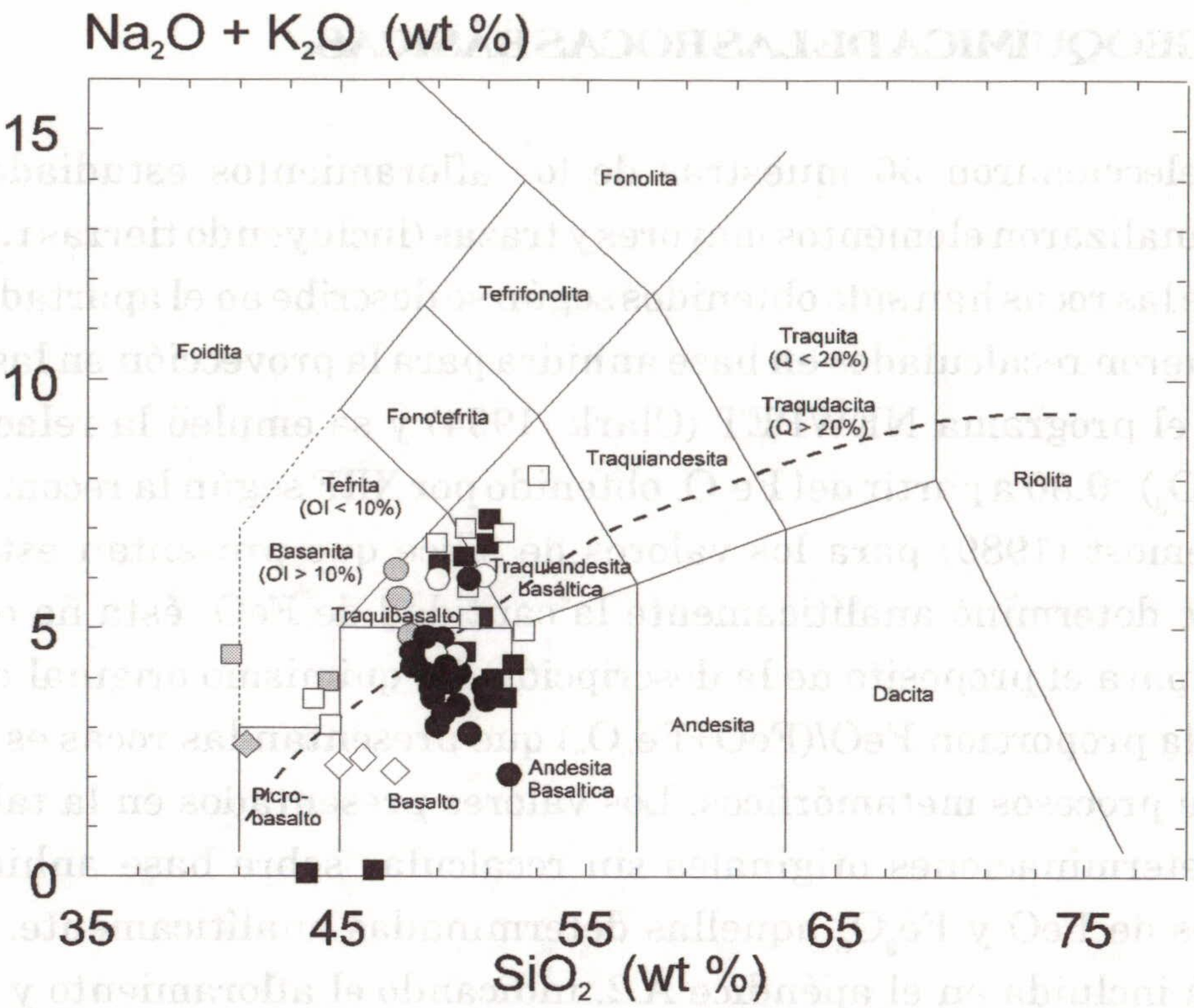


Figura 2.2.1.A. *Diagrama de clasificación TAS de Le Maitre et al. (1989). La línea discontínua separa los campos de basaltos alcalinos y subalcalinos (campo inferior) y está tomada de Irvine y Baragar (1971). Q se refiere a cuarzo normativo. Círculos negros: Grupo-1, Lugros; cuadrados negros: Grupo-2, Lugros; círculos blancos: Grupo-1, Camarate; cuadrados blancos: Grupo-2, Camarate; círculos grises: Grupo-2, Caldera; cuadrados grises: muestras MTFLUG-18 y MTFLUG-17 de l Grupo-2, Lugros; rombos blancos: Bacares; rombo gris: Lubrin (ECL-1=PIROX). La misma simbología ha sido empleada en el resto de las figuras de este apartado, salvo modificaciones que son indicadas en las figuras oportunas.*

miento de Bacares) en las que los procesos de alteración y la movilidad de elementos como Na_2O y K_2O (figura 2.2.1.B.) es característica por lo que se hace aconsejable utilizar otros diagramas para clasificarlas.

En la figura 2.2.1.C. se muestra la división propuesta por Miyashiro (1974) para diferenciar rocas calco-alcalinas de toleíticas. Se aprecia cómo, a pesar de los bajos contenidos en sílice, las muestras estudiadas presentan enriquecimientos progresivos de FeO lo que las descarta como rocas calco-alcalinas.

En la figura 2.2.1.D. se muestra el diagrama de Jensen (1976) para clasificar rocas subalcalinas. Se observa como las muestras estudiadas caen en los campos de los basaltos toleíticos ricos en Mg y en el de los ricos en Fe, aunque es notable cierta dispersión.

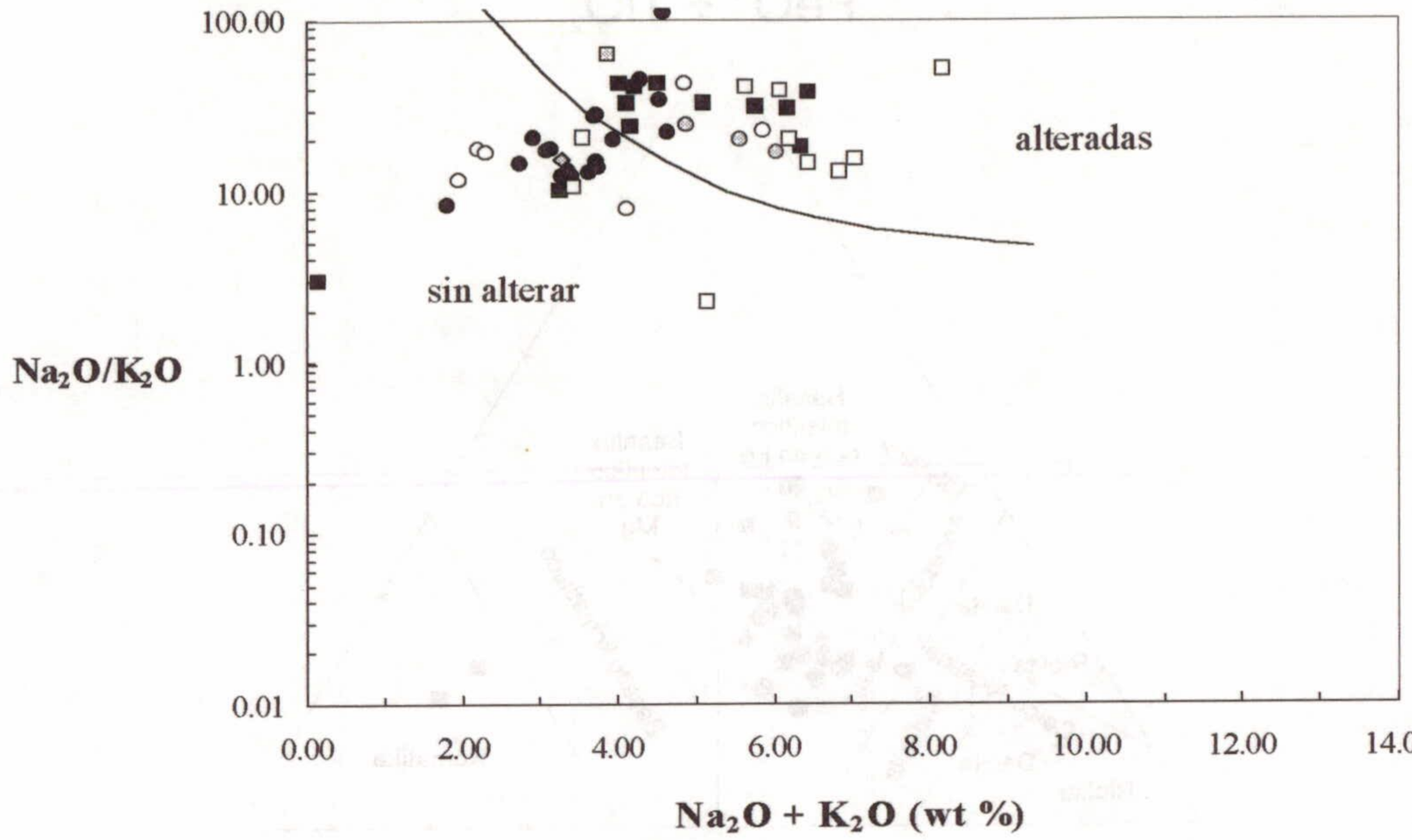


***Figura* 2.2.1.B.** *Diagrama que muestra la alteración en rocas basálticas. El límite entre rocas alteradas y sin alterar está tomado de Miyashiro (1975) y Alvi y Raza (1992). Las rocas correspondientes al Grupo-2 caen en su mayoría en el campo de las muestras alteradas.*

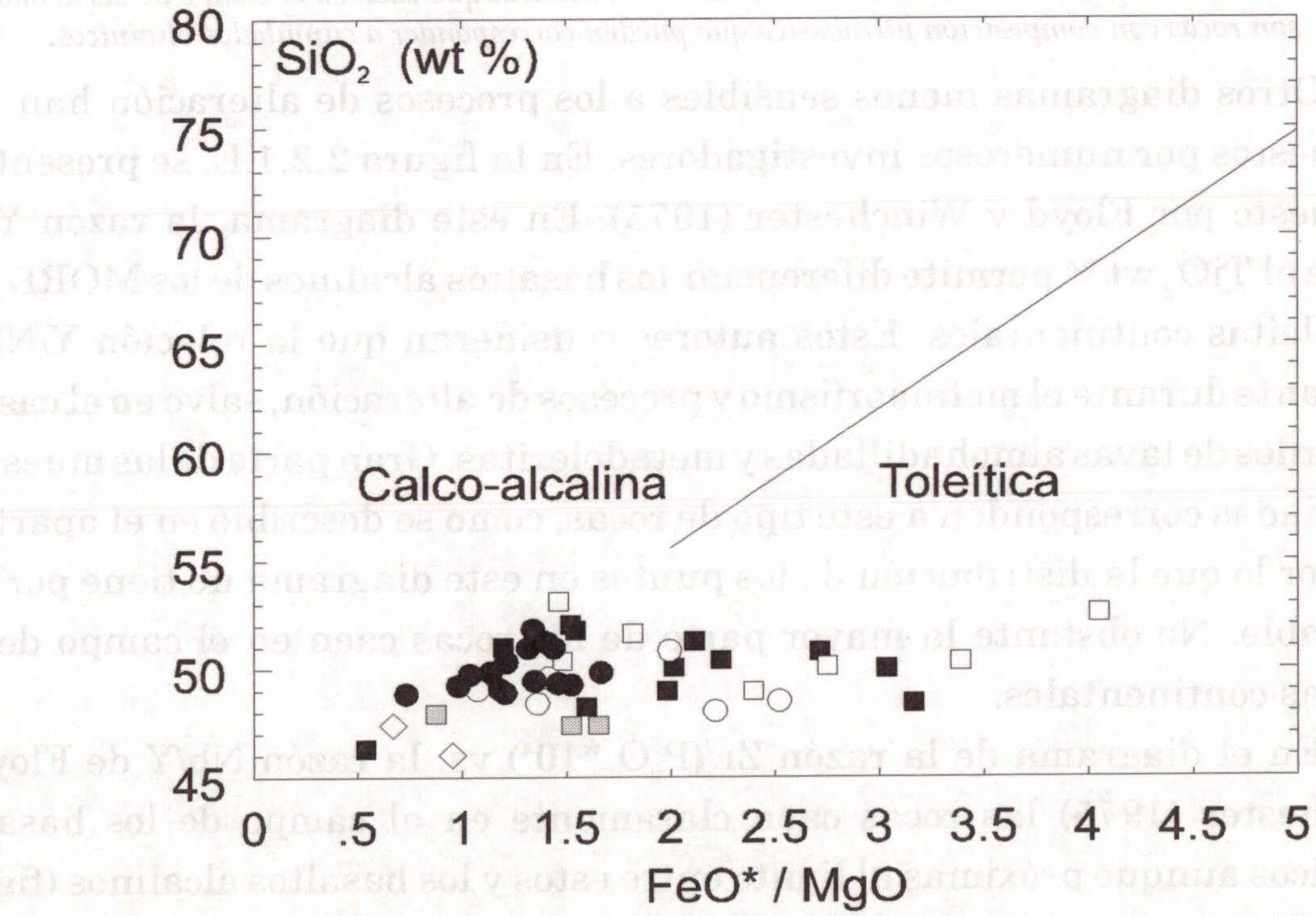


***Figura* 2.2.1.C.** *Diagrama de Miyashiro (1974) para diferenciar las series calcoalcalinas de las toleíticas (FeO*=todo el hierro tomado como FeO). Las muestras analizadas cen todas en el campo de las toleítas y en ellas se observa un enriquecimiento en FeO.*

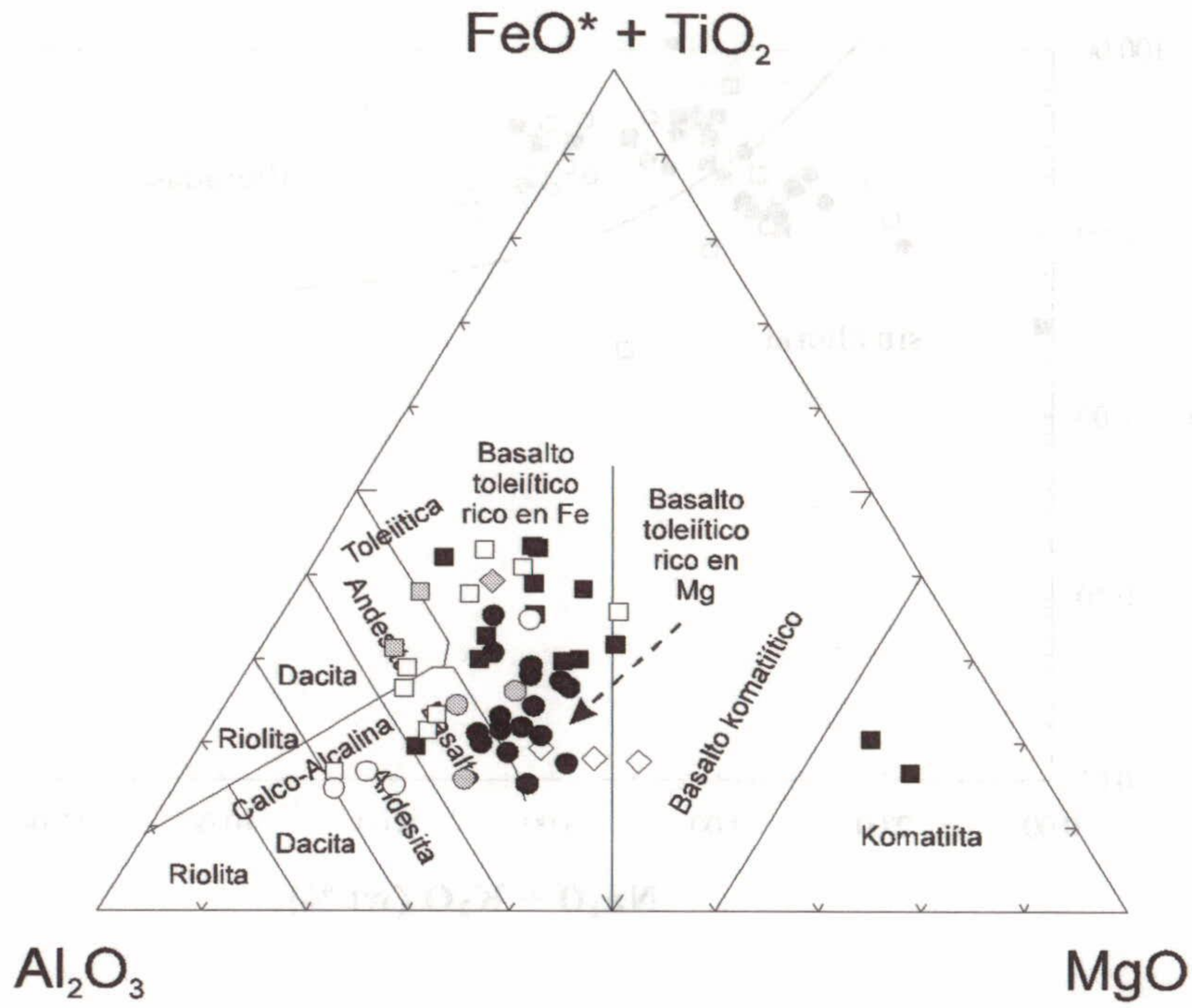


Figura 2.2.1.D. *Diagrama de clasificación de Jensen (1974) para distinguir entre las series komatiíticas, calcoalcalinas y toleíticas. Las muestras estudiadas caen en su mayoría en los campos de los basaltos toleíticos ricos en Mg y en el de los ricos en Fe. Las dos muestras que caen en el campo de las komatiítas son rocas con composición ultrabásica que pueden corresponder a cumulados olivínicos.*

Otros diagramas menos sensibles a los procesos de alteración han sido propuestos por numerosos investigadores. En la figura 2.2.1.E. se presenta el propuesto por Floyd y Winchester (1975). En este diagrama, la razón Y/Nb frente al TiO_2 wt % permite diferenciar los basaltos alcalinos de los MORB y de las toleítas continentales. Estos autores consideran que la relación Y/Nb es constante durante el metamorfismo y procesos de alteración, salvo en el caso de los bordes de lavas almohadilladas y metadoleritas. Gran parte de las muestras estudiadas corresponden a este tipo de rocas, como se describió en el apartado 2.1. por lo que la distribución de los puntos en este diagrama no tiene por que ser fiable. No obstante la mayor parte de las rocas caen en el campo de las toleítas continentales.

En el diagrama de la razón $Zr/(P_2O_5*10^4)$ vs. la razón Nb/Y de Floyd y Winchester (1975) las rocas caen claramente en al campo de los basaltos toleíticos aunque próximas al límite entre estos y los basaltos alcalinos (figura 2.2.1.F.)

Otro diagrama para discernir el carácter geoquímico de estas rocas es una combinación del criterio de Shervais (1982) (Ti vs. Y) y el de Pearce (1982) (Nb

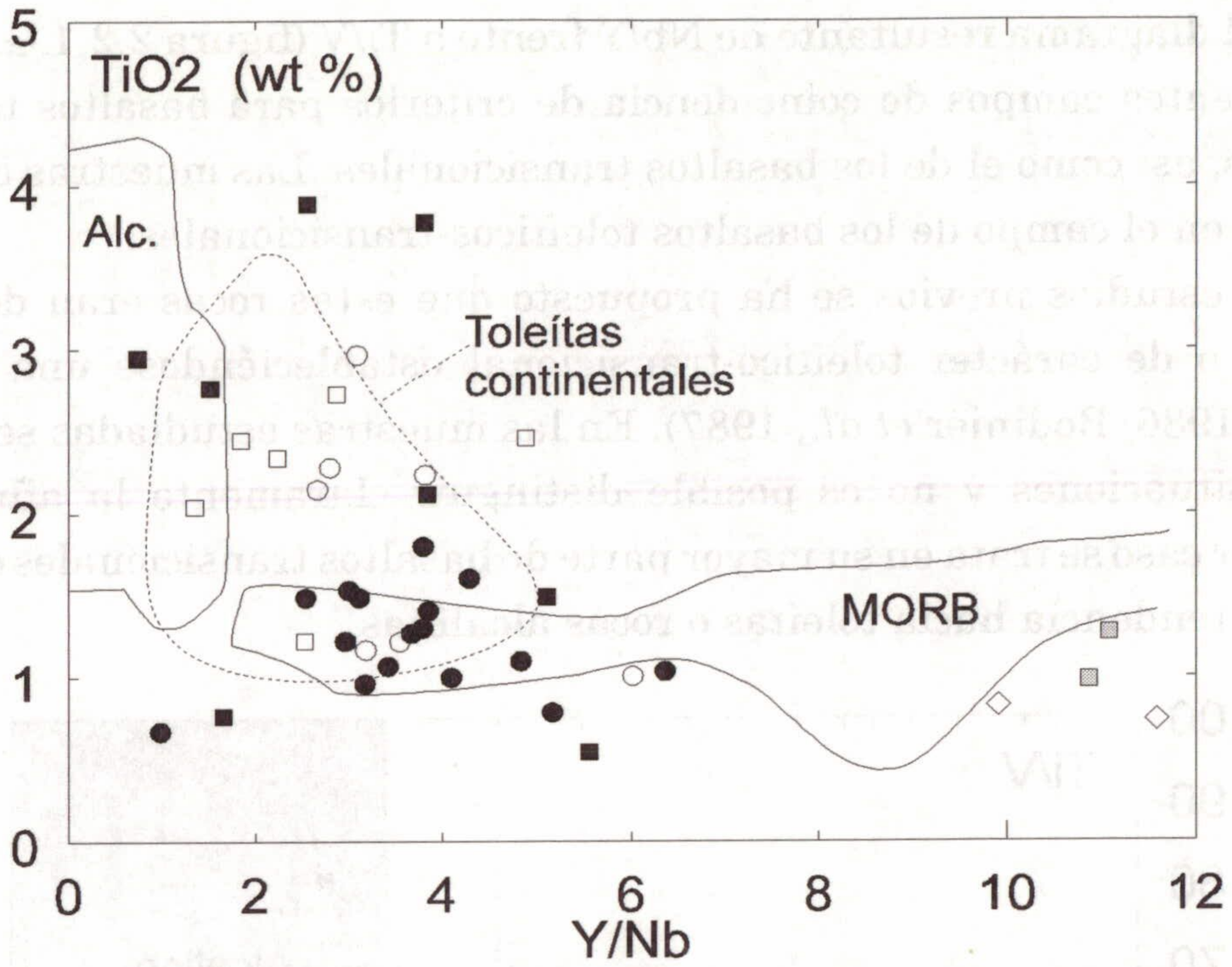


***Figura* 2.2.1.E.** *Diagrama de clasificación de basaltos de Floyd y Winchester (1975). Este diagrama separa los basaltos alcalinos (oceánicos y continentales) de las toleítas continentales y los basaltos MORB.*

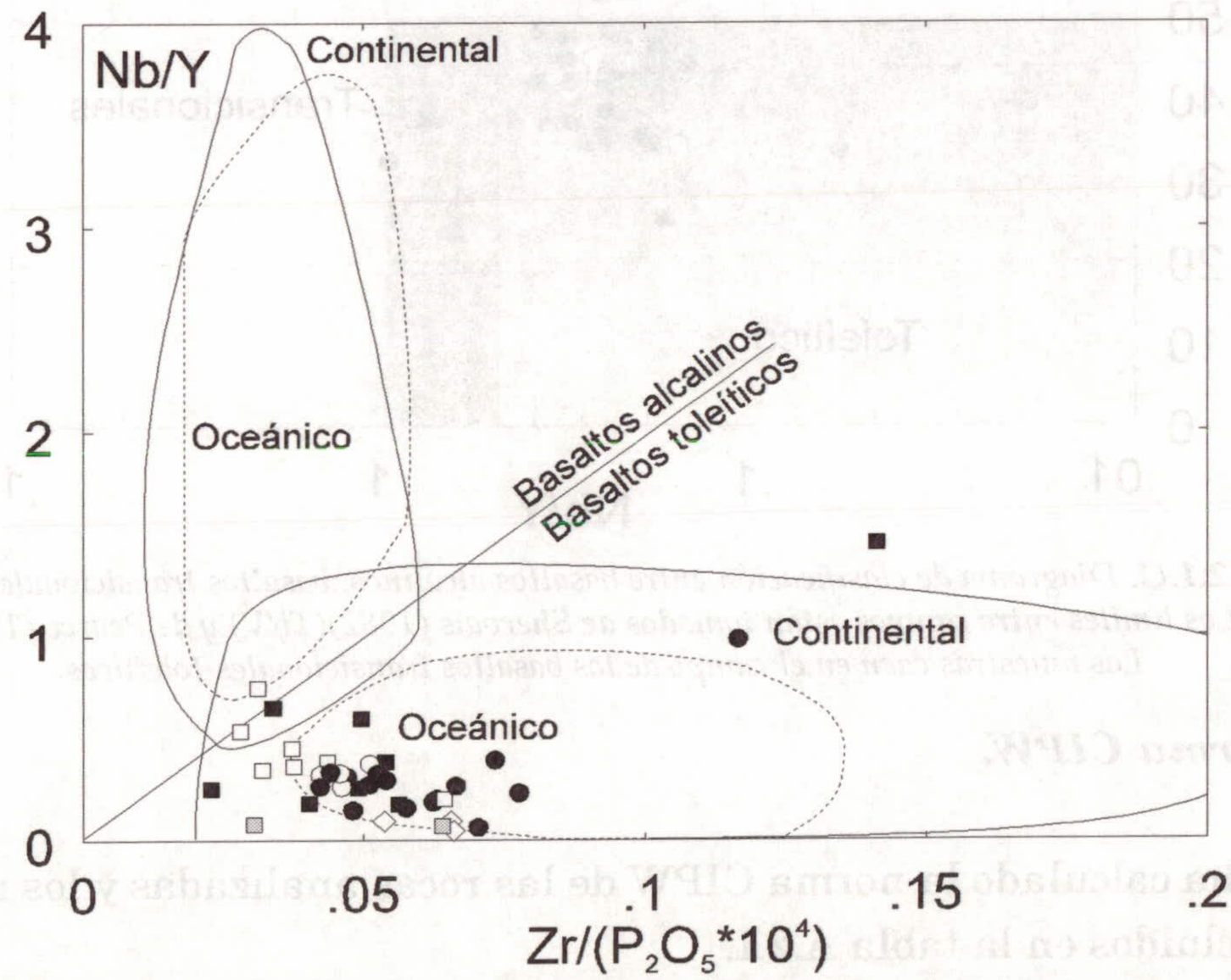


***Figura* 2.2.1.F.** *Diagrama de clasificación de Floyd y Winchester (1975) que separa los basaltos alcalinos de los basaltos continentales. Las muestras estudiadas caen cerca del límite entre ambos tipos pero en el campo de los basaltos toleíticos.*

vs. Y). El diagrama resultante de Nb/Y frente a Ti/V (figura 2.2.1.G.) muestra los diferentes campos de coincidencia de criterios para basaltos toleíticos y alcalinos, así como el de los basaltos transicionales. Las muestras caen en su mayoría en el campo de los basaltos toleíticos-transicionales.

En estudios previos se ha propuesto que estas rocas eran de carácter alcalino o de carácter toleítico-transicional estableciéndose una discusión (Muñoz 1986, Bodinier *et al.*, 1987). En las muestras estudiadas se observan ambas situaciones y no es posible distinguir claramente la afinidad. En cualquier caso se trata en su mayor parte de basaltos transicionales con mayor o menor tendencia hacia toleítas o rocas alcalinas.

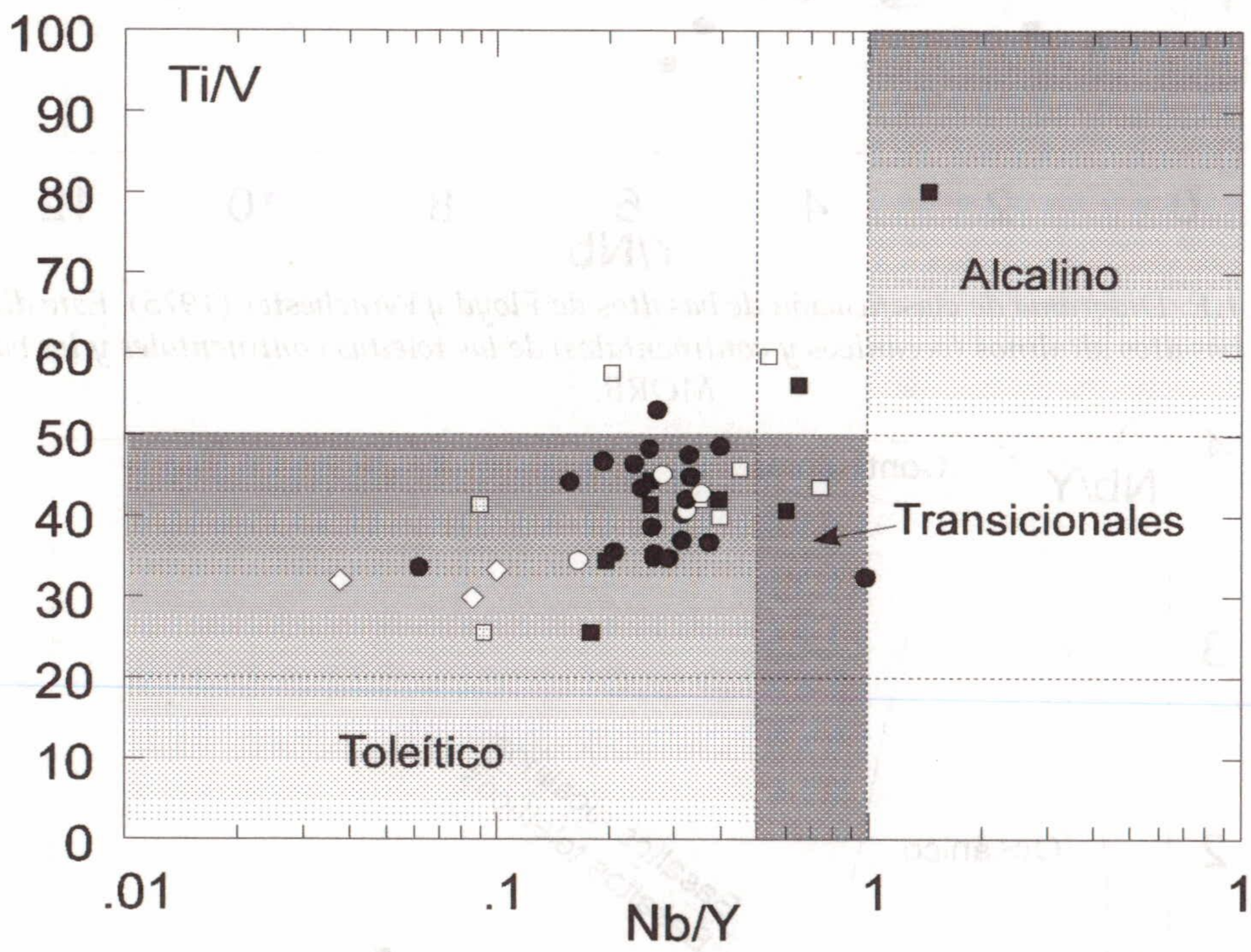


***Figura** 2.2.1.G. Diagrama de clasificación entre basaltos alcalinos, basaltos transicionales y basaltos toleíticos. Los límites entre campos están tomados de Shervais (1982)(Ti/V) y de Pearce (1982) (Nb/Y). Las muestras caen en el campo de los basaltos transicionales-toleíticos.*

Norma CIPW.

Se ha calculado la norma CIPW de las rocas analizadas y los resultados están incluidos en la tabla A.2.I.

Las composiciones normativas se han representado en el plano Ne-Ol-Di-Hy-Q (Yoder y Tilley, 1962) (figura 2.2.1.H.) incluyendo los campos de clasifi-

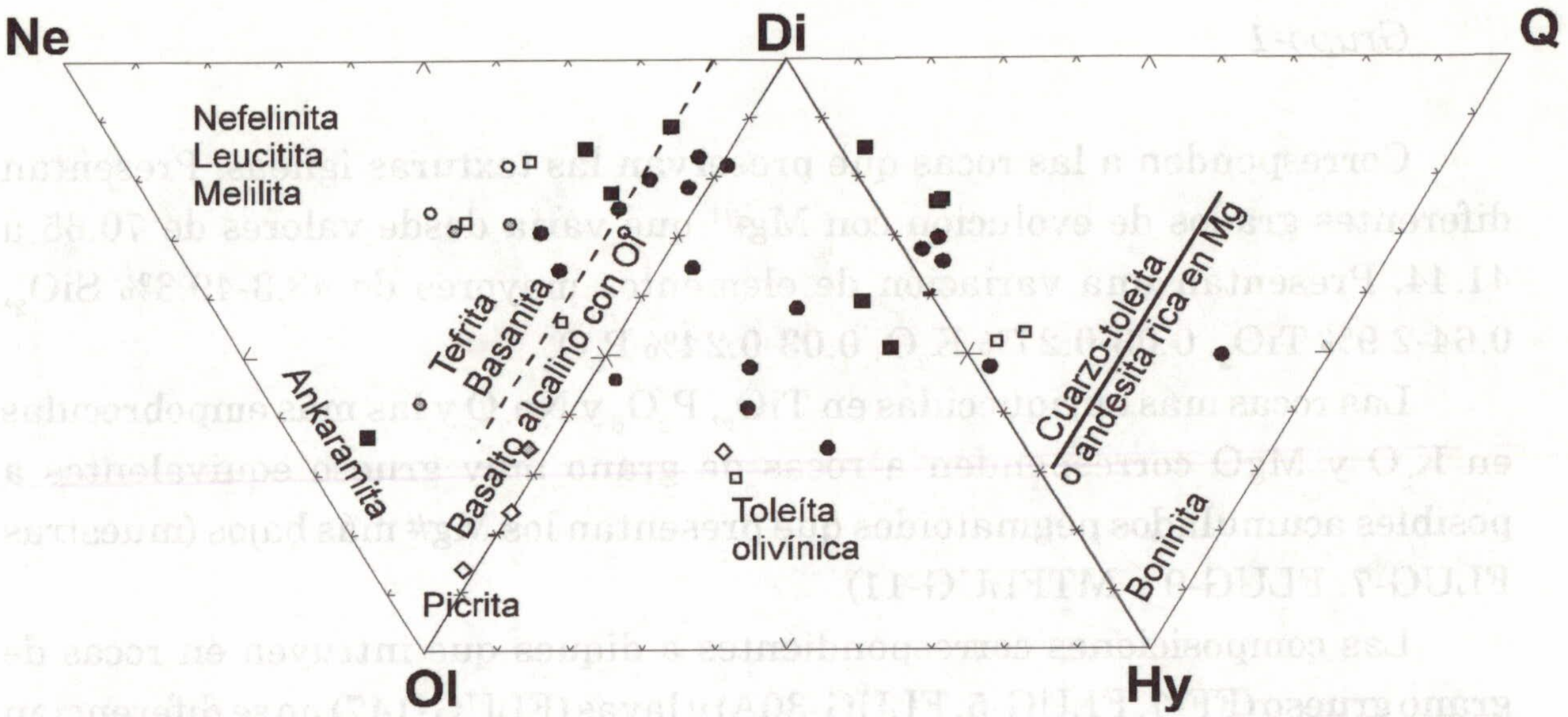


***Figura* 2.2.1.H.** *Diagrama de clasificación de basaltos a partir de su composición normativa (norma CIPW) expresada como Ne-Ol-Di, Ol-Di-Hy o Di-Hy-Q (Yoder y Tilley, 1962). Los campos de división tomados de Thompson (1984). Las muestras presentan una gran dispersión: Un gran número de muestras presenta nefelina normativa lo que las desplaza hacia el campo de los basaltos alcalinos con olivino pero esta nefelina normativa puede ser consecuencia de la alteración de la roca que produce un enriquecimiento en Na_2O y K_2O como se puede observar en la figura 2.2.1.B.*

cación de Thompson (1984). Se aprecia una dispersión de los datos mostrando rocas con nefelina normativa que corresponderían a basaltos alcalinos, rocas con olivino e hiperstena normativa que corresponderían a basaltos toleíticos y rocas con cuarzo e hiperstena normativos que corresponden a basaltos sobresaturados en sílice o cuarzotoleítas.

El problema de esta clasificación es que es muy sensible a variaciones pequeñas en el Na_2O lo que la hace inapropiada para rocas alteradas como las estudiadas (figura 2.2.1.B.).

2.2.2. Elementos mayores.

2.2.2.1. Descripción por afloramientos.

Lugros.

La composición de los litotipos que conservan fábrica y texturas ígneas es bastante homogénea, aunque se puede separar varios grupos de rocas según criterios texturales que van acompañados de criterios químicos.

Grupo-1

Corresponden a las rocas que preservan las texturas ígneas. Presentan diferentes grados de evolución con Mg#[1] que varía desde valores de 70.65 a 41.44. Presentan una variación de elementos mayores de 43.3-49.3% SiO_2, 0.64-2.9% TiO_2, 0.03-0.27% K_2O, 0.03-0.24% P_2O_5.

Las rocas más enriquecidas en TiO_2, P_2O_5 y Na_2O y las más empobrecidas en K_2O y MgO corresponden a rocas de grano muy grueso equivalentes a posibles acumulados pegmatoides que presentan los Mg# más bajos (muestras FLUG-7, FLUG-9 y MTFLUG-11).

Las composiciones correspondientes a diques que intruyen en rocas de grano grueso (FF-7, FLUG-5, FLUG-30A) y lavas (FLUG-147) no se diferencian de manera notable de las rocas de grano grueso a las que intruyen salvo por el contenido en Na_2O ligeramente mayor (3.82-4.5 wt %) y por presentar los valores de Mg# más altos.

Grupo-2

Corresponden a las muestras que no preservan relictos texturales ígneos. Presentan diferentes grados de evolución con Mg# que varía desde valores de 81.68 a 36.05 (tres de las muestras analizadas presentan valores inferiores, 24.94-30.41 pero se trata de composiciones particulares con contenidos en CaO y Na_2O muy altos y contenidos en MgO muy bajos para los valores de SiO_2 que presentan).

En general, las rocas correspondientes al Grupo-2 presentan una variación más amplia de elementos mayores que las del Grupo-1, de 40.4-50.6 wt % SiO_2, 0.50-3.85 wt % TiO_2, 0.03-0.34 wt % K_2O, 0.03-0.74 wt % P_2O_5.

Camarate

Distinguiremos dos grupo en atención a la preservación o no de texturas ígneas que es diferenciable también en términos de geoquímica de elementos mayores.

---

[1] *Mg#=(MgO/PM$_{MgO}$/(MgO/PM$_{MgO}$+FeO*/PM$_{FeO}$); PM=peso molecular*

Grupo-1

Presentan una variación limitada de la sílice (47.98-50.15 wt %), y se caracterizan por elevados contenidos en Al_2O_3 (21.14-23.09 wt %), CaO (9.30-11.47 wt %) y contenidos moderados de MgO (4.12-5.70 wt %), TiO_2 (0.98-1.22 wt %) y P_2O_5 (0.19-0.26 wt %).

Grupo-2.

Presentan una mayor variación de SiO_2 (41.43-51-99 wt %), contenidos moderados de Al_2O_3 (11.09-18.6 wt %, salvo una con una concentración de 22.41 wt %), CaO (5.26-8.65 wt %) y contenidos elevados de TiO_2 (1.20-2.70 wt %) y P_2O_5 (0.35-1.15 wt %), Na_2O (2.88-7.74 wt %) y K_2O (0.11-2.07 wt %).

Los valores de Mg# son bajos (54.96-30.52) y menores que en las correspondiente al Grupo-1 (62.41-55.82).

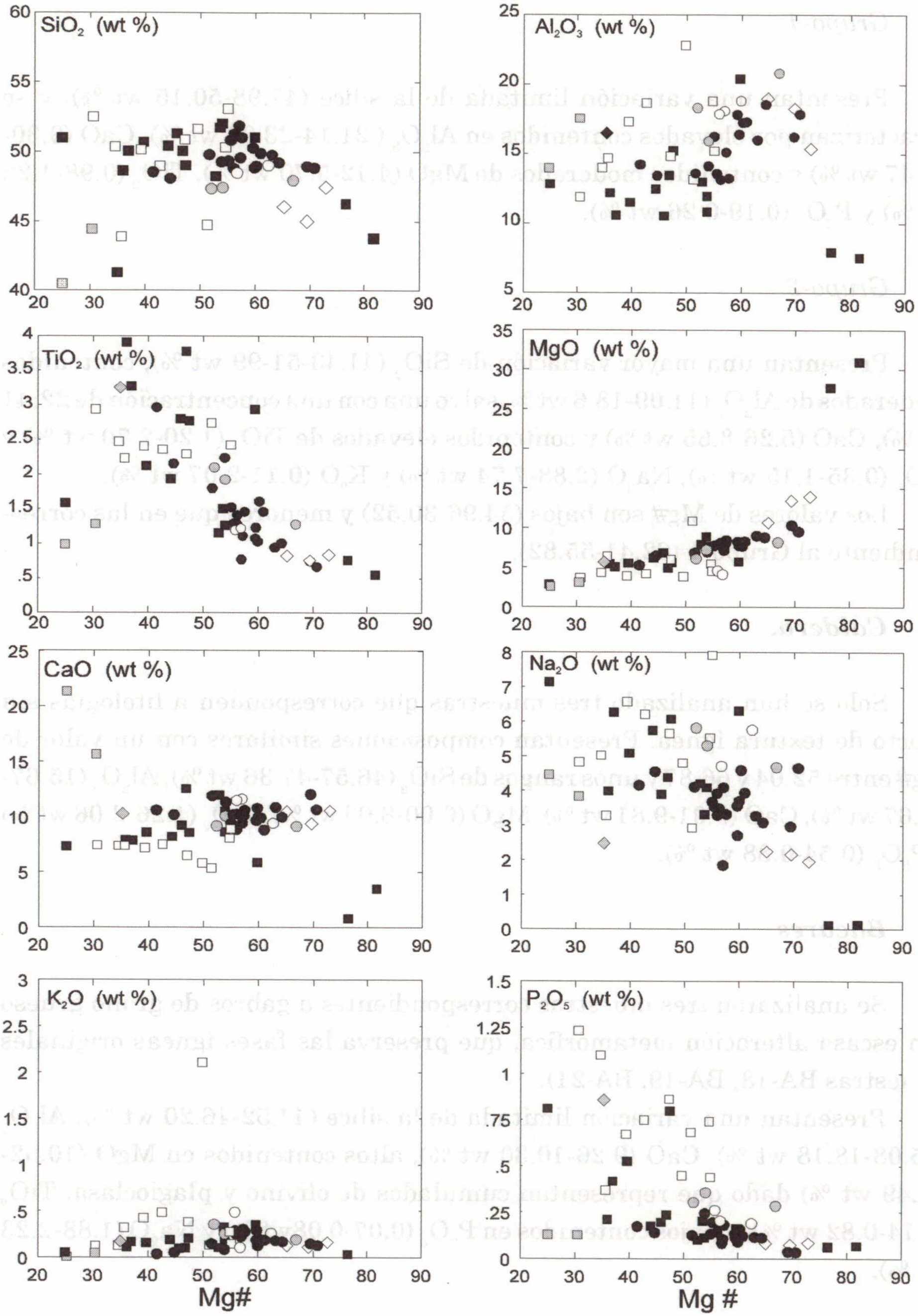
Caldera.

Solo se han analizado tres muestras que corresponden a litologías sin relicto de textura ígnea. Presentan composiciones similares con un valor de Mg# entre 52.04 y 66.87 y unos rangos de SiO_2 (46.57-47.36 wt %), Al_2O_3 (15.67-20.67 wt %), CaO (9.01-9.81 wt %), MgO (6.00-8.03 wt %), TiO_2 (1.26-2.06 wt %) y P_2O_5 (0.54-0.88 wt %).

Bacares

Se analizaron tres muestras correspondientes a gabros de grano grueso con escasa alteración metamórfica, que preserva las fases ígneas originales (muestras BA-18, BA-19, BA-21).

Presentan una variación limitada de la sílice (44.52-46.20 wt %), Al_2O_3 (15.08-18.18 wt %), CaO (9.26-10.30 wt %), altos contenidos en MgO (10.52-13.49 wt %) dado que representan cumulados de olivino y plagioclasa, TiO_2 (0.74-0.82 wt %), y bajos contenidos en P_2O_5 (0.07-0.08wt %) y Na_2O (1.88-2.23 wt %).


SiO2 (wt %)
Al2O3 (wt %)
TiO2 (wt %)
MgO (wt %)
CaO (wt %)
Na2O (wt %)
K2O (wt %)
P2O5 (wt %)
Mg#
Mg #

Los valores de Mg# son altos (72.84-65.12) como consecuencia de su contenido en olivino.

2.2.2.2. Diagramas de variación.

Dada la escasa variación en SiO_2 que presentan estas rocas y carácter toleítico (al menos en gran parte de ellas) se decidió emplear el Mg# como índice de diferenciación.

En la figura 2.2.2.A. se ha representado el Mg# frente a los elementos mayores expresados como óxidos (sobre base anhidra).

Se observan importantes dispersiones que están relacionadas con procesos de alteración. Las dispersiones más fuertes se presentan en SiO_2, Na_2O y Al_2O_3. Este último elemento además tiende a disminuir con el índice de diferenciación.

Las relaciones que se observan en estos diagramas presentan el problema de que la mayor parte de los análisis corresponden a rocas de grano grueso que podrían corresponder a cumulados, y a rocas con texturas metamórficas en las cuales no es posible saber si correspondían a líquidos o separados minerales.

No obstante se muestran ciertos comportamientos usuales como el enriquecimiento de TiO_2 y P_2O_5 y el empobrecimiento de CaO y, lógicamente, de MgO.

Respecto al empobrecimiento del Al_2O_3 con la diferenciación, puede estar causado por el hecho de no tratarse realmente de composiciones de líquidos. Este elemento es considerado como inmóvil incluso en condiciones metamórficas de alto grado (Ferry, 1983)

En general, en la figura 2.2.2.A. se puede observar como las rocas correspondientes al Grupo-2 en todos los afloramientos son las que muestran las mayores dispersiones y los valores más erráticos. Esto induce a pensar en un proceso de alteración previo que condicionara la evolución textural de las rocas durante el metamorfismo o bien que fuese simultáneo a éste.

⇐ *Pagina anterior*

***Figura* 2.2.2.A.** *Diagrama de variación de elementos mayores frente al índice de diferenciación tomado como Mg#. Símbolos como en la figura 2.2.1.A.*

2.2.3. Elementos traza.

Estos elementos pueden aportar mayor información sobre el posible origen de las rocas y su carácter geoquímico dado que algunos se comportan generalmente como inmóviles durante los proceso metamórficos (elementos HFS o elementos de alto potencial iónico, y tierras raras). Otros, sin embargo, se movilizan y no es posible utilizarlo en rocas metamorfizadas salvo para constatar la presencia de alteraciones (elementos litófilos LIL, compatibles y los más incompatibles).

2.2.3.1. Diagramas de variación.

La figura 2.2.3.1.A. muestra la relación de algunos elementos representativos frente al índice de diferenciación (tomado como Mg#).

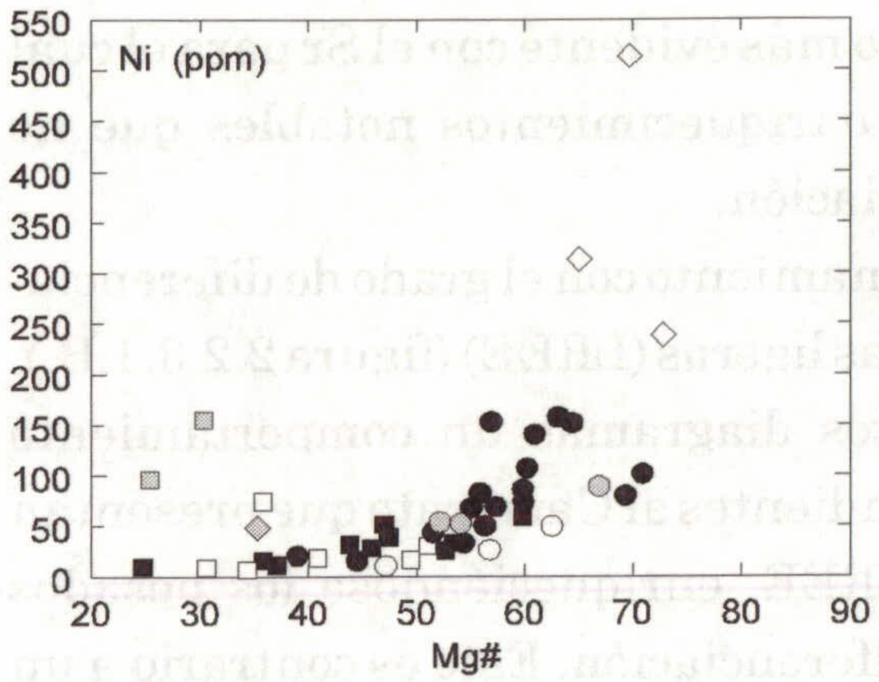
Los elementos de transición como Cr y Ni se empobrecen con la diferenciación mostrando un carácter compatible.

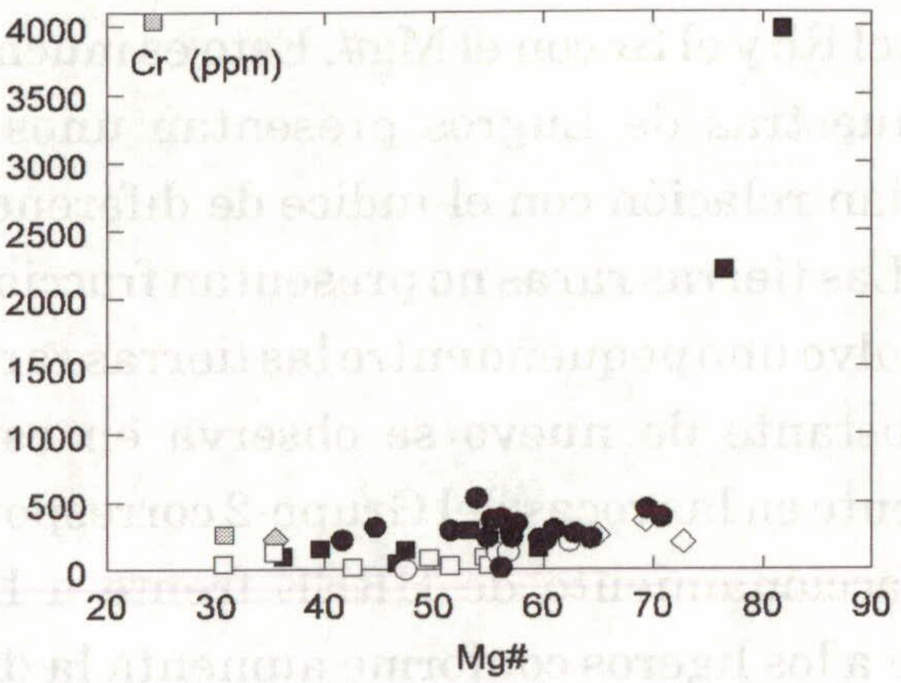
Elementos habitualmente inmóviles como V, Zr, Nb e Y presentan correlaciones positivas con el índice de la diferenciación observándose una dispersión de los valores en las muestras correspondientes al Grupo-2 especialmente en las correspondientes al afloramiento del Camarate. En estas muestras es llamativo el marcado enriquecimiento del Zr que las diferencia (junto con las muestras de Caldera) de las muestras de Lugros y Bacares. Este mismo hecho se observa también con el Nb. Hay dos muestras de Lugros correspondientes al Grupo-2 (representadas con cuadrados rellenos de gris) que presentan empobrecimientos en los elementos en los que las del Camarate se enriquecen. Estas rocas presentan también una composición de mayores peculiar (apartado 2.2.2.). El V aumenta con la diferenciación hasta un momento que disminuye. Esto puede relacionarse con una saturación progresiva de este elemento en el fundido hasta que llegado un cierto momento se retira incluido en oxidos como ilmenita.

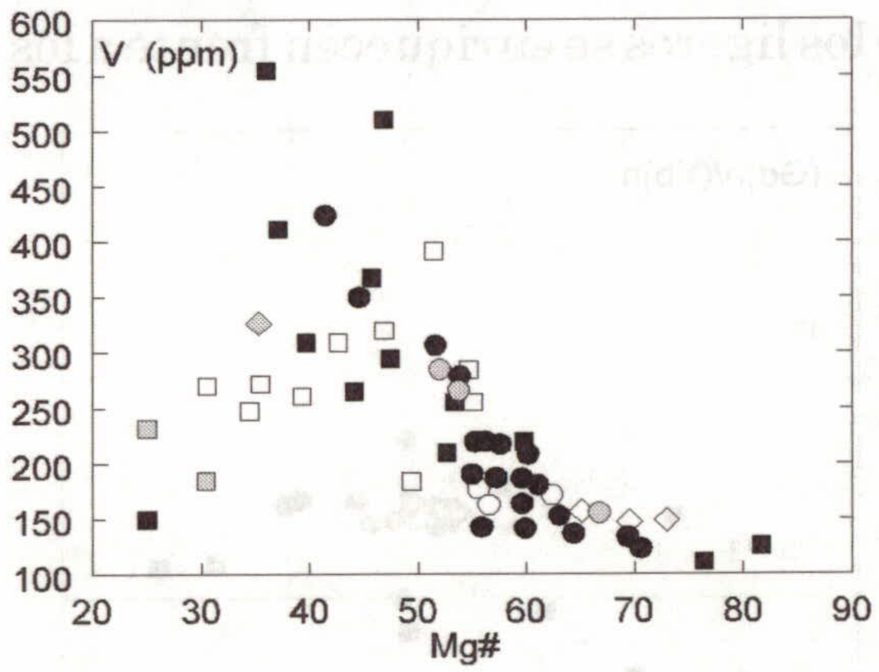
Los elementos LIL se han movilizado como se puede apreciar en la relación

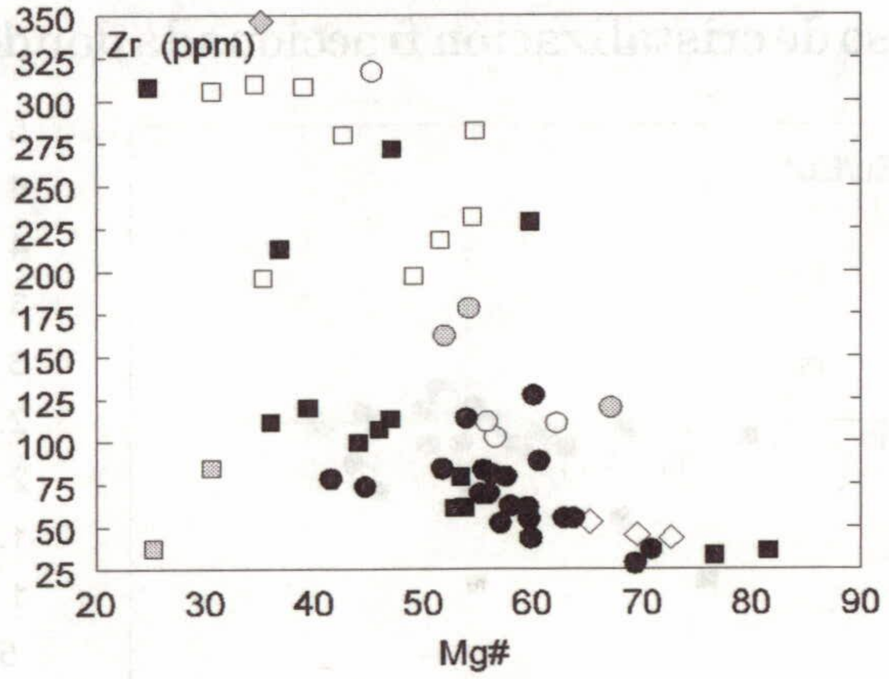
Pagina siguiente ⇒

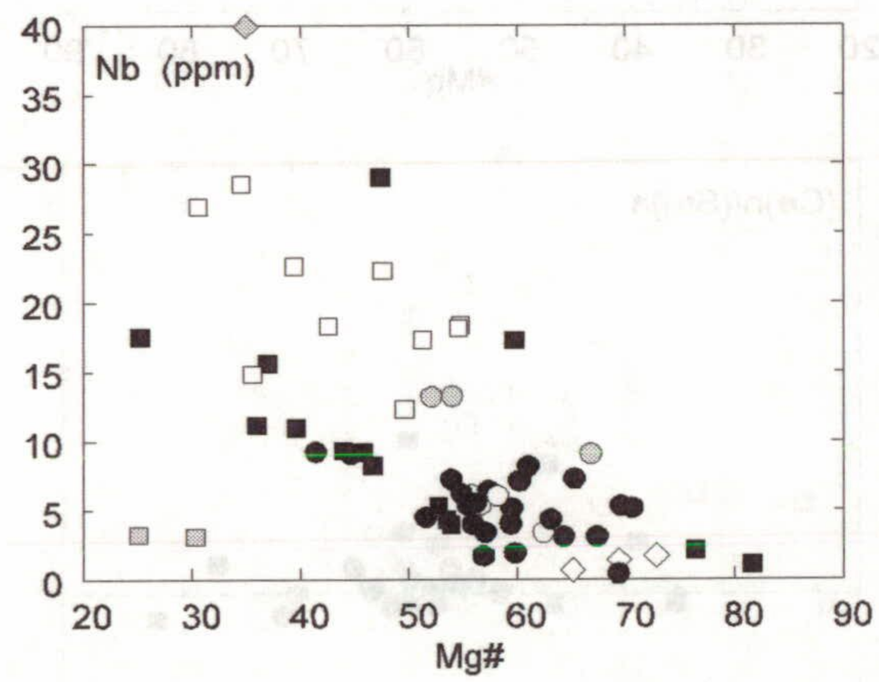
***Figura** 2.2.3.1.A. Diagrama de variación de algunos elementos traza frente al índice de diferenciación tomado como Mg#.*

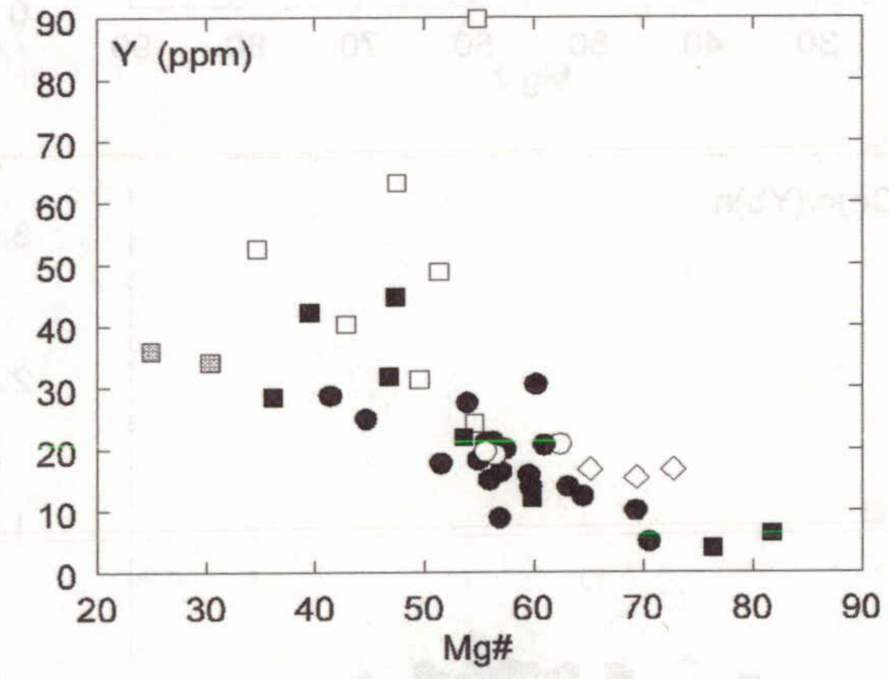

Ni (ppm)
Mg#

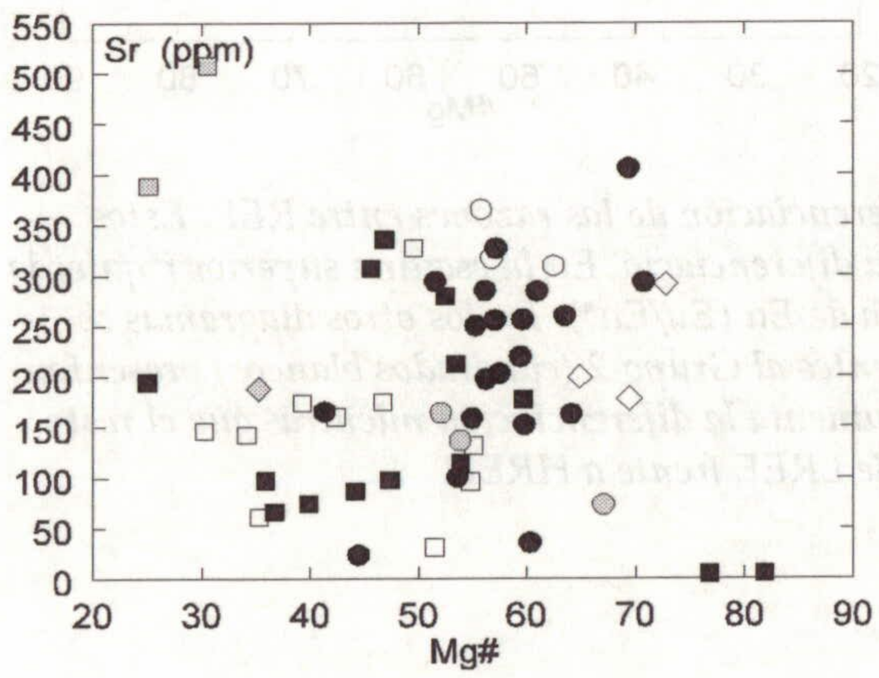

Cr (ppm)
Mg#

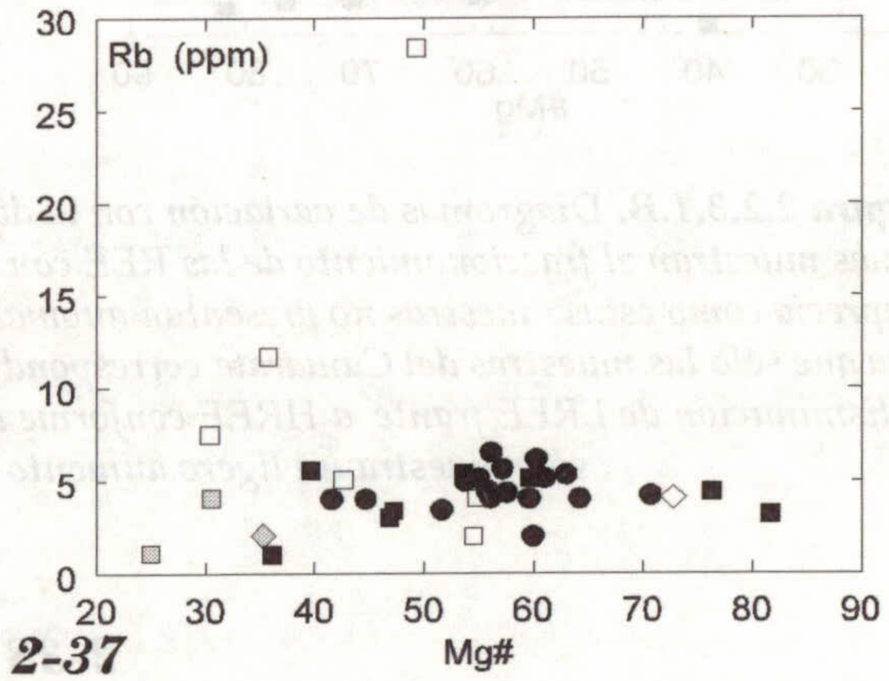

V (ppm)
Mg#


Zr (ppm)
Mg#


Nb (ppm)
Mg#


Y (ppm)
Mg#


Sr (ppm)
Mg#


Rb (ppm)
Mg#

entre el Rb y el Sr con el Mg#. Esto es mucho más evidente con el Sr para el cual las muestras de Lugros presentan unos enriquecimientos notables que no guardan relación con el índice de diferenciación.

Las tierras raras no presentan fraccionamiento con el grado de diferenciación salvo uno pequeño entre las tierras raras ligeras (LREE) (figura 2.2.3.1.B.). No obstante de nuevo se observa en estos diagramas un comportamiento diferente en las rocas del Grupo-2 correspondientes al Camarate que presentan un fraccionamiento de HREE frente a LREE, enriqueciéndose los pesados frente a los ligeros conforme aumenta la diferenciación. Esto es contrario a un proceso de cristalización fraccionada donde los ligeros se enriquecen frente a los

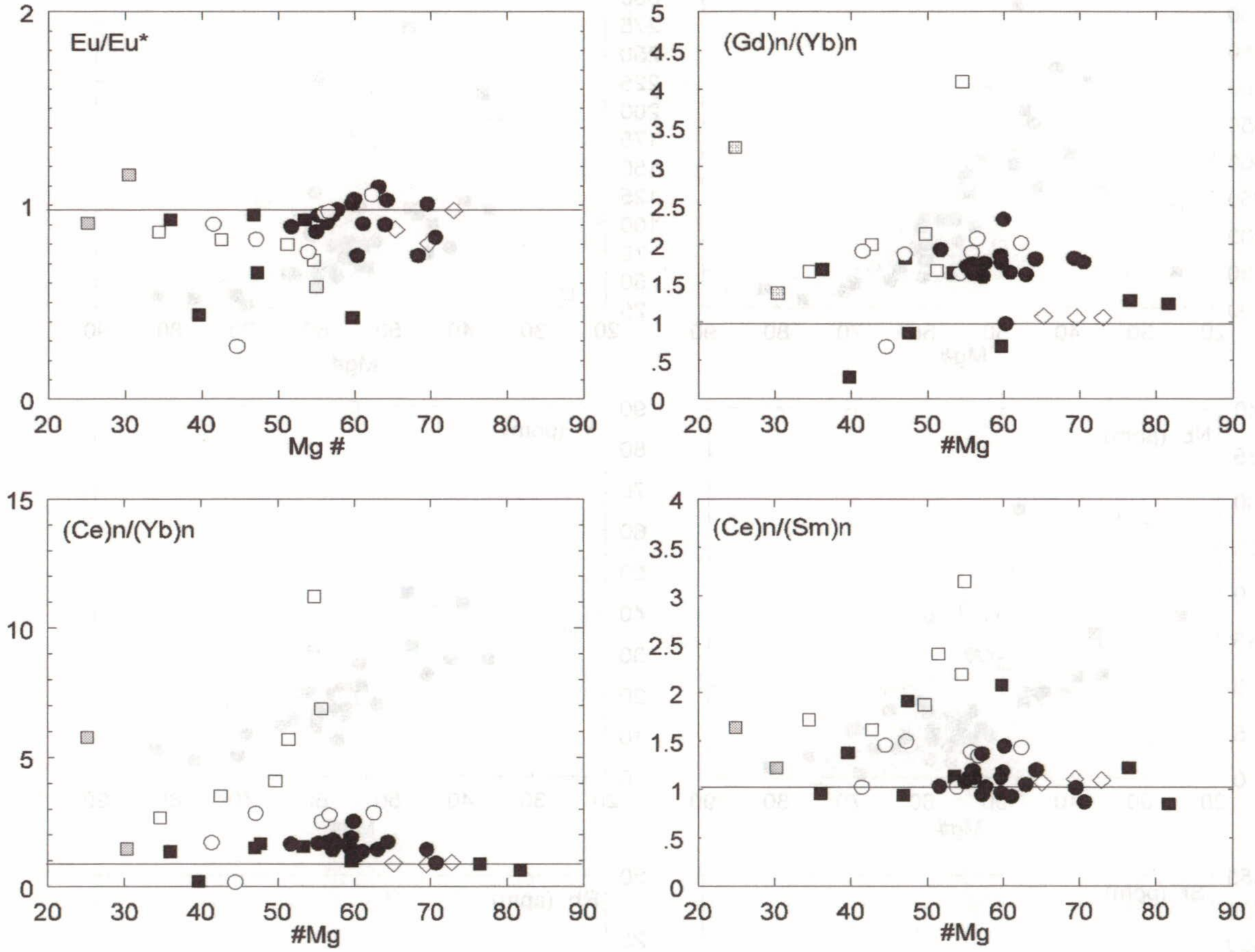


***Figura* 2.2.3.1.B.** *Diagramas de variación con la diferenciación de las razones entre REE. Estos diagramas muestran el fraccionamiento de las REE con la diferenciació. En la esquina superior izquierda se aprecia como estas muestras no presentan anomalía de Eu (Eu/Eu*). En los otros diagramas se observa que sólo las muestras del Camarate correspondientes al Grupo-2 (cuadrados blancos) presentan una disminución de LREE frante a HREE conforme aumenta la diferenciación mientras que el resto sólo muestra un ligero aumento de LREE frente a HREE.*

pesados dado el carácter incompatible de las LREE.

Las muestras estudiadas no presentan anomalía de europio, salvo unas pocas que presentan una anomalía negativa (figura 2.2.3.1.B.).

2.2.3.2. Diagramas multielementales (spiderdiagramas).

La relación entre elementos trazas permite hacer consideraciones sobre el tipo de líquido original. Como se vio en el apartado 2.2.1. estas rocas corresponden a líquidos transicionales entre basaltos alcalinos y basaltos toleíticos. Empleando el diagrama de Gill (1981) (figura 2.2.3.2.A.) se observa que las muestras correspondientes a Lugros representan composiciones transicionales tipo E-MORB (o T-MORB, basalto transicional de dorsal mediocéanica). En este gráfico no se pueden representar la muestras correspondientes al Grupo-2 de Camarate y Caldera dado que los valores de La que presentan son superiores a los límites del diagrama. Las muestras de Bacares y del Grupo-1 de Camarate representan composiciones N-MORB.

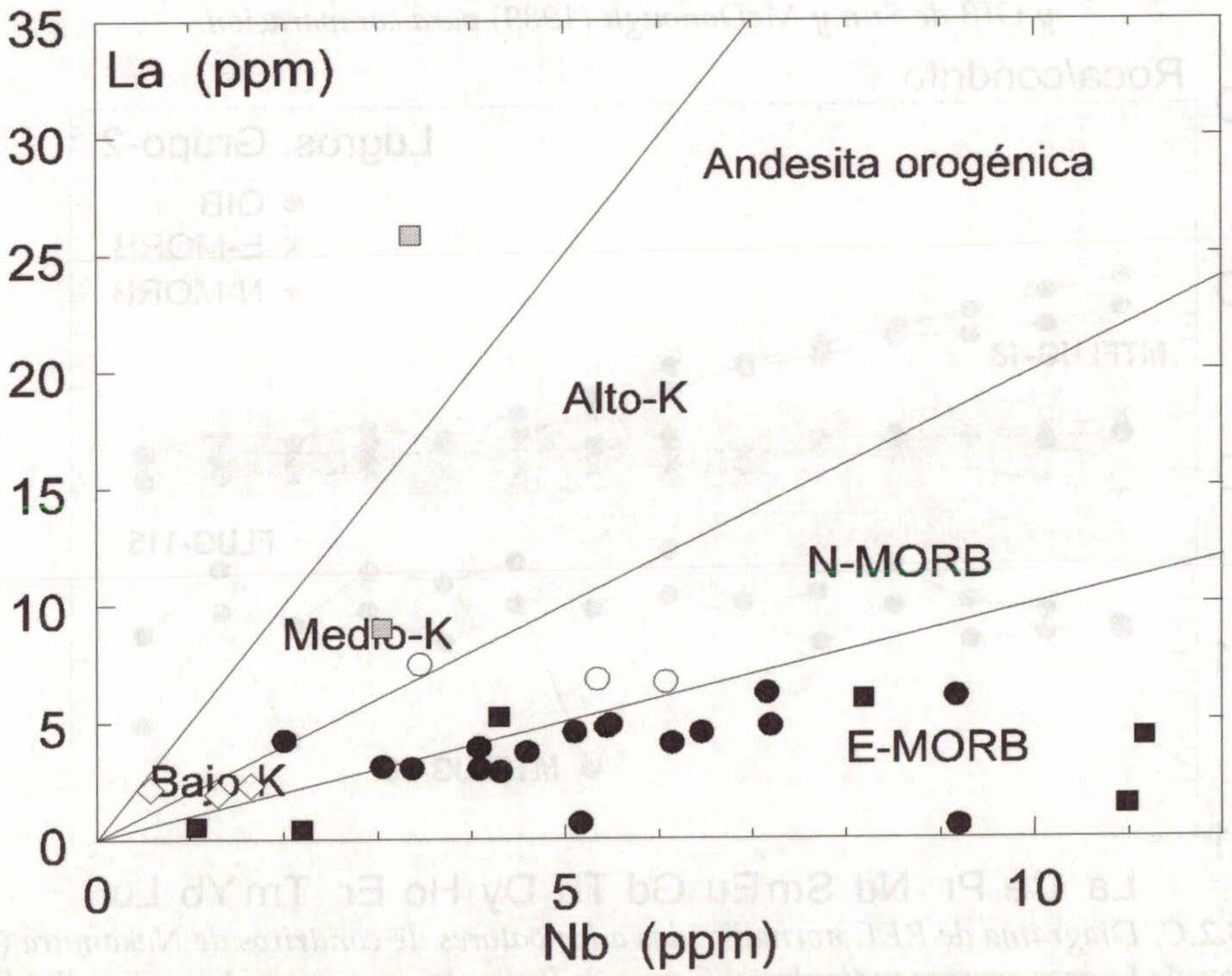


Figura 2.2.3.2.A. *Diagrama de discriminación de Gill (1981) entre andesitas orogénicas y basaltos E-MORB y N-MORB. Las muestras representadas caen en el campo de los basaltos E-MORB y próximos a los N-MORB. Las muestras del Camarate correspondientes al Grupo-2 caen fuera de los límites del diagrama.*

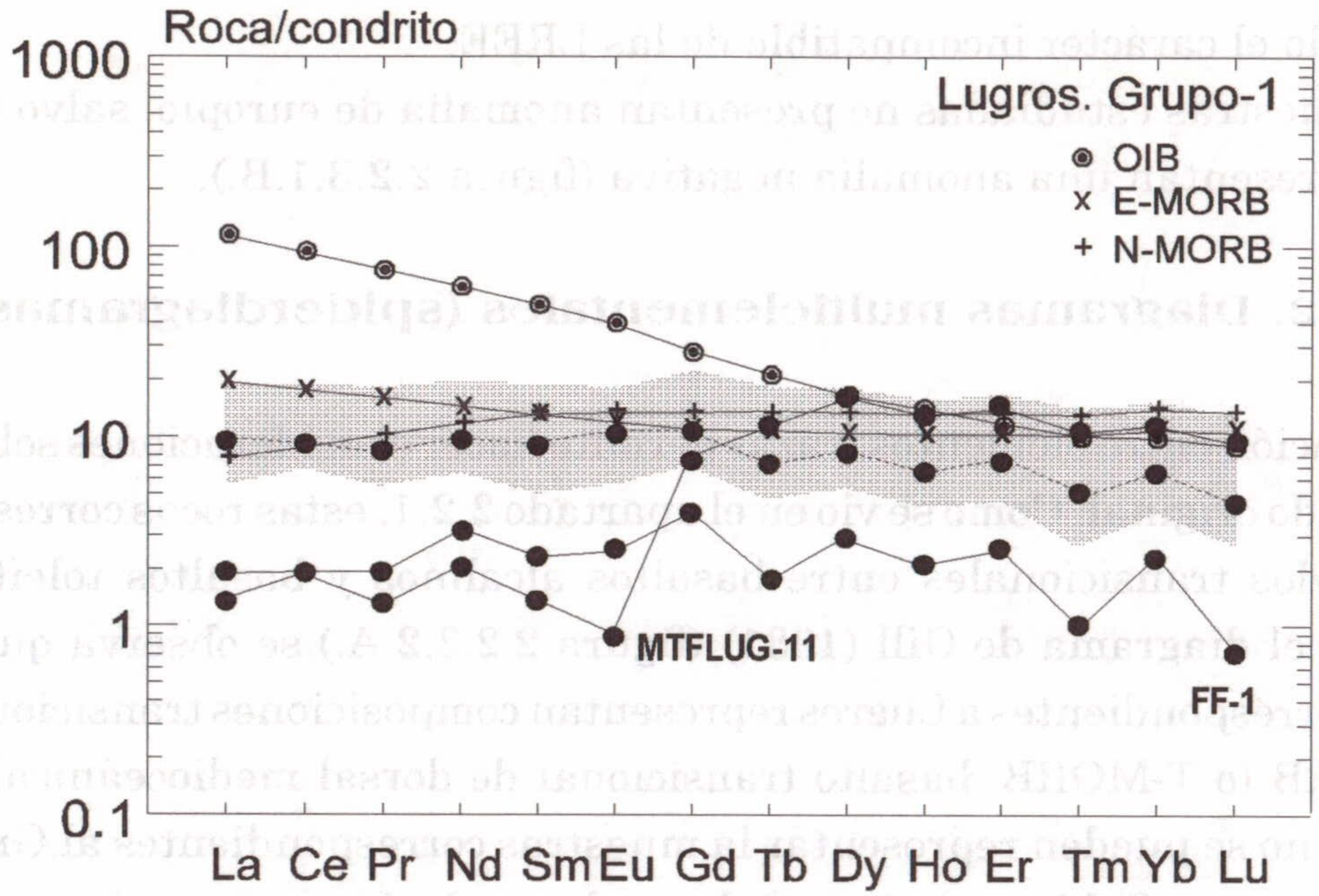


***Figura* 2.2.3.2.B.** *Diagrama de REE normalizadas a los valores de condritos de Nakamura (1974) para las muestras de Lugros correspondientes al Grupo-1. El sombreado indica el rango de variación. Se han representados algunas muestras que ilustran los patrones presentes (círculos negros). Presentan patrones planos tipo T-MORB (E-MORB). Se han representado también las composiciones E-MORB, N-MORB y OIB de Sun y McDonough (1989) para comparación.*

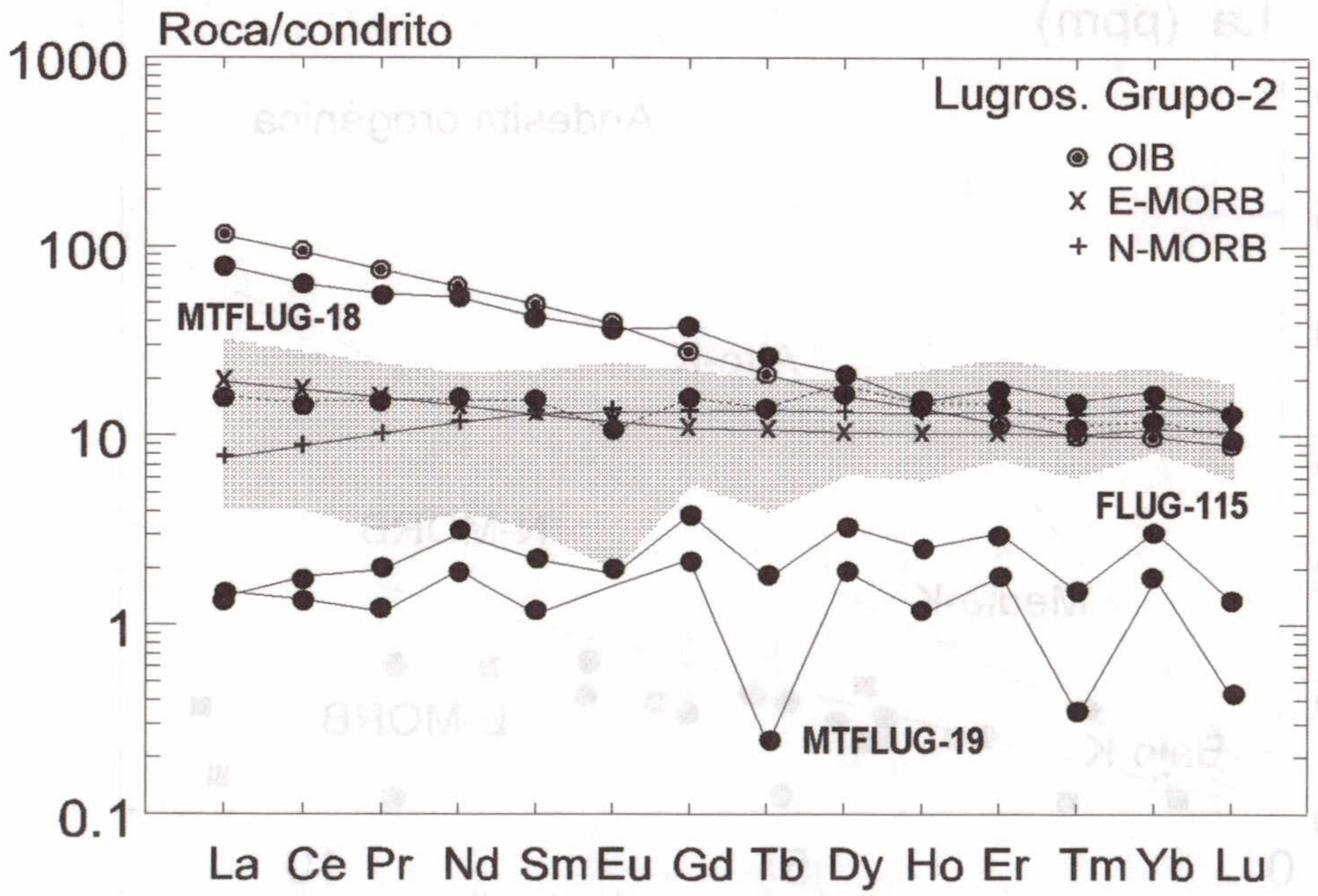


***Figura* 2.2.3.2.C.** *Diagrama de REE normalizadas a los valores de condritos de Nakamura (1974) para las muestras de Lugros correspondientes al Grupo-2. Presentan patrones planos tipo T-MORB (E-MORB). Se han representado también las composiciones E-MORB, N-MORB y OIB de Sun y McDonough (1989) para comparación. Las muestras más empobrecidas corresponden a las muestras FLUG-115 y MTFLUG-19, posibles cumulados olivínicos. La muestra enriquecida corresponde a MTFLUG-18.*

Normalizando los contenidos en REE a los valores de condritos de Nakamura (1974) se obtienen patrones planos tipo E-MORB para las rocas del Grupo-1 de Lugros con un valor medio entorno a 10 condritos (figura 2.2.3.2.B.). En la figura 2.2.3.2.B. se han representado dos muestras que se diferencian del resto por estar muy empobrecida (FF-1) o empobrecida selectivamente en LREE (MTFLUG-11). Esta última muestra presenta el patrón de REE característico de un granate (mineral que concentra las HREE en eclogitas; Mazzuchelli *et al.*, 1991; Tribuzio, 1992) por lo que es posible que su carácter empobrecido en LREE esté relacionado con un fraccionamiento en condiciones metamórficas en relación con un lixiviado con granate presente en la roca. Esto apunta a que pueden haberse dado procesos de movilización de REE posteriores a la blastesis de los granates lo que implica un proceso de alteración sin- post pico de alta presión.

Las rocas del Grupo-2 de Lugros muestran también un patrón plano en torno a 10 condritos (figura 2.2.3.2.C.) con una mayor variación que las del Grupo-1. Una muestra presenta un patrón enriquecido tipo OIB. Esta es una roca con onfacita, epidota cromífera y cantidades menores de granate, glaucofana-barroisita y paragonita (MTFLUG-18, para composiciones de minerales ver apartado 2.4.). Otras rocas se presentan empobrecidas en torno a valores de 1 condrito con variaciones en los elementos que previsiblemente deben estár causadas por el error analítico para concentraciones tan bajas.

Las rocas de Camarate presentan dos tipos de patrones en función de que correspondan a muestras del Grupo-1 o Grupo-2 (figura 2.2.3.2.D.). Las del Grupo-1 presentan patrones planos tipo E-MORB con concentraciones en torno a 10-20 condritos y un ligero enriquecimiento de las LREE frente a las HREE. El patrón es muy similar a la composición E-MORB representada salvo por un fraccionamiento de las REE más pesadas (Tm, Yb y Lu). Las rocas correspondientes al Grupo-2 presentan un patrón similar al E-MORB pero con enriquecimientos del orden de 100 condritos para las LREE. Las concentraciones de LREE son similares al líquidos OIB de Sun y McDonough (1989) pero no presentan tan marcado el fraccionamiento característico entre LREE y HREE. Los patrones independientes de cada roca (aunque no se han representado) son paralelos a los límites presentados en el gráfico. Llama la atención la concentración de REE de la muestras FCAM-13 que presenta valores totalmente

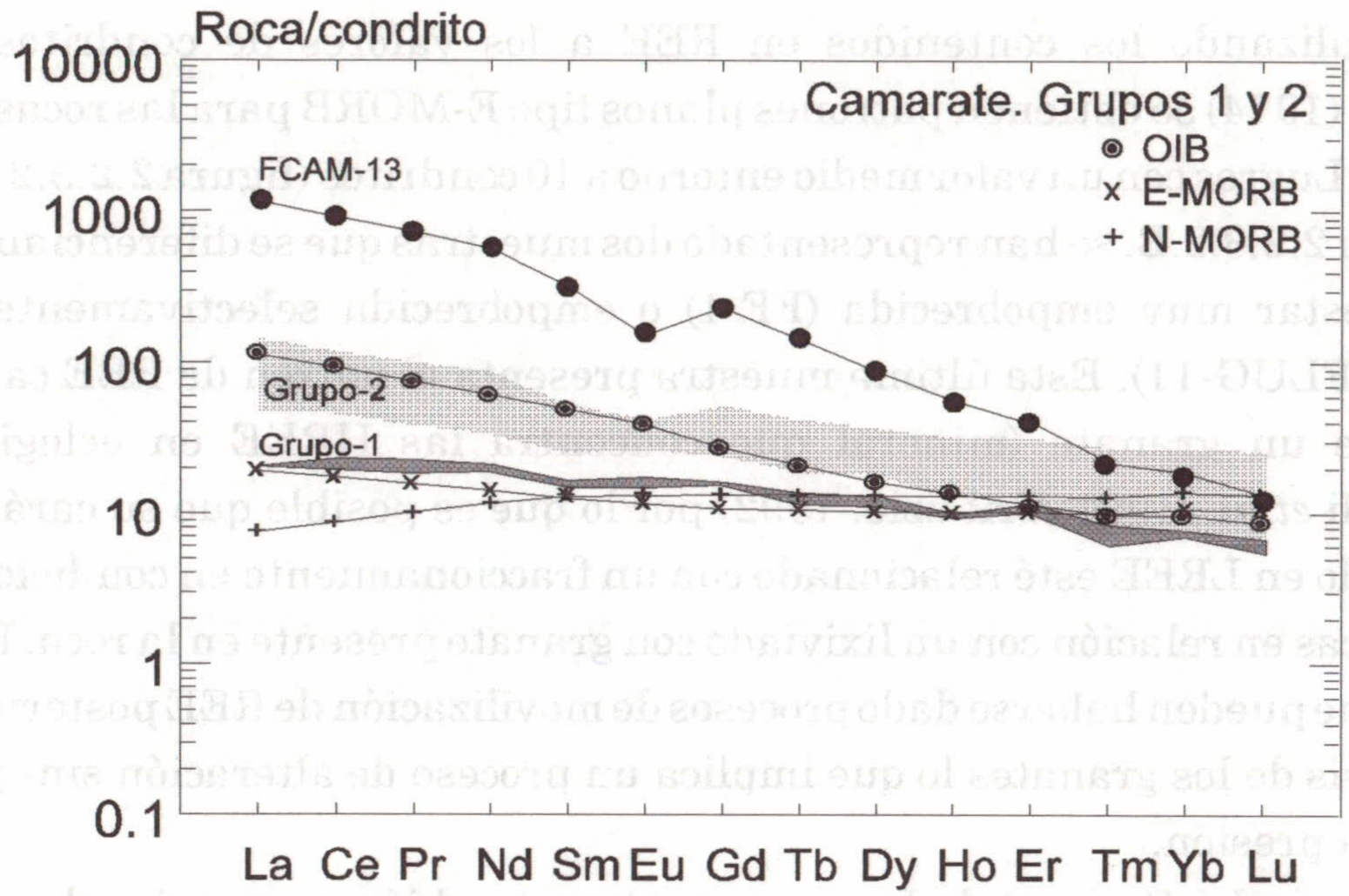


Figura 2.2.3.2.D. *Diagrama de REE normalizadas a los valores de condritos de Nakamura (1974) para las muestras de Camarate correspondientes al Grupo-1 (sombreado oscuro) y al Grupo2 (sombreado claro). Las del Grupo-1 presentan patrones planos tipo T-MORB (E-MORB). Las del Grupo-2 presentan patrones enriquecidos con fuertes fracionamientos de LREE frente a HREE. Se han representado también las composiciones E-MORB, N-MORB y OIB de Sun y McDonough (1989) para comparación.*

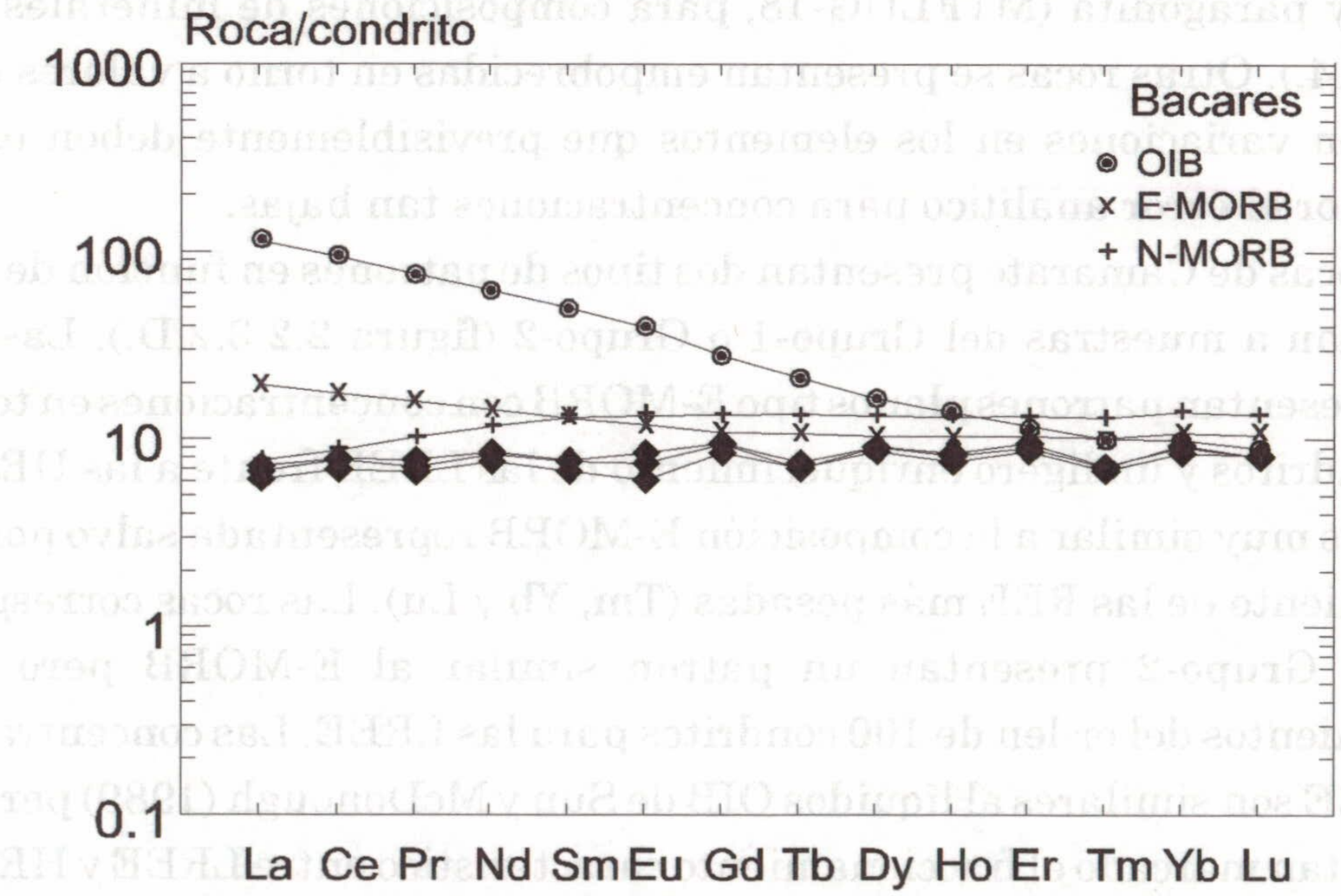


Figura 2.2.3.2.E. *Diagrama de REE normalizadas a los valores de condritos de Nakamura (1974) para las muestras de Bacares. Presentan patrones planos tipo T-MORB (E-MORB) empobrecidos en LREE asimilandose más a un patrón tipo N-MORB. Se han representado también las composiciones E-MORB, N-MORB y OIB de Sun y McDonough (1989) para comparación.*

inusuales en una rocas de composición básica aunque su patrón es más similar al de un basalto alcalino. Esta roca presenta valores de LREE que alcanzan los 1000 condritos, y una anomalía de Eu, así como un fraccionamiento de las HREE más pesadas (Yb y Lu). Dada la composición de elementos mayores de esta roca que corresponde a un basalto-andesítico pobre en FeO y MgO no parece que el contenido en REE sea una característica original de esta roca. Ello unido al alto contenido en Na_2O (7.74 wt %) y a que esta es la muestra que presenta el Mg# más alto, por lo que correspondería a la menos diferenciada, parece indicar que se trata de un enriquecimiento ligado al proceso metamórfico. La presencia de apatito metamórfico en estas rocas (apartado 2.3.) unido al alto contenido en P_2O_5 (0.35-1.15 wt %), así como la composición de éste (apartado 2.4.6.), rico en F, pueden ser características relacionadas con el posible enriquecimiento de REE de estas rocas.

Las REE no fueron analizadas en las rocas de Caldera.

Las rocas de Bacares presentan patrones planos en torno a 10 condritos con un ligero empobrecimiento de LREE lo que les confiere un carácter N-MORB (figura 2.2.3.2.E.).

Estas rocas representan los posibles protolitos ígneos de las eclogitas en estudio y el hecho de que presenten un patrón similar (aunque ligeramente más empobrecido) al de las rocas de Lugros permite suponer que al menos es posible proponer que en Lugros la mayor parte de las rocas representan composiciones tipo N-MORB/E-MORB compatibles con un origen común a los gabros de Bacares. Las transformaciones presentes a modo de coronas (como se describirá en el siguiente apartado) muy similares a las presentes en las rocas del Grupo-1 de Lugros, representan los primeros episodios de la evolución metamórfica de las rocas de Lugros.

2.2.4. Procesos de movilización.

Como se ha descrito anteriormente ciertas características geoquímicas de estas rocas hacen pensar en la presencia de procesos de movilización en relación con la historia posterior al origen ígneo de estas rocas.

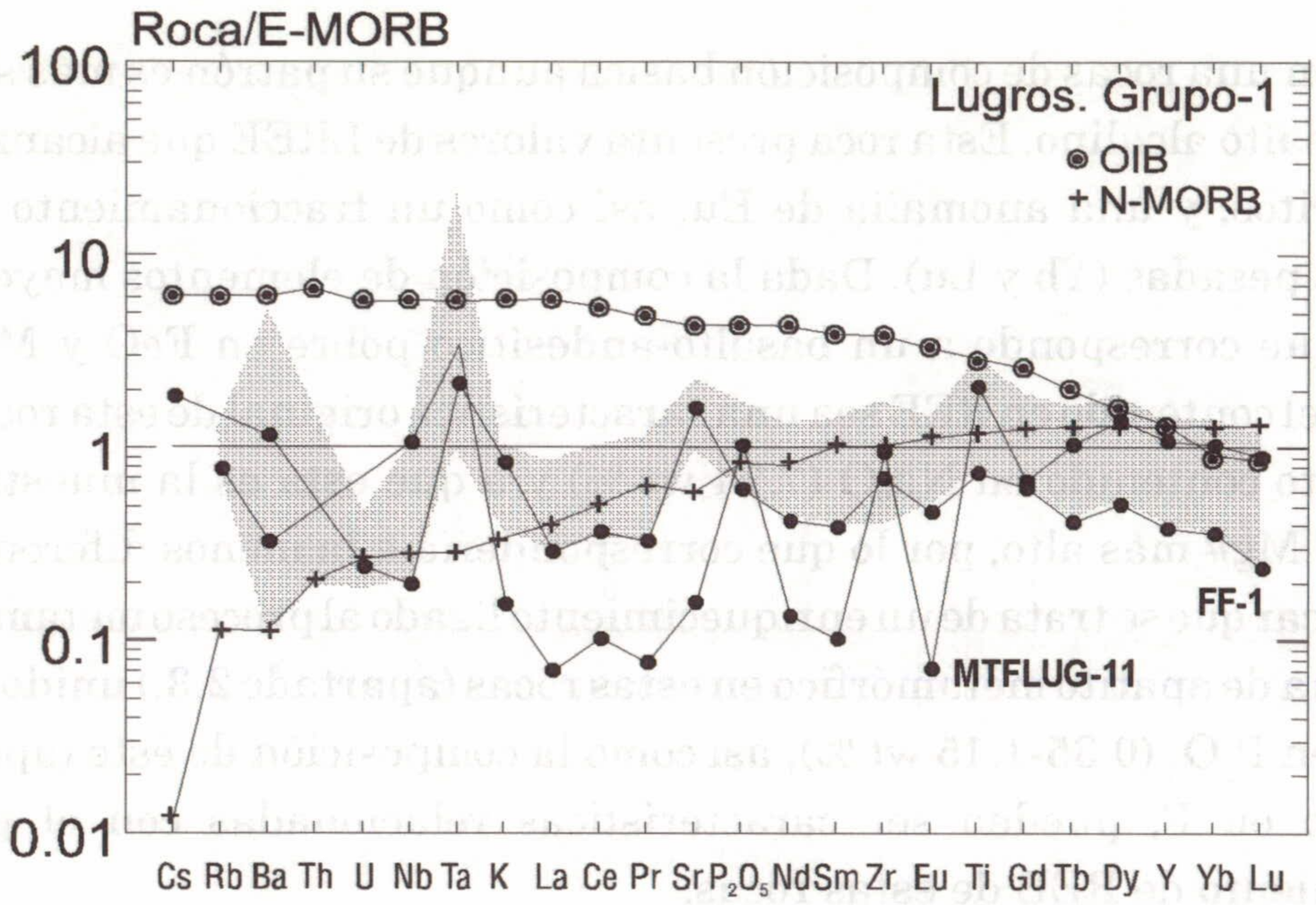


Figura 2.2.4.A. *Diagrama de trazas normalizados a los valores de E-MORB de Sun y McDonough (1989) para las muestras de Lugros correspondientes al Grupo-1. Se observa el enriquecimiento de Sr, Ba y Ti y el empobrecimiento de K y Nb, asi como un ligero empobrecimiento de LREE. Se han representado también las composiciones N-MORB y OIB de Sun y McDonough (1989) para comparación.*

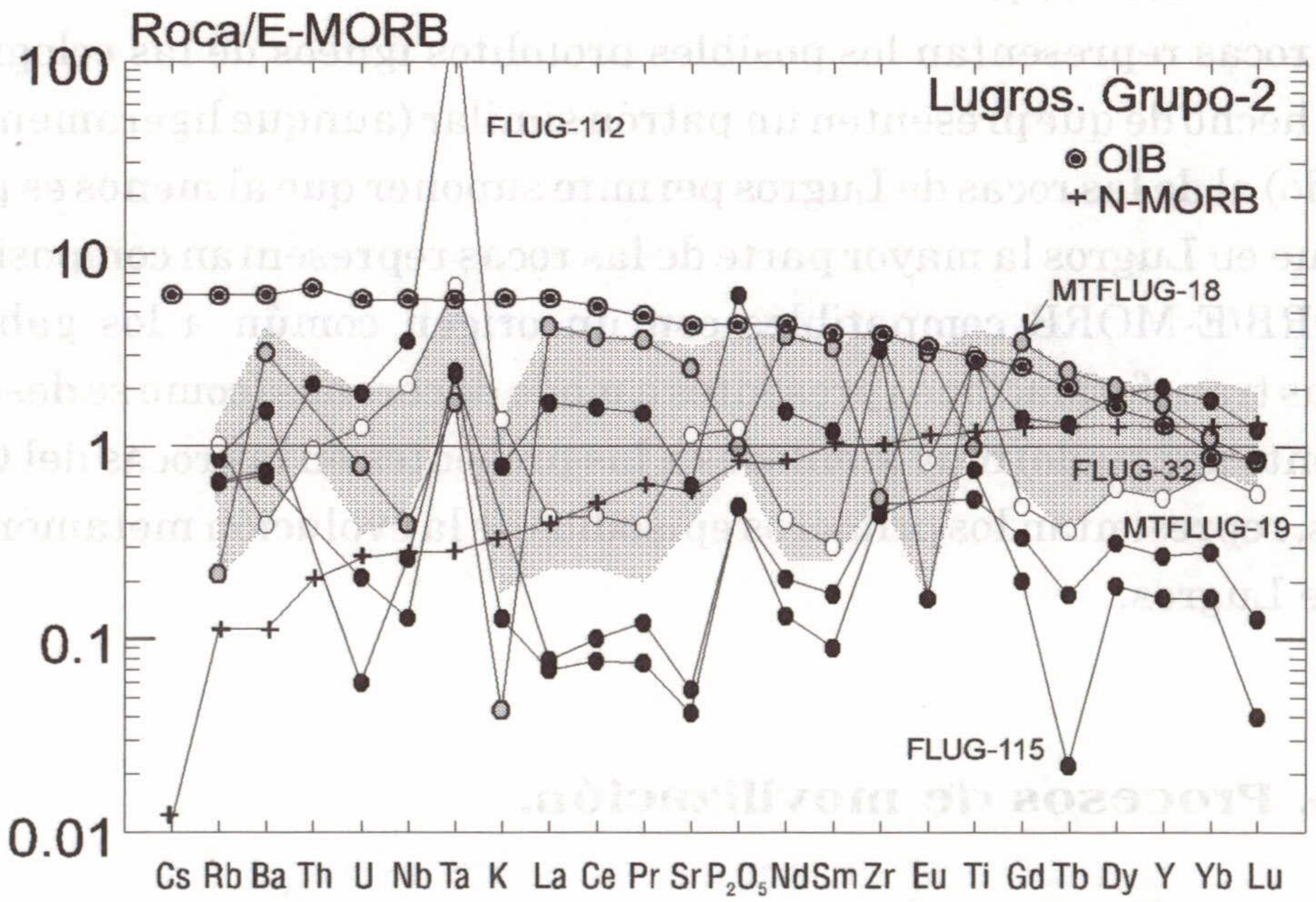


Figura 2.2.4.B. *Diagrama de trazas normalizados a los valores de E-MORB de Sun y McDonough (1989) para las muestras de Lugros correspondientes al Grupo-2. Se observa una dispersión mayor de valores que en las muestras del Grupo-1. Se aprecia el enriquecimiento de Ba y Ti y el empobrecimiento de K, U y Nb. Se han representado también las composiciones N-MORB y OIB de Sun y McDonough (1989) para comparación.*

Para controlar la movilidad de los elementos traza se han elaborado diagramas multielementales normalizados a la composición de E-MORB de Sun y McDonough (1989).

Las rocas procedentes de Lugros correspondientes al Grupo-1 presentan enriquecimientos en Ti, Sr y Ba. En la figura 2.2.4.A. se aprecia un marcado enriquecimiento en Ta que puede estar ligado a una contaminación durante la molienda de las rocas (ver apartado 1.2.2.). Esta anomalía positiva de Ta es característica es el resto de los análisis por lo que no será comenta de aquí en adelante. Estas rocas están también empobrecidas en Nb y K frente a la composición de un E-MORB. El empobrecimiento en Nb, unido al que se observa en las LREE puede ser una característica original de la roca tratándose de una serie intermedia entre N-MORB y E-MORB. En la figura es evidente la movilización de Sr y Ba, proceso muy frecuente en rocas metamórficas (Munhá, 1980; Dickin y Jones, 1983; Dostal y Strong, 1983; Merriman *et al.*, 1986).

Las rocas de Lugros correspondientes al Grupo-2 (figura 2.2.4.B.) presentan mayor dispersión siendo característico un enriquecimiento en P_2O_5, Ti y Zr en algunas muestras (tipo FLUG-32, empobrecida en REE) o un empobrecimiento en los mismos elementos (tipo MTFLUG-18, enriquecida en REE). El bario también se comporta de un modo contrario en estos dos tipos de rocas aumentando en las enriquecidas en REE y disminuyendo en las empobrecidas.

Las muestras MTFLUG-19 y FLUG-115 representan composiciones de tipo ultrabásico que pueden corresponder a segregados cumulíticos de olivino y como tales estarían empobrecidas originalmente.

La muestra FLUG-112 representada en la figura 2.2.4.B. presenta una composición intermedia que es similar a la muestra FLUG-32 salvo en el caso de las LREE en las que está enriquecida de un modo parecido a MTFLUG-18.

Las rocas de Camarate presentan dos comportamientos (figura 2.2.4.C.). Las que corresponden al grupo 1 están enriquecidas en Sr y empobrecidas en K y Nb de un modo similar a las del Grupo-1 de Lugros. Las rocas del Grupo-2 están enriquecidas con respecto a la composición de un E-MORB como se vio en los diagramas normalizados a condritos. No obstante es llamativo el fuerte empobrecimiento en Sr y Ba con respecto al contenido en otros elementos. También presentan empobrecimiento en K y Nb. Presentan enriquecimientos en P_2O_5 y Th. La muestra FCAM-13 está empobrecida también en Nb, K, Sr y

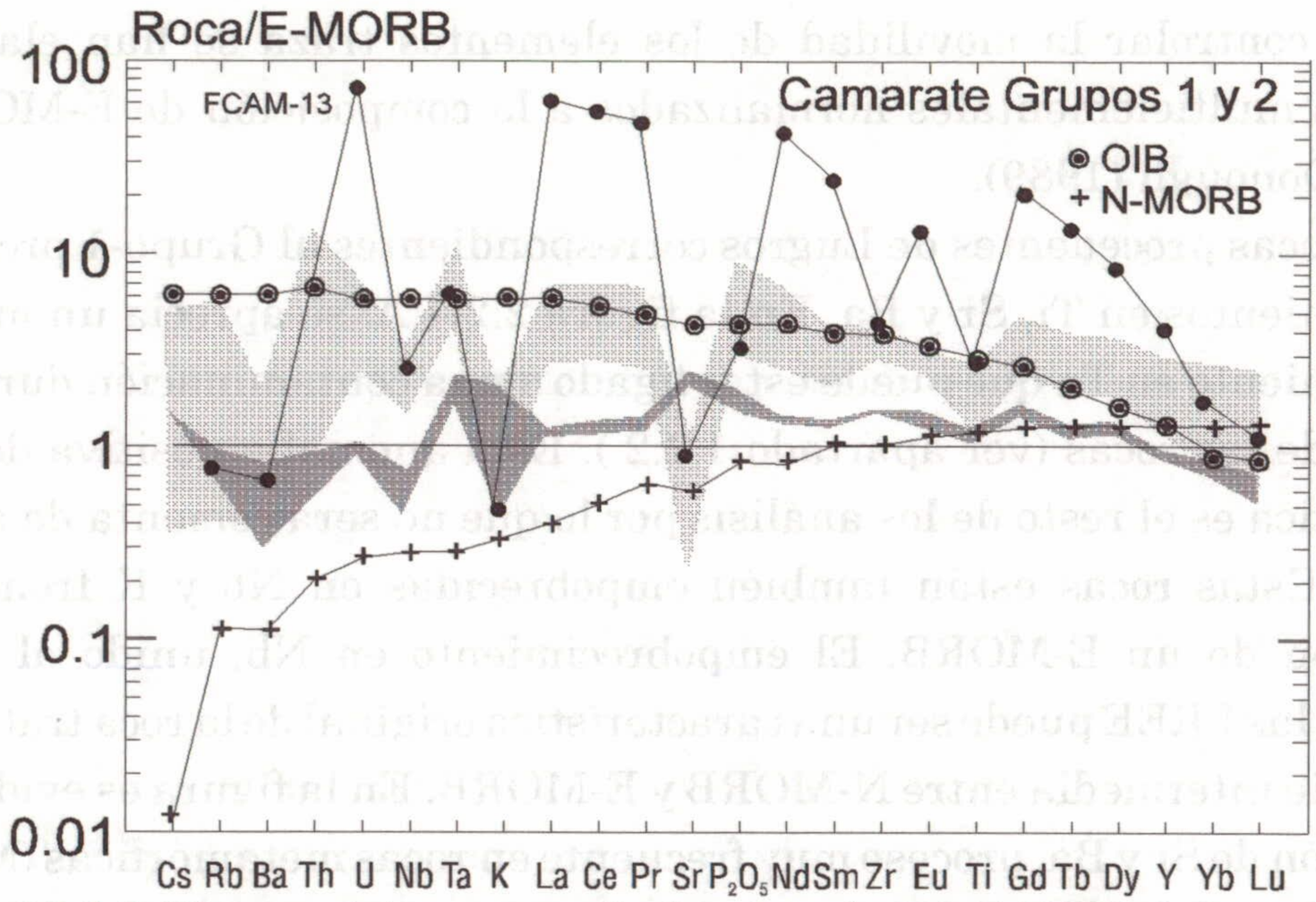


***Figura* 2.2.4.C.** *Diagrama de trazas normalizados a los valores de E-MORB de Sun y McDonough (1989) para las muestras de Camarate correspondientes al Grupo-1(sombreado oscuro) y al Grupo2 (sombreado claro). En las muestras del Grupo-1 se observa el enriquecimiento de Sr y el empobrecimiento de K, Nb y Ba .En las muestras del Grupo-2 se aprecia como presentan un patrón más similar a un OIB pero con mayor enriquecimiento en HREE. La muestra FCAM-13 correspondiente al Grupo-2 está fuertemente enriqucida en REE y U exclusivamente. Se han representado también las composiciones N-MORB y OIB de Sun y McDonough (1989) para comparación.*

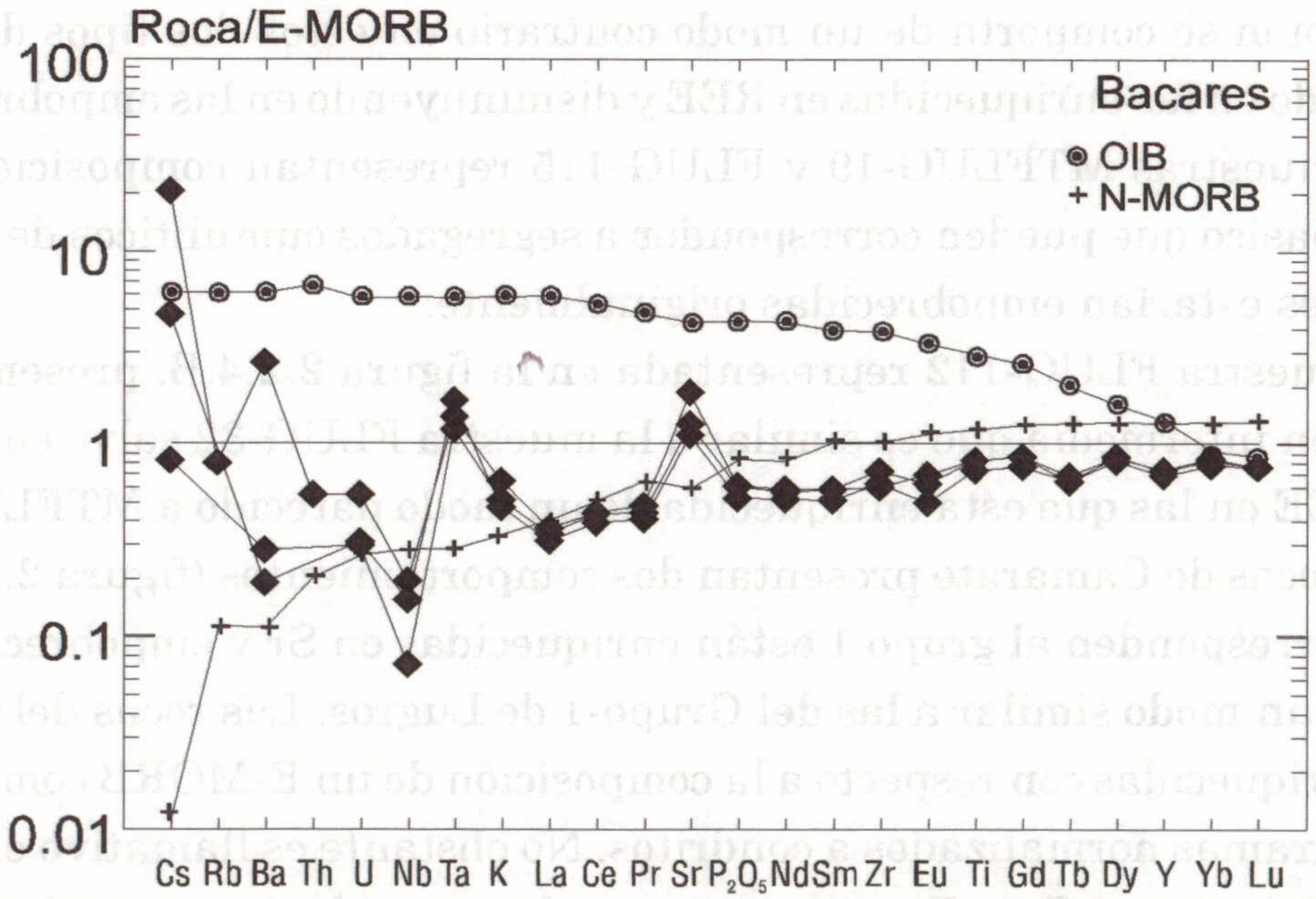


***Figura* 2.2.4.D.** *Diagrama de trazas normalizados a los valores de E-MORB de Sun y McDonough (1989) para las muestras de Bacares. Se observa el enriquecimiento de Sr y Ba y el empobrecimiento de Nb, asi como un ligero empobrecimiento de LREE presentando un patrón muy similar a un N-MORB. Se han representado también las composiciones N-MORB y OIB de Sun y McDonough (1989) para comparación.*

Ba. En este diagrama se observa como el enriquecimiento notable de las REE no es acompañado por el resto de los elementos salvo en el caso del U. Esto apoya una vez más la posibilidad de que este enriquecimiento se deba a un proceso de alteración.

Mineyev (1963) sostiene que en un proceso de movilización de REE mediante fluidos hidrotermales o metasomáticos éstas pueden ser transportadas de forma estable a grandes distancias mediante la formación de complejos fluorados que se estabilizan mediante la presencia de Na^+ como elemento acomplejante. Otros ligandos como Cl^-, CO_3^{2-} y PO_4^{3-} junto con agentes acomplejantes como Al, Be, Fe y Zr estabilizan las REE en el fluido. Cambios en el pH del fluido pueden provocar la precipitación de las REE. Una disminución de Na^+ en el fluido puede provocar la inestabilidad de los complejos fluorados y la precipitación de las REE. Dado que las LREE forman los complejos menos estables, estos elementos precipitan primero, fraccionándose con respecto a las HREE. Mineyev (1963) relaciona la disminución de Na+ en el fluido con la albitización. La presencia de paragonita formando la foliación incipiente de la muestra FCAM-13 puede estar en relación con la precipitación y enriquecimiento de REE de esta muestra unido a la presencia de apatito metamórfico rico en F (apartado 2.4.6.). Para establecer si se trata de un proceso de este tipo se requieren análisis de REE y elementos trazas en los minerales de esta roca lo cual queda fuera de los objetivos de esta tesis y por ello no se avanza en esta problemática.

Las rocas de Bacares (figura 2.2.4.D.) presentan un empobrecimiento generalizado asimilándose al patrón de un N-MORB, aunque significativamente están empobrecidas en Nb y enriquecidas en Sr y Ba de un modo similar a las rocas del Grupo-1 de Lugros por lo que estas características podrían considerarse como previas a la posible alteración metamórfica. El empobrecimiento en Nb podría considerarse como una característica propia del área fuente de los líquidos o del proceso de diferenciación.

2.2.5. Diagramas de discriminación tectónica.

A la luz de los resultados obtenidos no parece pertinente hacer una discriminación del ambiente geodinámico con los datos aquí presentados. No obstante, en el apartado 2.2.1. de clasificación de estas rocas se ha visto como las composiciones corresponderían a unas rocas transicionales entre toleítas continentales y MORB.

Las determinaciones analíticas llevadas a cabo (apartado 1.2.2.) no permiten utilizar con fiablidad elementos de gran utilidad para los diagramas de discriminación como son Th, Ta y Hf. Utilizando los elementos Ti, Zr, Y y Nb considerados como inmóviles, se pueden hacer algunas consideraciones. No obstante las bajas concentraciones de Nb (<10ppm) que presentan muchas muestras analizadas hacen que estos diagramas deban ser tomados con cuidado porque para estos contenidos de Nb se hacen necesarias determinaciones precisas del mismo mediante INAA (análisis por activación neutrónica). El Nb utilizado en todas la graficas es el determinado por fluorescencia dado que el determinado mediante ICP-MS

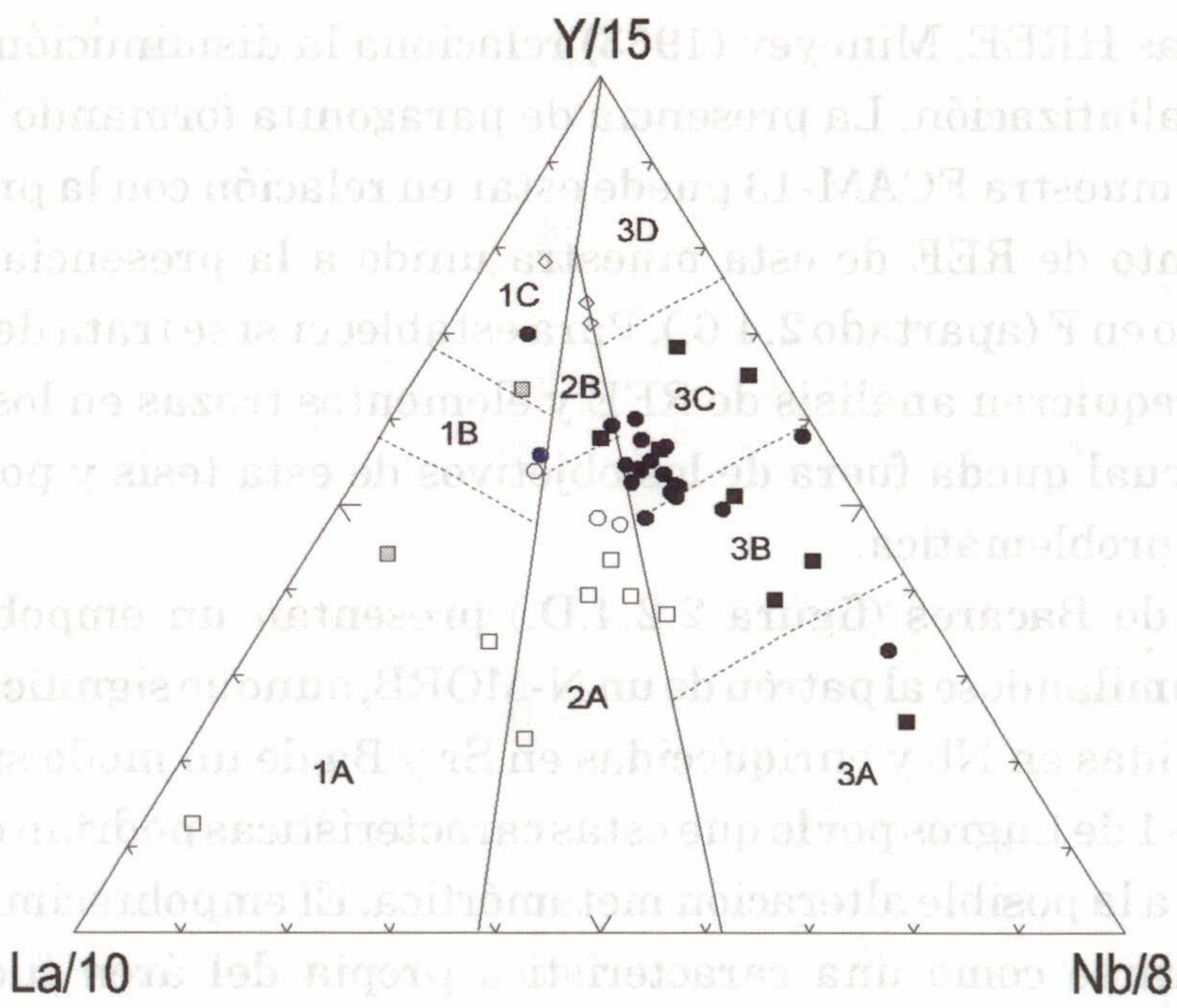


Figura* 2.2.5.*A. *Diagrama de discriminación tectónica de Cabanis y Lecolle (1989). El sector 1 contiene los basaltos de arco volcánico, el sector 2 los basaltos continentales y el sector 3 los basaltos oceánicos. Los sectores estan subdivididos en: 1A, basaltos calcoalcalinos; 1C, toleítas de arco volcánico; 1B area de solapamiento entre 1A y 1C; 2A, basaltos continentales; 2B, basaltos de retroarco; 3A, basaltos alcalinos de rift intracontinental; 3B y 3C, E-MORB (3B enriquecido, 3C debílmente enriquecido); 3D, N-MORB. Las muestras de Camarate cean en el campo de los basaltos continentales, mientras que las de lugros presentan una transición entre basaltos alcalinos de rift-intracontinental y MORB progresivamente empobrecidos hasta llegar a las muestras de Bacares.*

presentó valores inferiores aunque similares. Por lo tanto la posición de las muestras con poco Nb en los disgramas discriminantes no tiene por que ser precisa.

No obstante en las figura 2.2.5.A y 2.2.5.B se muestran dos diagramas de clasificación empleando estos elementos de modo orientativo.

En la figura 2.2.5.A. se ha representado el diagrama de Cabanis y Lecolle (1989). Este diagrama está dividido en tres zonas sectores que diferencian basaltos de arco volcánico, basaltos toleíticos y basaltos oceánicos. Estos sectores están a su vez subdivididos en campos matizando dentro de cada grupo (ver pie de figura). Las muestras de Lugros caen en el campo de los basaltos oceánicos de tipo E-MORB enriquecido y algunas en el de E-MORB empobrecido. No obstante, caen cerca del campo de los basaltos continentales. Las muestras de Camarate caen el el campo de los basaltos continentales. Algunas muestras con composiciones particulares caen en campos dispersos. Tal es el caso de FCAM-13 que aparece en el campo de los basaltos calcoalcalinos debido al fuerte enriquecimiento de esta muestra en REE. Como ya se ha comentado, este enriquecimiento no parece ser una característica original de la roca.

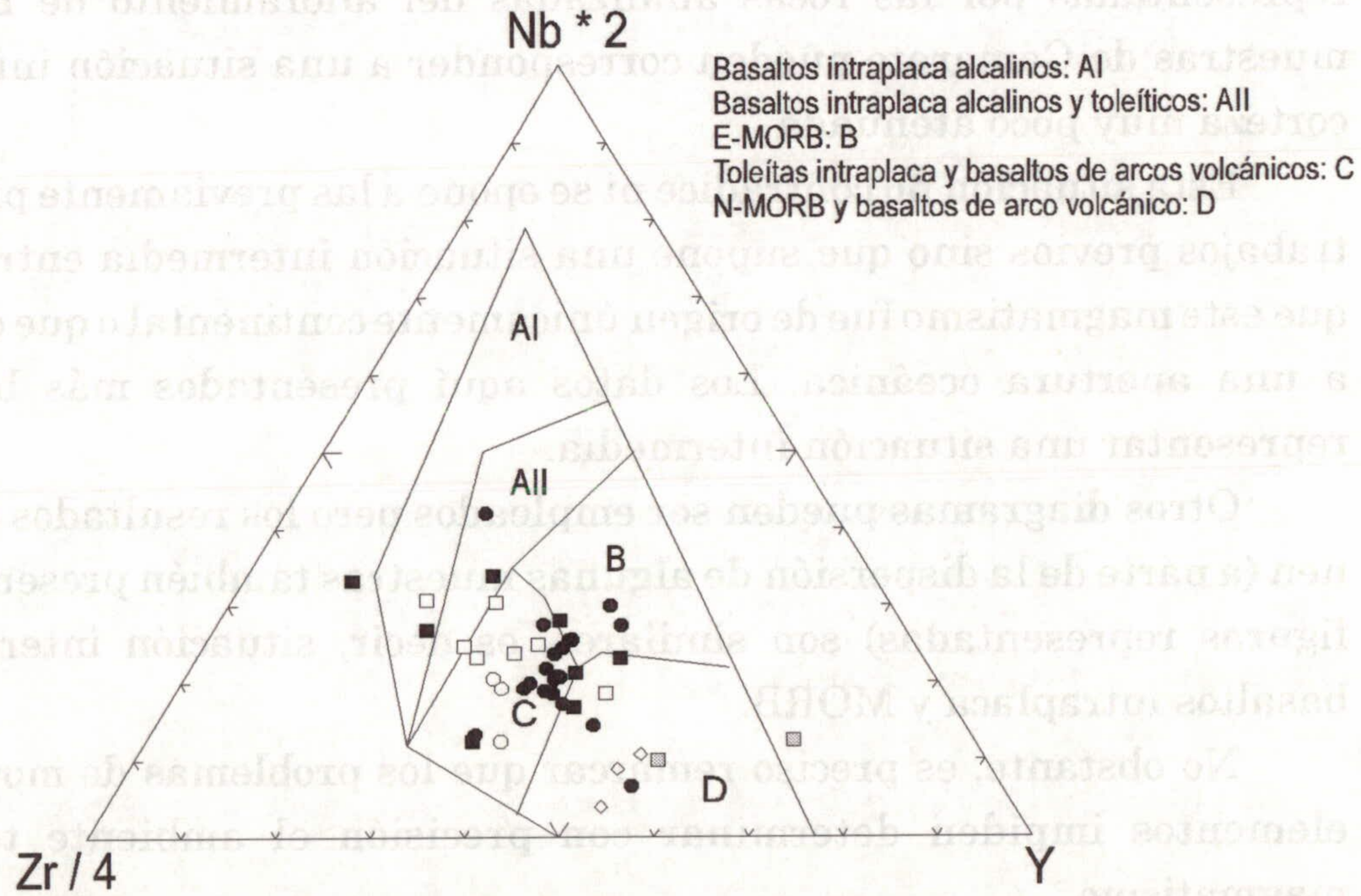


***Figura* 2.2.5.B.** *Diagrama de discriminación tectónica de Meschede (1986). Las muestras representadas caen entre los campos de los E-MORB y las toleitas contrinentales. Las muestras de Lugros presentan una transición entre los basaltos alcalinos intraplaca, los E-MORB y los N-MORB donde también se sitúan las muestras de Bacares.*

Las muestras de Bacares caen en los campos de las toleitas de arco volcánico y en el de basaltos de cuenca de retroarco. Estas muestras presentan contenidos muy bajos de Nb y por lo tanto su posición no es muy fiable pudiendo estar realmente más proximas a la mayor parte de las muestras de Lugros.

En la figura 2.2.5.B. se ha representado el diagrama de Meschede (1986). En este diagrama las muestras caen en el límite entre los E-MORB y las toleítas intraplaca, desplazandose la mayor parte de las muestras hacia el campo de estas últimas. Las muestras de Camarate caen claramente en el de las toleítas intraplaca. Las muestras de Bacares caen en el campo de los N-MORB y basaltos de arco volcánico dado su bajo contenido en Nb.

Si tomamos como fiables los datos representados en estos diagramas (dadas las limitaciones analíticas) se puede proponer un contexto de atenuación progresiva de corteza donde los primeros materiales tendrían una afinidad claramente intraplaca. A medida que progresa la atenuación de la corteza en una situación distensiva, los materiales irían cobrando un caracter más oceánico produciendose líquidos progresivamente más empobrecidos representados por las muestras de Lugros, y las rocas más evolucionadas estarían representadas por las rocas analizadas del afloramiento de Bacares. Las muestras de Camarate pueden corresponder a una situación inicial con una corteza muy poco atenuada.

Esta situación no contradice ni se opone a las previamente propuestas en trabajos previos sino que supone una situación intermedia entre considerar que este magmatismo fue de origen únicamente continental o que correspondió a una apertura oceánica. Los datos aquí presentados más bien parecen representar una situación intermedia.

Otros diagramas pueden ser empleados pero los resultados que se obtienen (a parte de la dispersión de algunas muestras también presente en las dos figuras representadas) son similares, es decir, situación intermedia entre basaltos intraplaca y MORB.

No obstante, es preciso remarcar que los problemas de movilización de elementos impiden determinar con precisión el ambiente tectónico del magmatismo.

2.3. Petrografía.

2.3.1. LUGROS

En ningún caso se han encontrado relictos de minerales ígneos; en la descripción subsiguiente la mención de fases ígneas se refiere a los pseudomorfos de éstas.

2.3.1.a. Grupo-1.

Litotipos de grano grueso.

Son rocas con textura ofítica (Shelley, 1993) de grano medio a grueso con una paragénesis ígnea deducible consistente en olivino + clinopiroxeno + plagioclasa + ilmenita ± anfibol (figura 2.3.1.A., B. y C.).

Dominio del olivino.Dominio A.

El olivino ha sido completamente reemplazado por una corona de granate alrededor de un agregado de anfibol + cuarzo ± onfacita. La corona de granate se ha formado en la interfase entre la plagioclasa y el olivino mientras que el anfíbol y en cantidades menores de onfacita y cuarzo, han recristalizado en el centro de los antiguos cristales de olivino (figura 2.3.1.D.a y b).

El tamaño de los dominios (2 a 15 mm) permite, en muchos casos, reconocerlos a simple vista. Con frecuencia el granate de la corona es idiomórfico o subidiomórfico hacia el olivino y xenomórfico hacia la plagioclasa. En otras ocasiones presenta bordes idiomórficos en ambos sentidos. En el interior del dominio puede aparecer apatito junto con el anfíbol y la onfacita. Las coronas de granate presentan con frecuencia una zona intermedia con abundantes inclusiones de anfíbol y distena (figura 2.3.1.E.).

Dominio de la plagioclasa. Dominio B.

La plagioclasa ígnea ha sido transformada por un agregado de minerales de grano muy fino consistente en zoisita, clinozoisita, onfacita, anfibol,

paragonita, distena, cuarzo, y albita (figura 2.3.1.F.). Esta asociación de minerales se ha formado, como se discute mas adelante, en etapas diferentes y sucesivas de metamorfismo por lo que la cantidad modal de los minerales metamórficos mas antiguos o la aparición de los más recientes depende de la evolución de la muestra. Otras veces la plagioclasa está totalmente reemplazada por granate (figura 2.3.1.G.a y b).

Dominio del clinopiroxeno. Dominio C.

Los clinopiroxenos ígneos han sido sustituidos por anfíbol y/u onfacita, ambos con diferentes texturas, que probablemente corresponden a distintos grados de recristalización metamórfica. El anfíbol se encuentra en algunos casos reemplazando al clinopiroxeno pseudomórficamente, ambos con continuidad óptica y lleno de inclusiones de rutilo (figura 2.3.1.G.a); en otros casos aparece como agregados de cristales con diferente orientación (figura 2.3.1.H.a, b y c). La onfacita se presenta: a) intercrecida en delgadas láminas con el anfíbol, el cual reeemplaza al clinopiroxeno ígneo (figura 2.3.1.I.a y b); b) reemplazado al clinopiroxeno ígneo con continuidad óptica de manera semejante al anfíbol, presentando también numerosas inclusiones de rutilo; c) como agregados de cristales de onfacita con textura granoblástica que pueden crecer sobre el antiguo cristal de clinopiroxeno ígneo o extenderse más allá (figura 2.3.1.J.a y b) y, por último, d) como cristales con la misma orientación óptica separados por anfibol asimismo con continuidad óptica.

Con frecuencia, el clinopiroxeno ígneo, presenta una zona interior rica en inclusiones de rutilo y cuarzo y una zona externa libre de inclusiones. La disposición de la zona rica en inclusiones sugiere que han crecido distribuidas según la forma del cristal ígneo original (que debió ser rico en Ti), al cual recuerda en morfología. La zona externa se extiende hacia la plagioclasa ígnea, a partir del cristal de clinopiroxeno y corresponde al contacto entre ambos. Esto se observa con onfacita o bien con anfíbol que pseudomorfizan al clinopiroxeno ígneo (figura 2.3.1.K.).

La onfacita puede aparecer desestabilizada por una simplectita de anfíbol verde azul + albita que se desarrolla alrededor del cristal (figura 2.3.1.L.a. y b.). Esta simplectita en ningún caso se compone de diópsido y plagioclasa.

Otras texturas.

El mineral accesorio mas frecuente es el rutilo. Este aparece como transformación de cristales de anfibol ígneo rico en titanio, como se puede deducir de la disposición de los pequeños cristales de rutilo formando un enrejado ocn fómas alargadas que recuerdan las lineas de exfoliación del anfíbol (figura 2.3.1.M.a y b). El tamaño de estos agregados es lo suficientemente grande como para ser visibles en la muestra de mano. Esto podría implicar la presencia de fases hidratadas de origen ígneo tardimagmáticas en los protolitos ígneos. Este reemplazamiento ha sido observado en otros afloramientos (Bacares, aparatdo 2.3.4.) donde en metagabros que preservan la mineralogía ígnea los clinopiroxenos estan parcialmente reemplazados por un anfíbol marron intenso que exsuelve láminas de ilmenita al desestabilizarse.

En función de los diferentes dominios explicados se pueden hacer consideraciones sobre algunas características ígneas del protolito:

Presentan diferentes proporciones modales de olivino. La relación clinopiroxeno : plagioclasa es muy variable, aunque como norma general es más abundante la plagioclasa. El tamaño de grano es también variable. Los piroxenos y las plagioclasas, en ocasiones, pueden llegar a cerca del centímetro para algunos cristales, con dimensiones mínimas alrededor de 1 mm (figura 2.3.1.B.). Estas variaciones de tamaño de grano se observan, en algunos de los cuerpos estudiados, a modo de bandeado de origen posiblemente ígneo («layering»). De hecho, algunas de las litologías más ricas en clinopiroxeno, podrían estar relacionados con este bandeado pero la calidad del afloramiento no permite confirmar esta posibilidad. La cantidad de olivino es también variable y su tamaño no llega a superar los 0.5 cm. Es apreciable en el afloramiento, a pesar de la complejidad tectónica del mismo, que el tamaño de grano aumenta hacia el interior del cuerpo. En la parte sur de Lugros-1, se encuentran gabros de grano muy grueso que podrían representar facies pegmatíticas (figura 2.3.1.C.).

Figura 2.3.1.A. *Muestra de mano de metagabro mostrando textura ofítica. Las siglas de minerales entre paréntesis se refieren a antiguas fases ígneas reemplazadas (abreviaturas según Kretz, 1983).*

Figura 2.3.1.B. *Muestra de mano con textura ofítica. Los granos de plagioclasa son alargados. La escala es una moneda de 100 Pts.*

Figura 2.3.1.C. *Muestra de mano con textura ofítica de grano grueso. La escala es en cm.*

Figura 2.3.1.D.a *Detalle de Dominio A (ver texto). El dominio está rodeado por una corona de granate que encierra un área formada básicamente por anfíbol y onfacita.*

Figura 2.3.1.D.b *La misma imagen que la figura 2.3.1.D.a con nicoles crizados.*

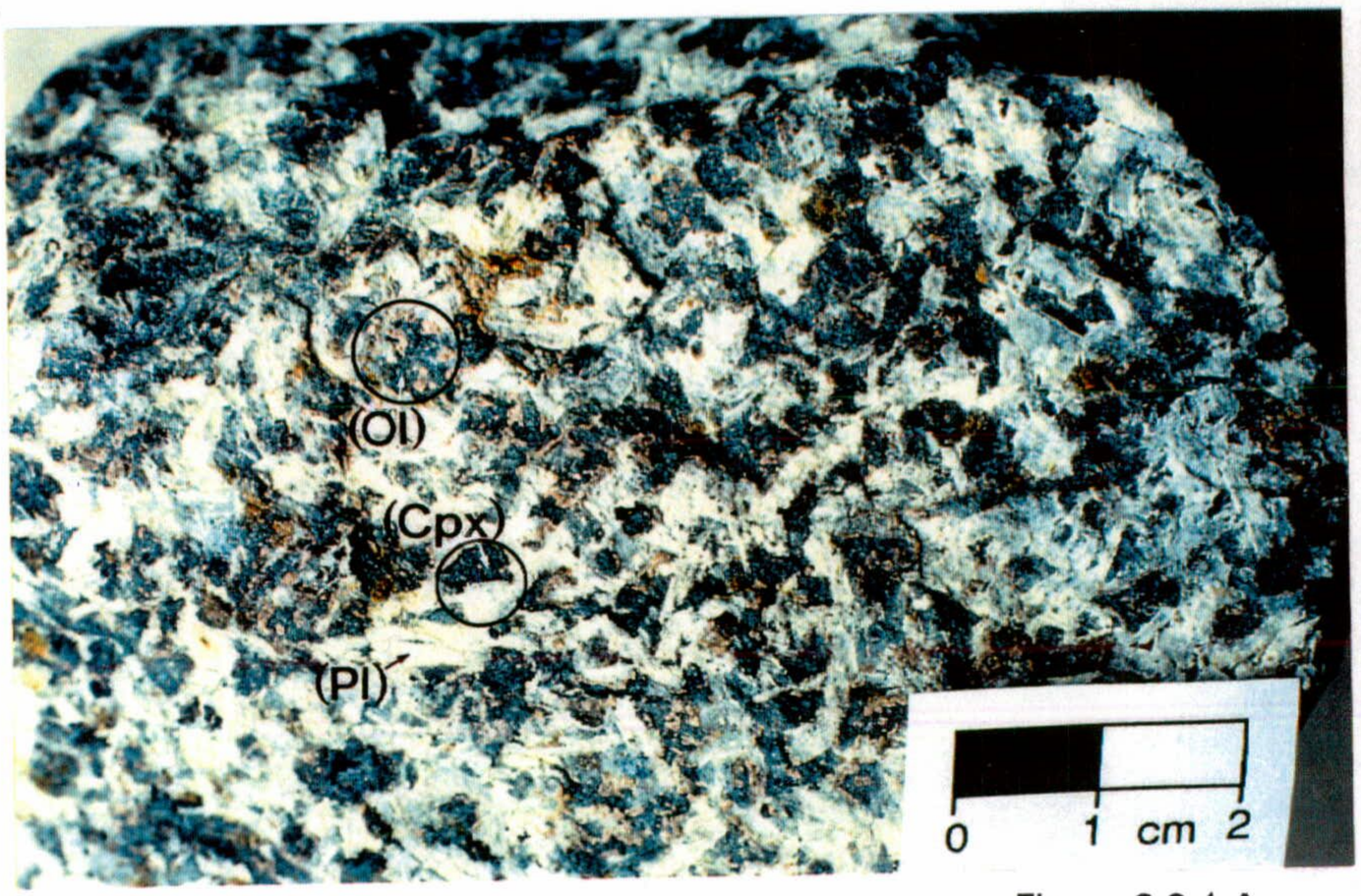


Figura 2.3.1.A.



Figura 2.3.1.B.

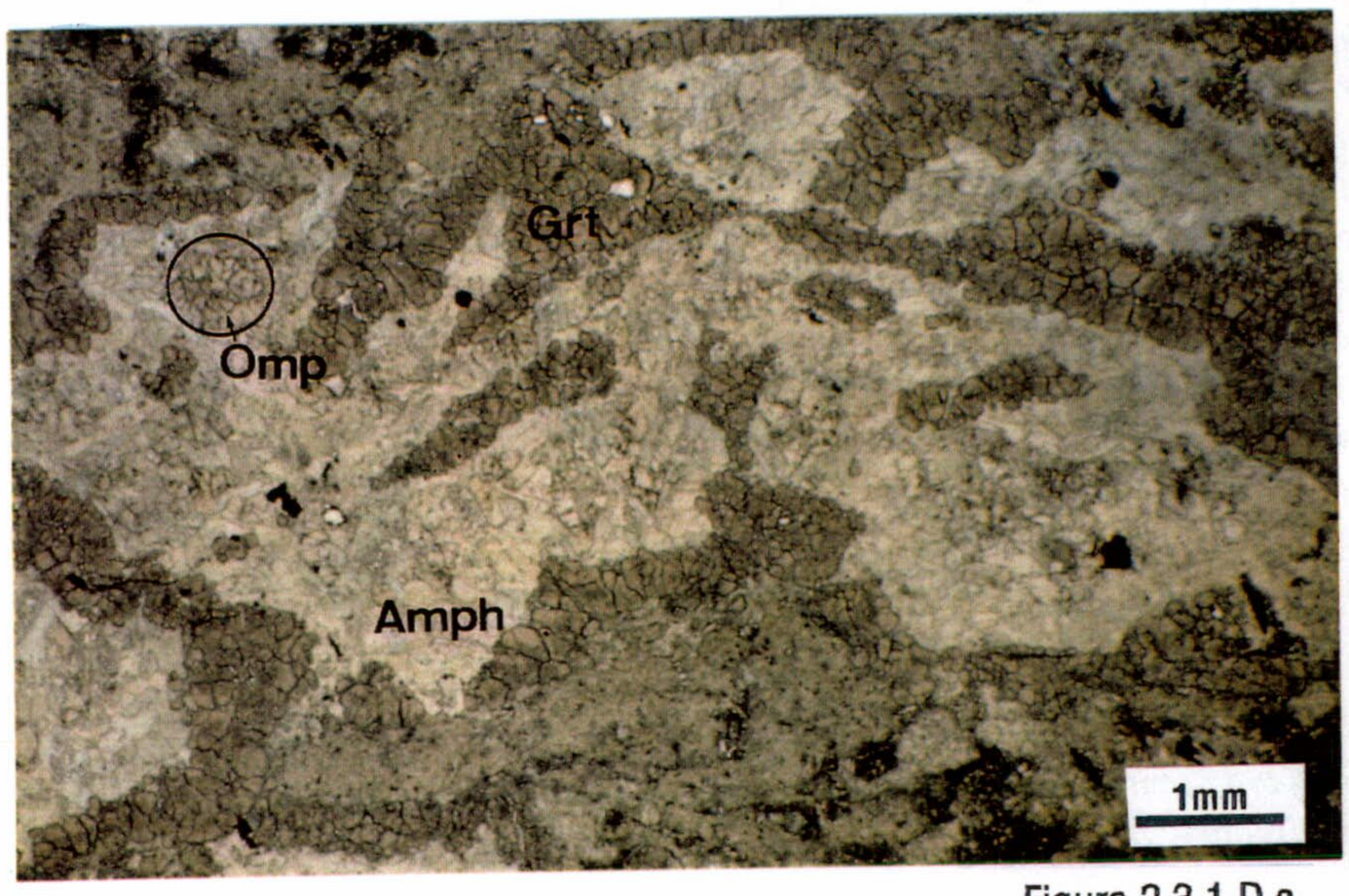


Figura 2.3.1.D.a

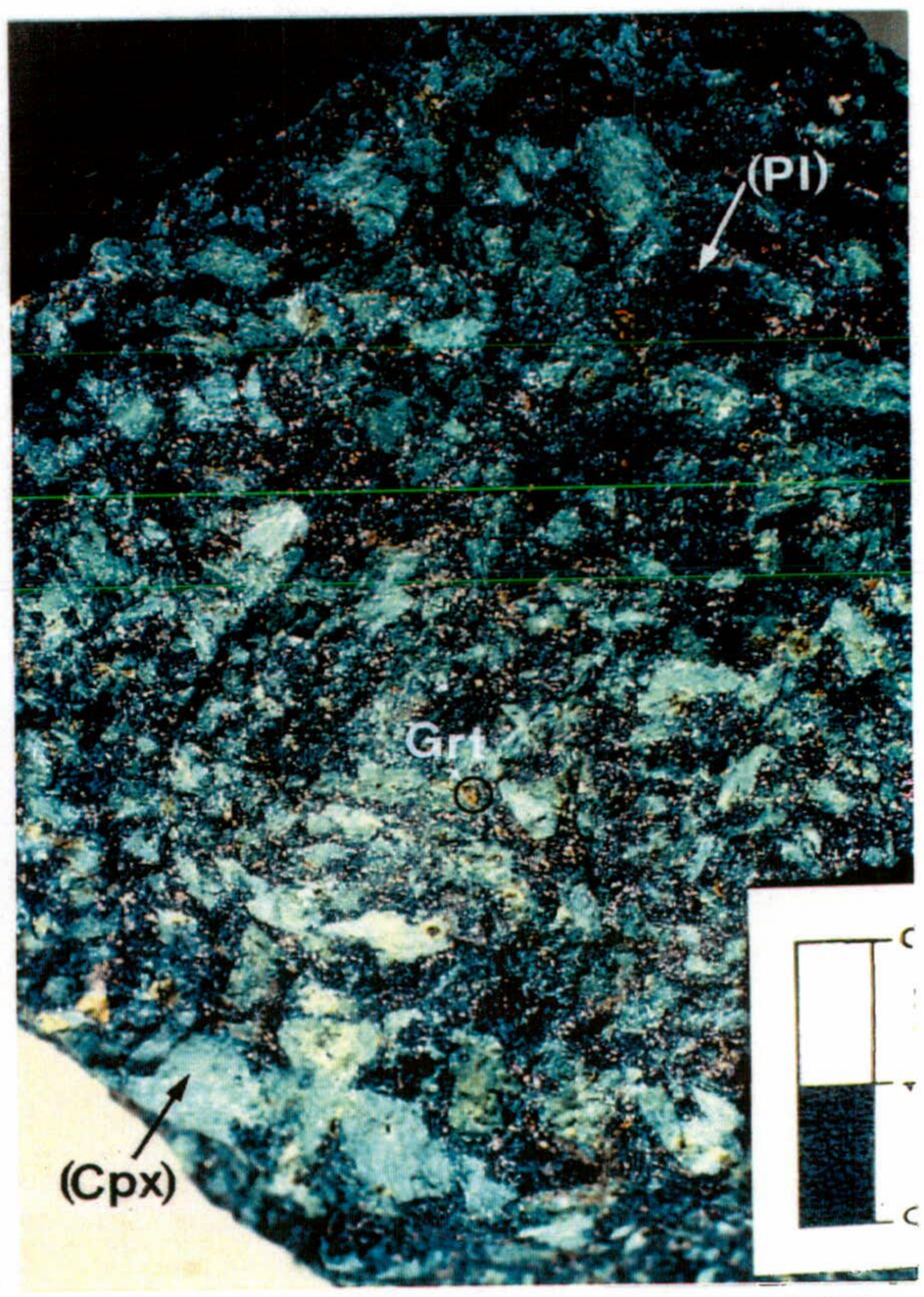


Figura 2.3.1.C.

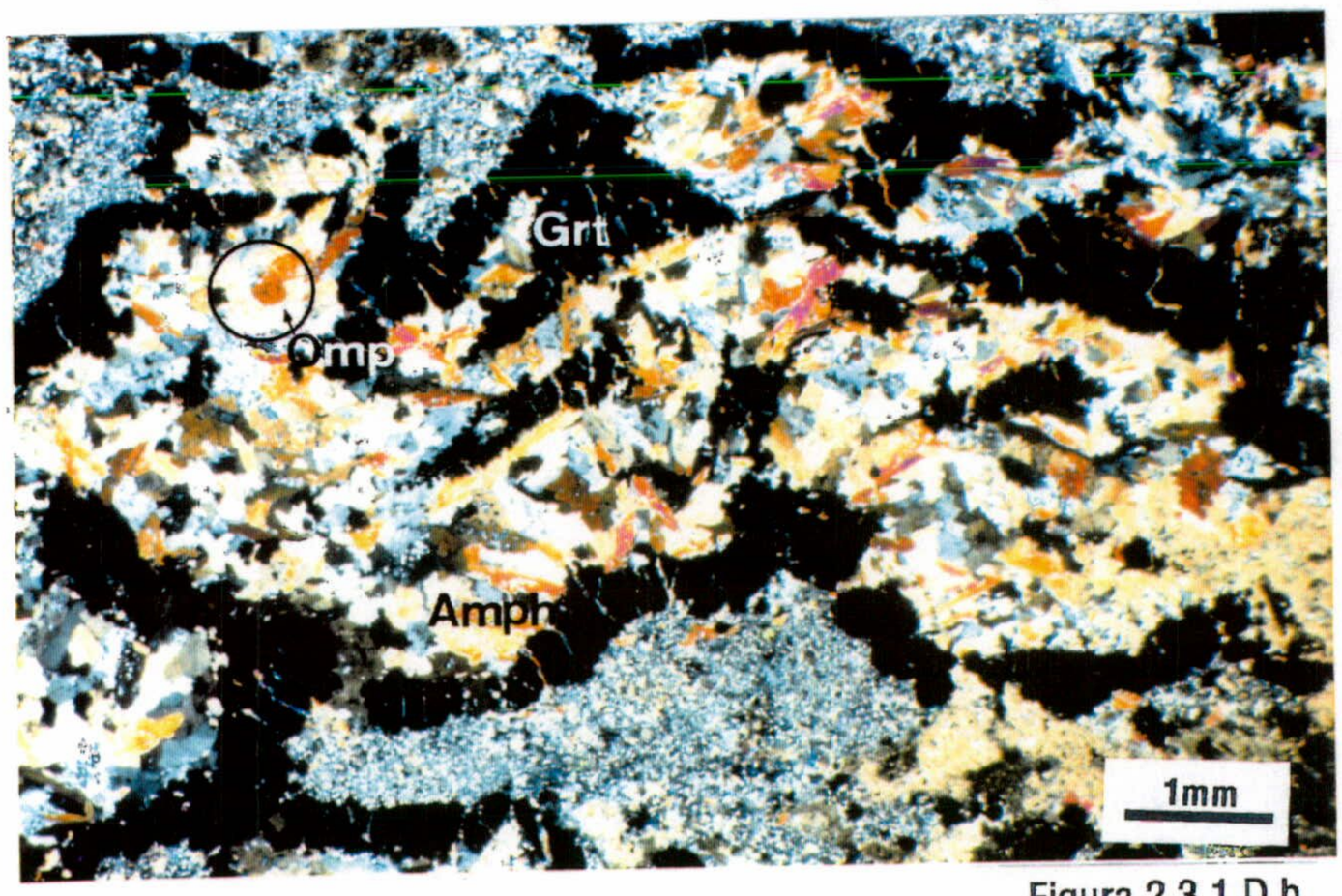


Figura 2.3.1.D.b

***Figura* 2.3.1.E**. *Imagen de BSE (electrones retrodifundidos) de un borde de granate (correspondiente al recuadro inferior derecho) en una corona correspondiente a un dominio A. El granate presenta un borde libre de inclusiones y una interfase claramente visible que lo separa del núcleo, donde aumenta el contenido en Grs en el granate (color blanco) y son abundantes las inclusiones de anfibol sodocálcico y distena (muestra FLUG-14)*

***Figura* 2.3.1.F.** *Imagen de BSE en un dominio B. Los cristales de pequeño tamaño son de onfacita, cuarzo y epidota. También se puede observar abundantes inclusiones en la parte interna de los cristales de granate (muestra FLUG-17).*

***Figura* 2.3.1.G.a** *Detalle de textura ofítica en la que el granate ha reemplazado parcialmente a la plagioclasa ígnea mientras que el clinopiroxeno ígneo ha sido reemplazado por monocristales de onfacita con abundantes inclusiones de rutilo. Se puede observar como algunos granates son reemplazados en sus bordes por anfibol verde-azul tardío (muestra MTFLUG-11).*

***Figura* 2.3.1.G.b** *La misma imagen que la figura 2.3.1.G.a con nícoles cruzados.*

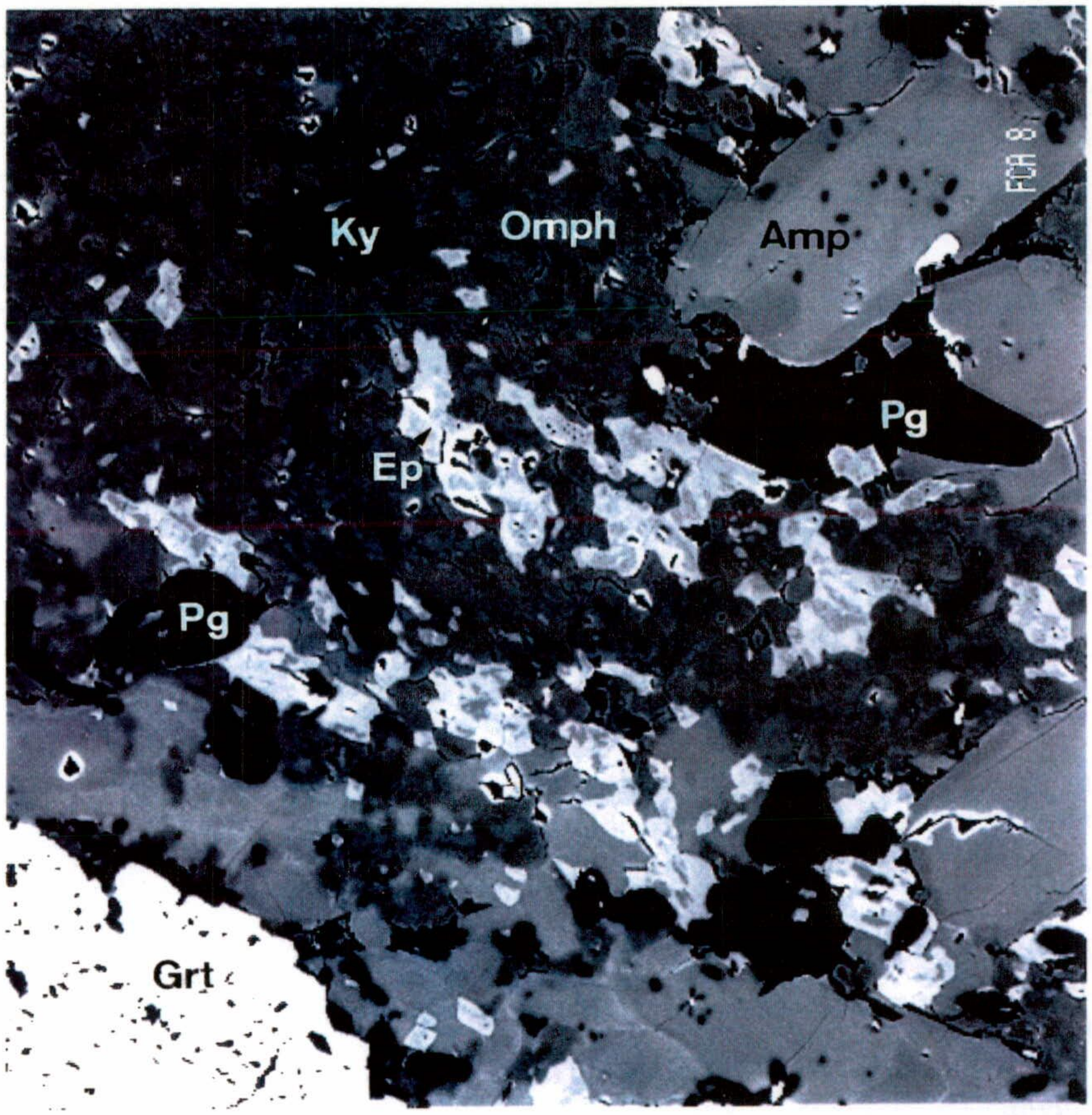


Figura 2.3.1.F.

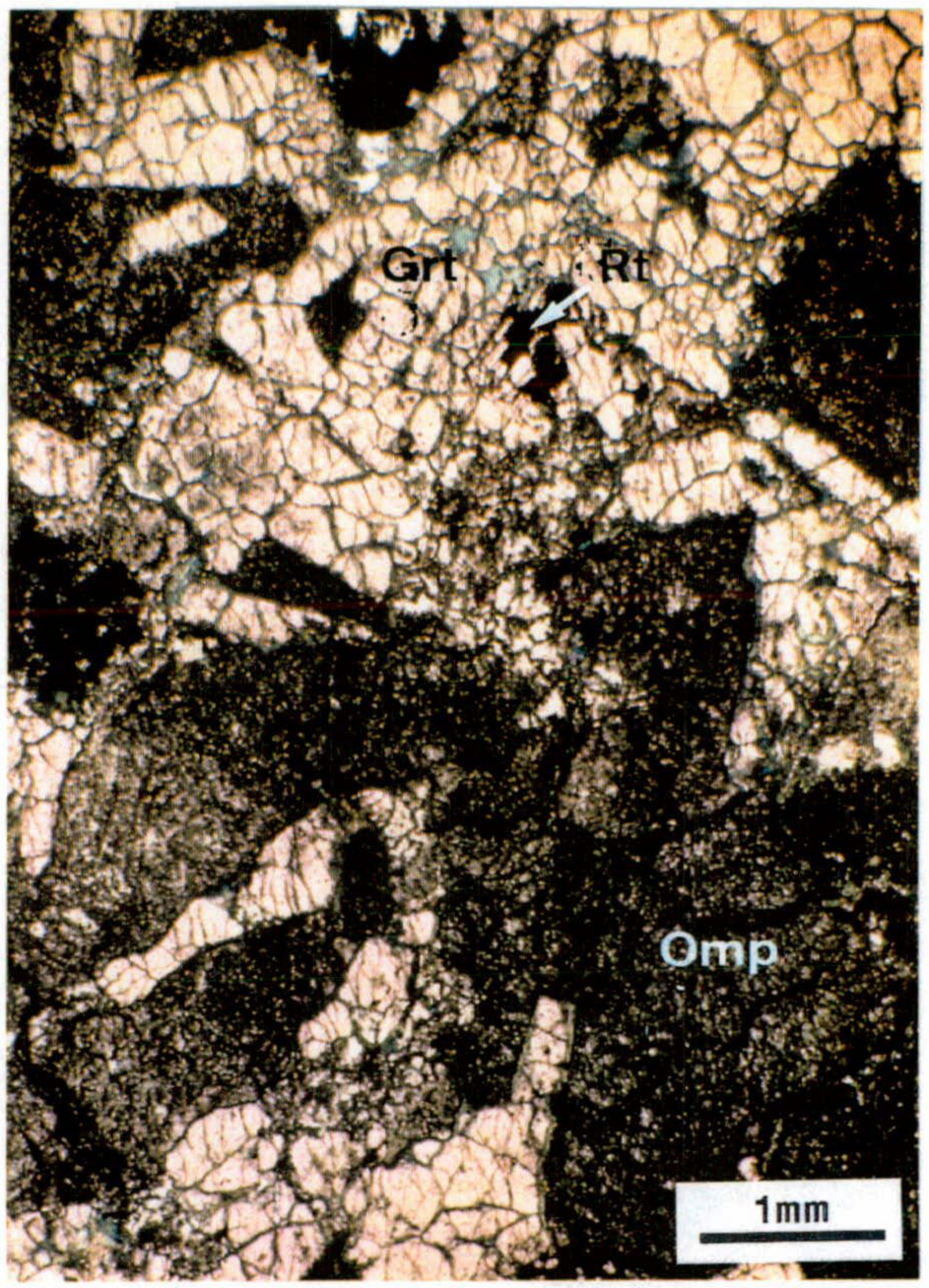


Figura 2.3.1.G.a

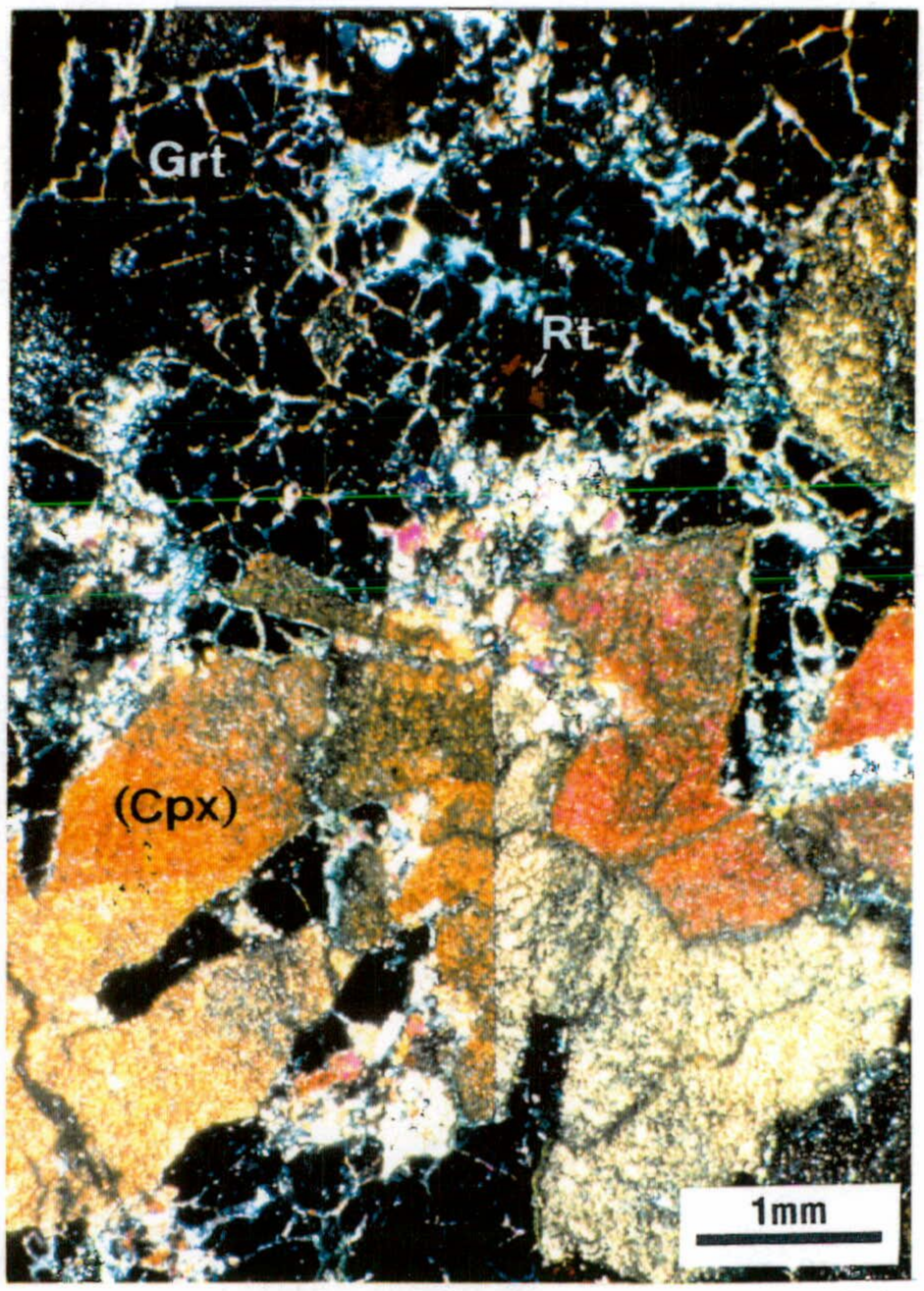


Figura 2.3.1.G.b

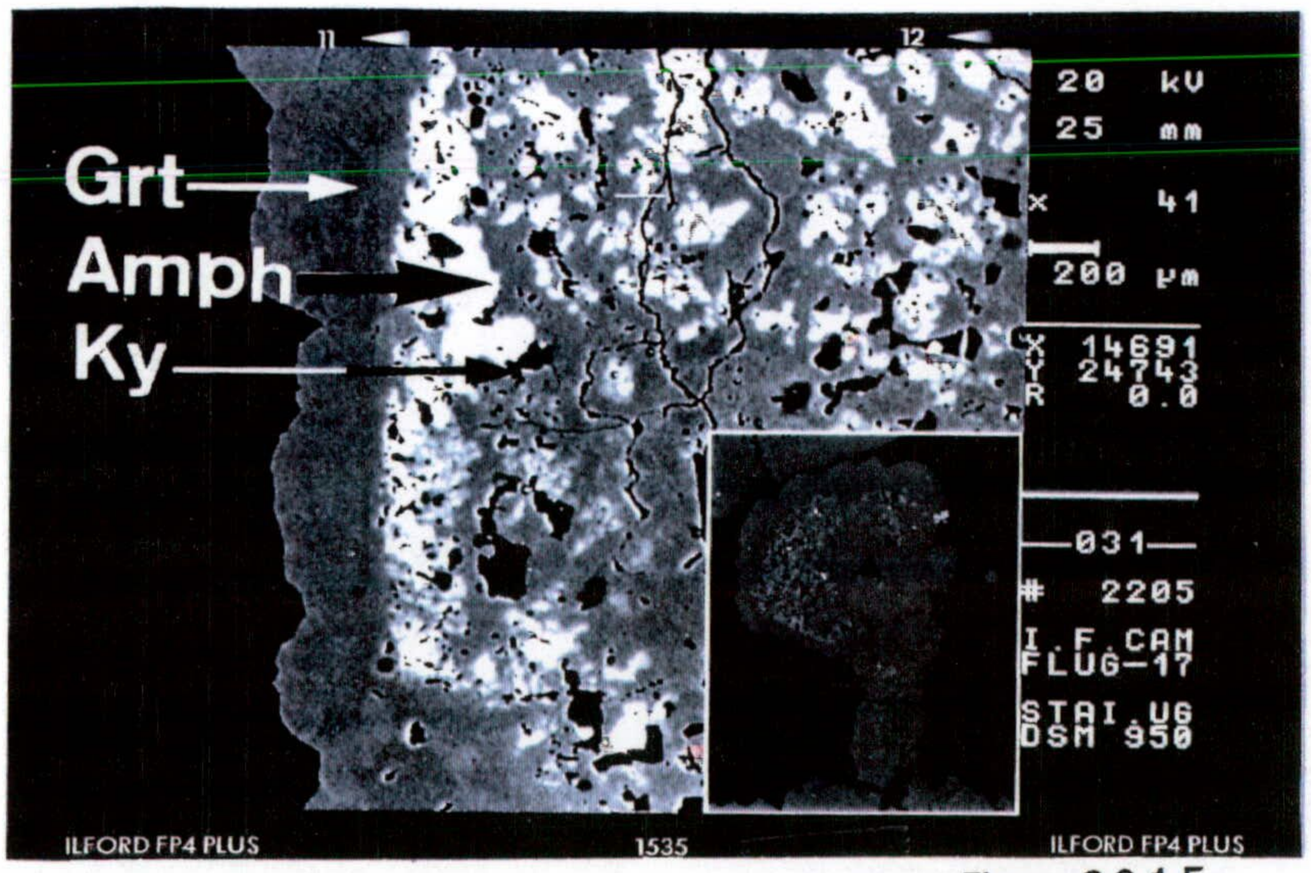


Figura 2.3.1.E.

Figura 2.3.1.H.a *Cristal de clinopiroxeno ígneo reemplazado por un agregado policristalino de onfacita (muestra FLUG-62).*

Figura 2.3.1.H.b *Cristal de clinopiroxeno ígneo reemplazado por un agregado policristalino de onfacita. En el dominio de la plagioclasa o dominio B ha crecido granate, paragonita y epidota (muestra FLUG-59).*

Figura 2.3.1.H.c *La misma imagen que la figura 2.3.1.H.b con luz polarizada. Se puede observar como los cristales de onfacita tienen diferente orientación.*

Figura 2.3.1.I.a *Cristal de clinopiroxeno ígneo reemplazado por anfibol y a partir de este onfacita (muestra FLUG-62).*

Figura 2.3.1.I.b *La misma imagen que la figura 2.3.1.I.a con nicoles cruzados. Se puede observar como la onfacita crece con la misma orientación o como cristales más pequeños con diferentes orientaciones sugiriendo reemplazamiento topotáctico y nucleación independiente, respectivamente.*

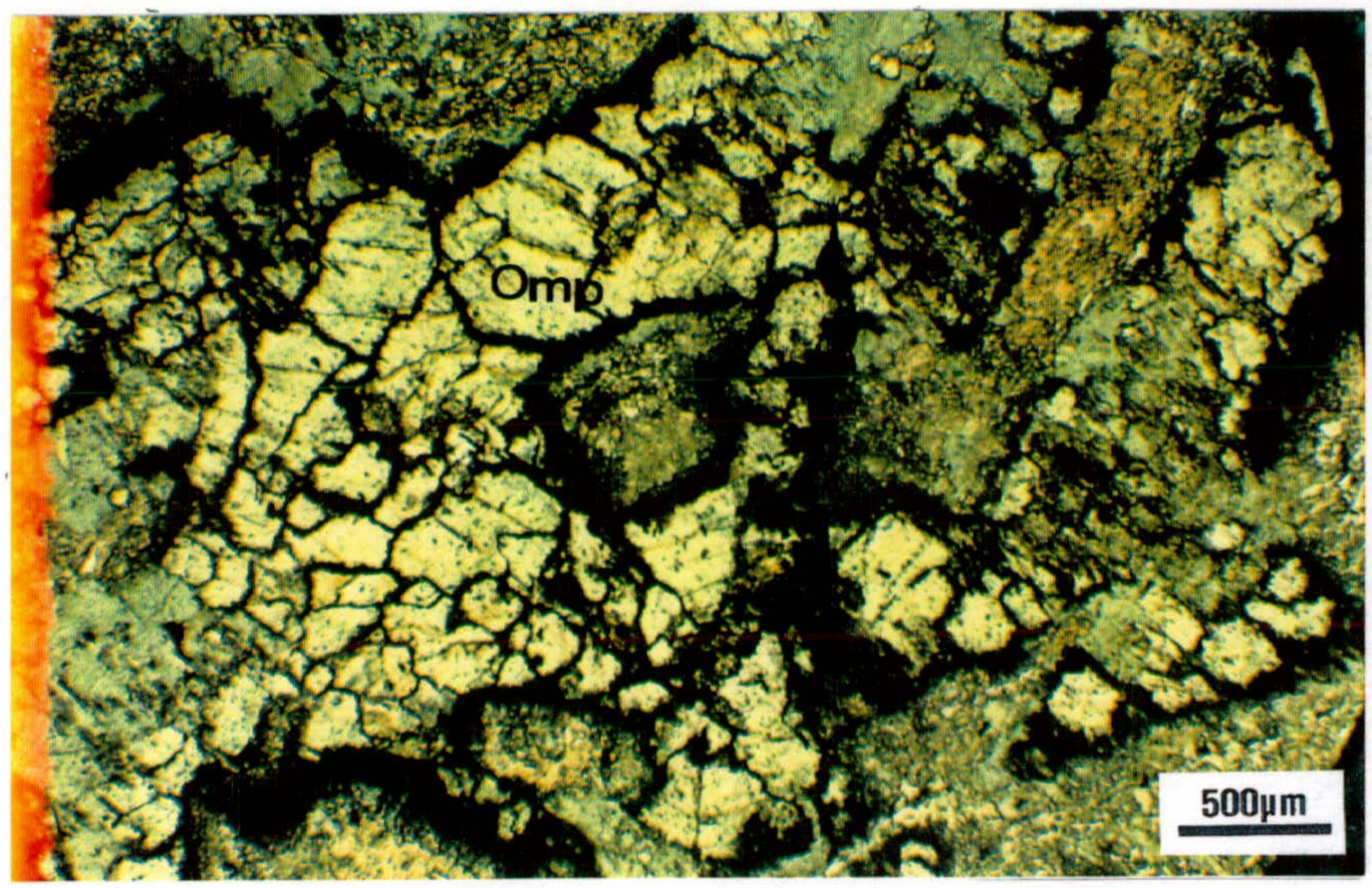


Figura 2.3.1.H.a

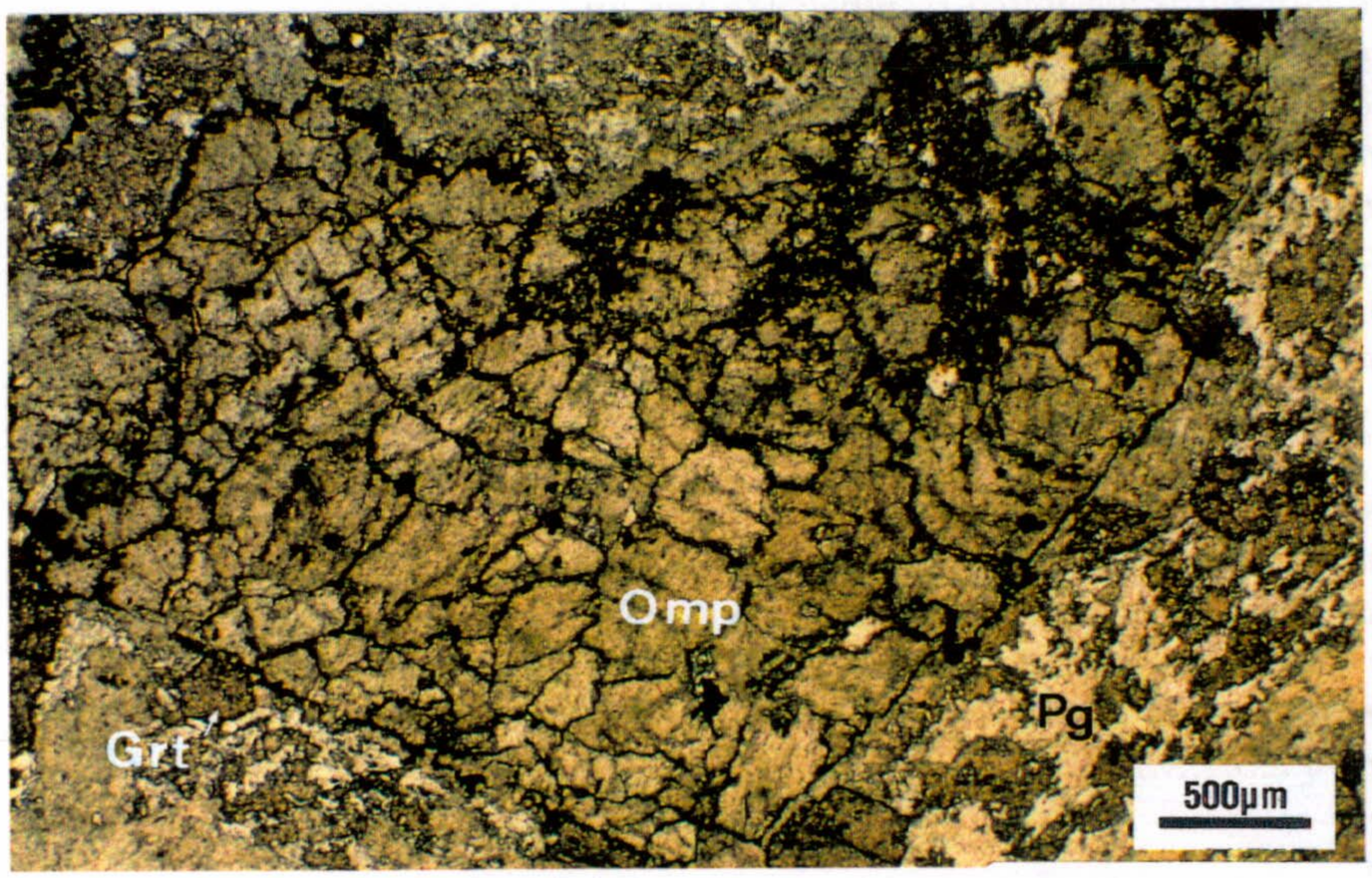


Figura 2.3.1.H.b

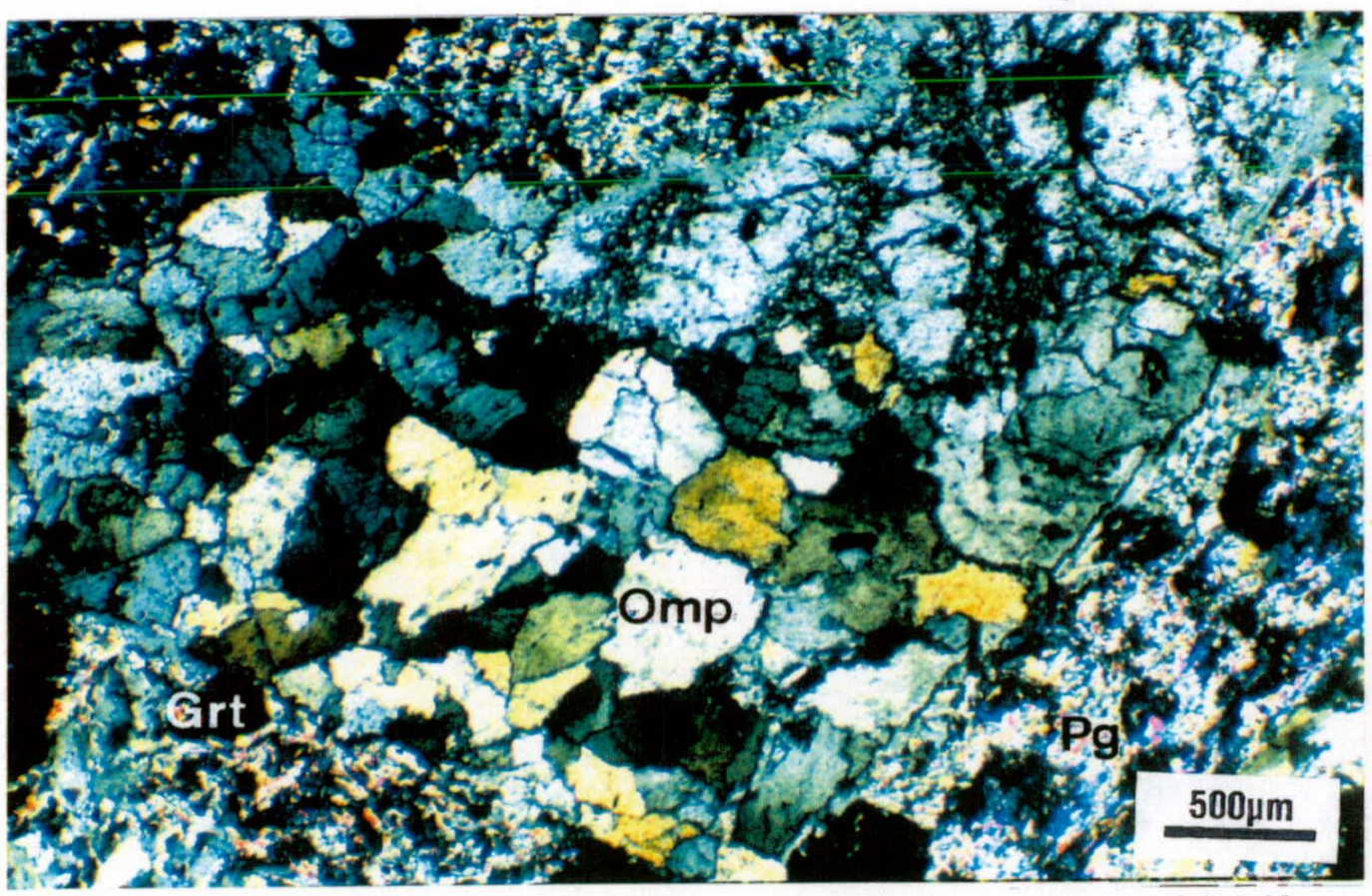


Figura 2.3.1.H.c



Figura 2.3.1.I.a

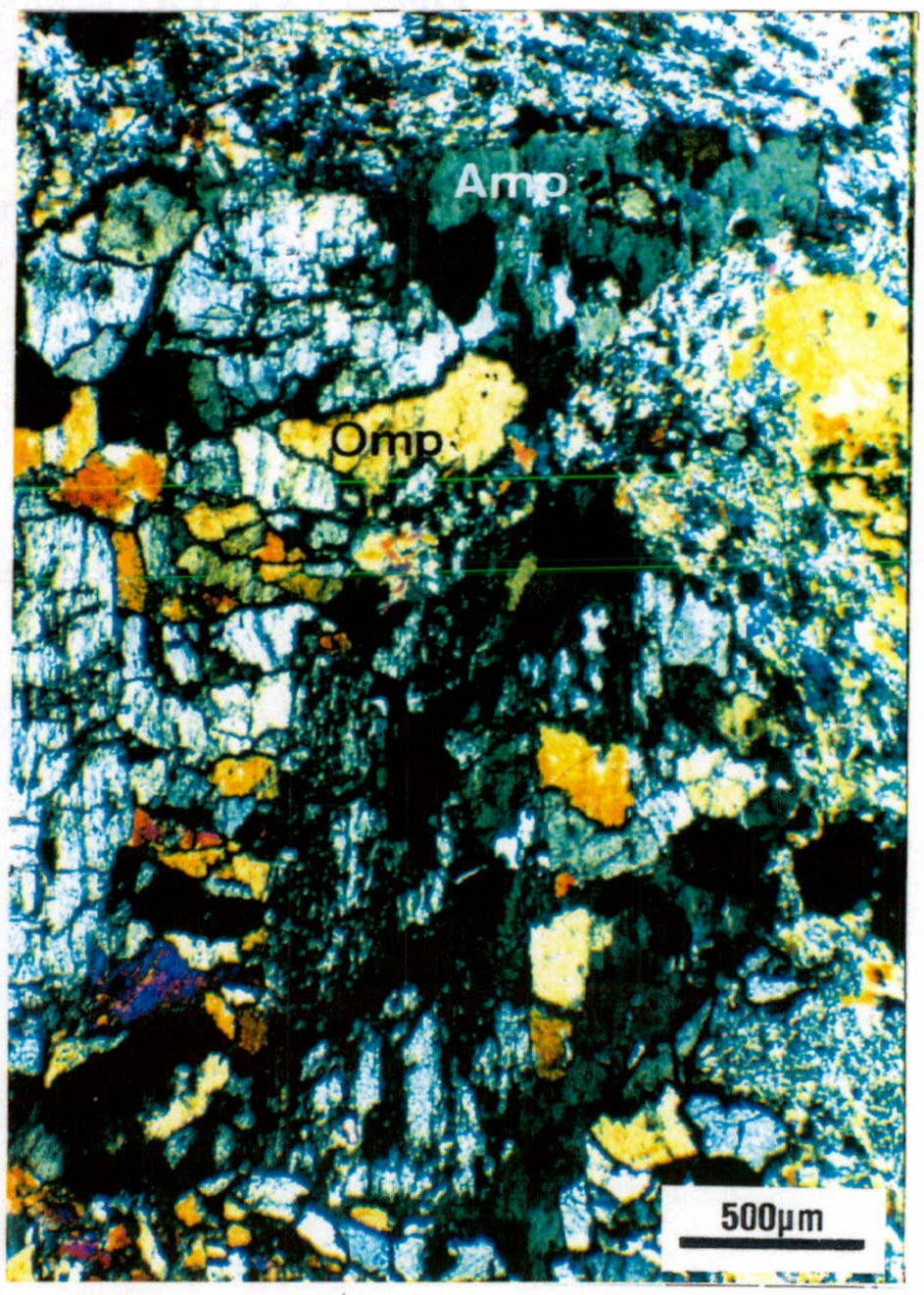


Figura 2.3.1.I.b

Figura 2.3.1.J.a *Cristal de clinopiroxeno ígneo reemplazado por un agregado policristalino de onfacita. En el borde del pseudomorfo se observa una zona libre de inclusiones, marcada por la flecha, que rodea al cristal (muestra FLUG-62).*

Figura 2.3.1.J.b *La misma imagen de la figura 2.3.1.J.a con luz planopolarizada. Se observa la diferente orientación de los granos de onfacita.*

Figura 2.3.1.K. *Anfibol que reemplaza un cristal de clinopiroxeno ígneo (muestra FLUG-64). Muestra una zona libre de inclusiones en su borde.*

Figura 2.3.1.M.a *Cristales de rutilo que presentan una textura a modo de enrejado resultado probablemente de la exsolución del titanio del anfíbol ígneo tardimagmático. El ángulo entre las láminas de rutilo está relacionado con los planos de exfoliación del antiguo anfíbol (muestra FLUG-59).*

Figura 2.3.1.M.b *Ídem figura 2.3.1.M.a.*

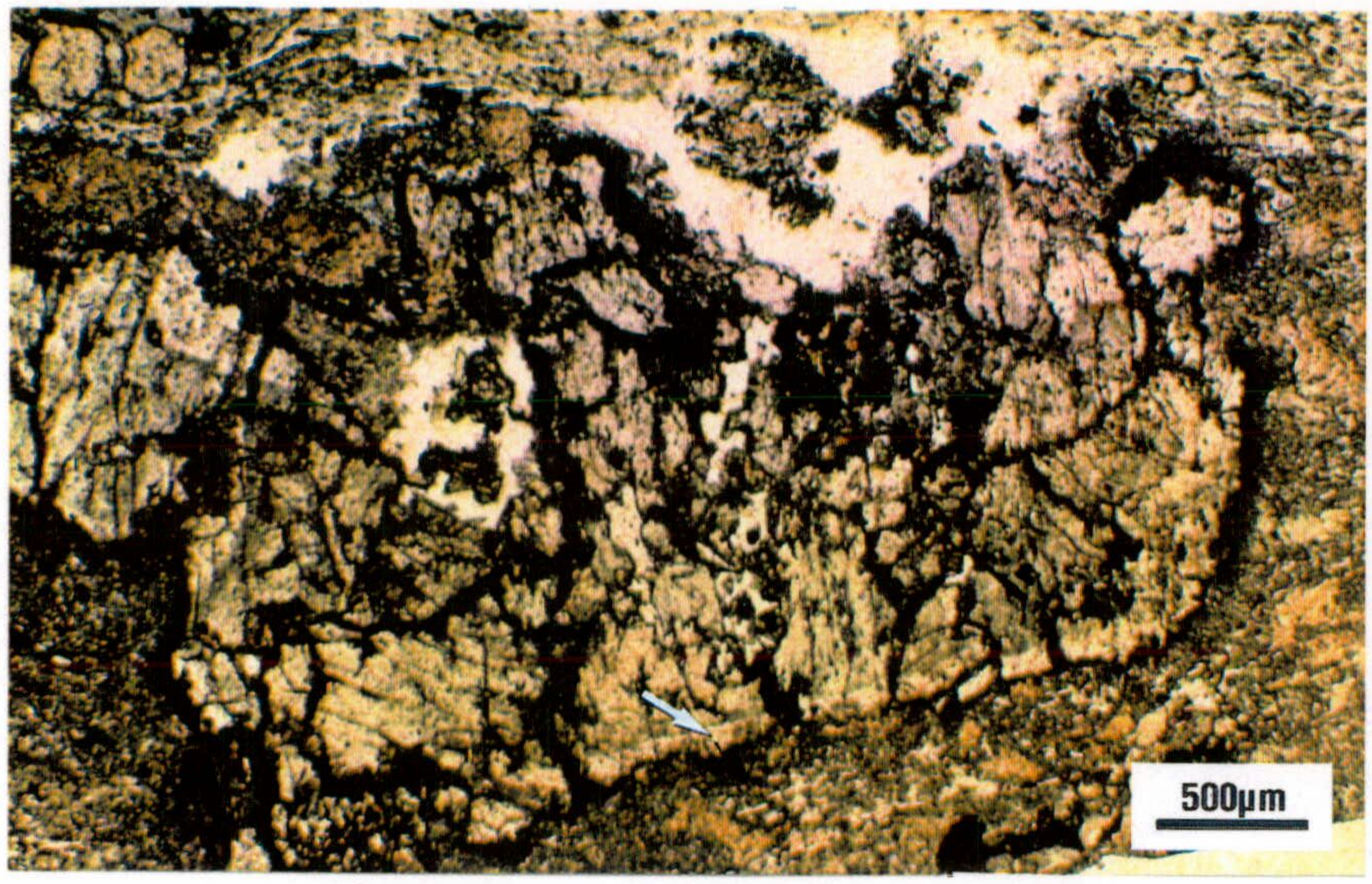


Figura 2.3.1.J.a

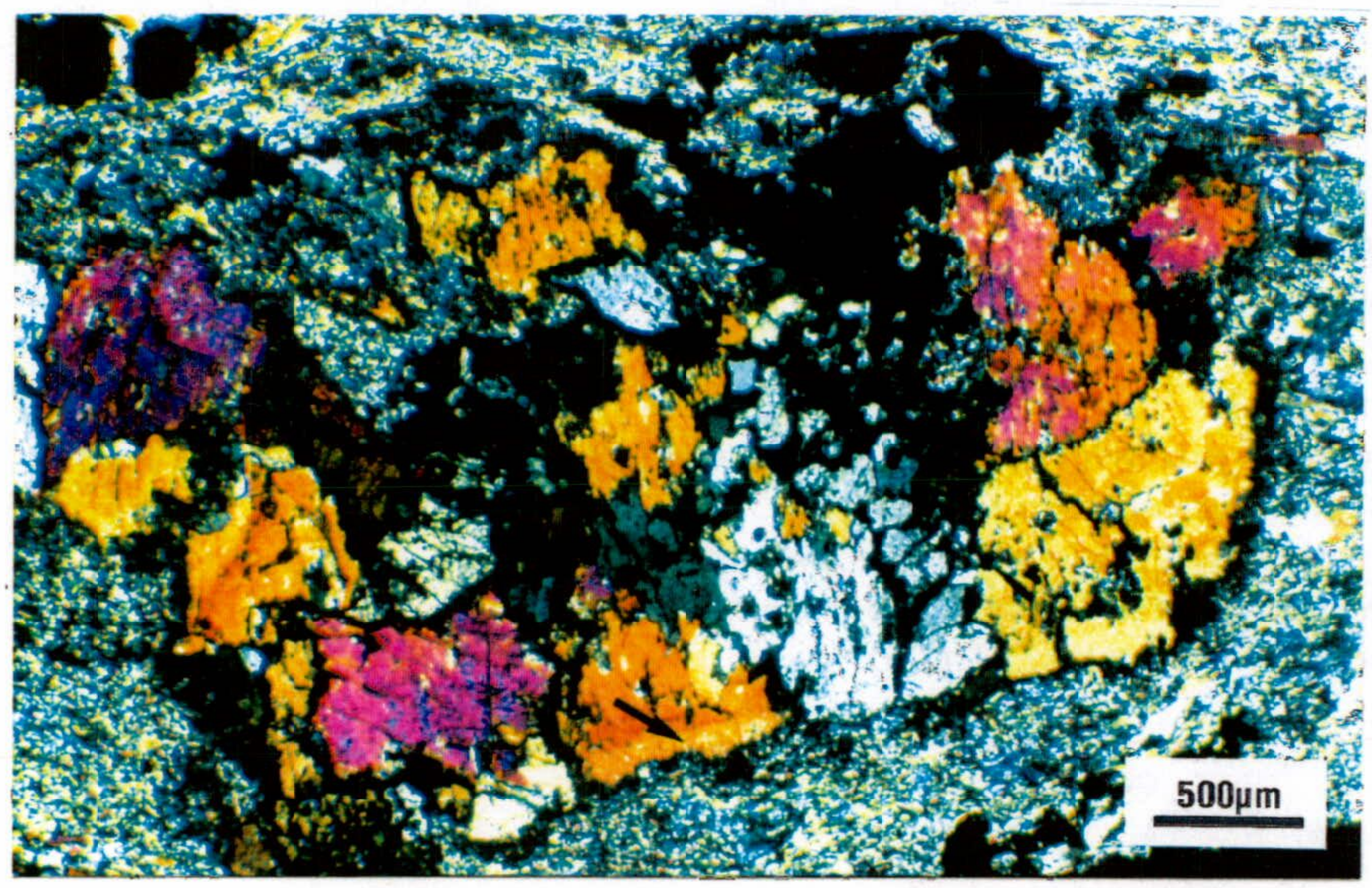


Figura 2.3.1.J.b

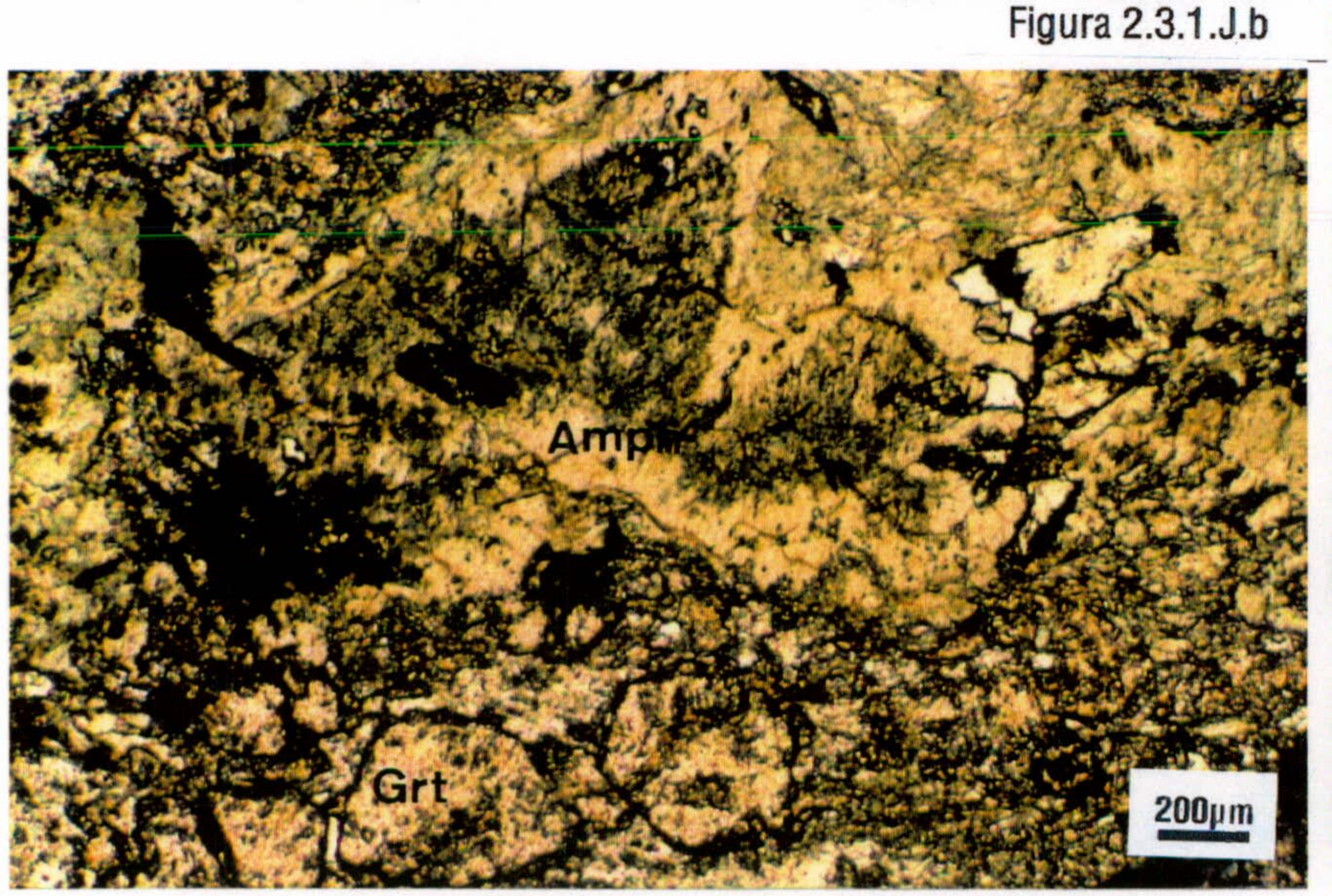


Figura 2.3.1.K.



Figura 2.3.1.M.a



Figura 2.3.1.M.b

***Figura* 2.3.1.L.a** *Imagen de BSE de un cristal de onfacita reemplazado en sus bordes por una simplectita de anfíbol y albita (muestra FLUG-59).*

***Figura* 2.3.1.L.b** *Idem figura 2.3.1.La.*

***Figura* 2.3.1.N.** *Coronas de granate alrededor de antiguos cristales de olivino en un pequeño dique (muestra FLUG-4).*

***Figura* 2.3.1.P.** *Agregado de pequeños cristales de granate en una roca de grano fino. El porfidoblasto en la esquina inferior derecha es un agregado de onfacita (muestra FLUG-5).*

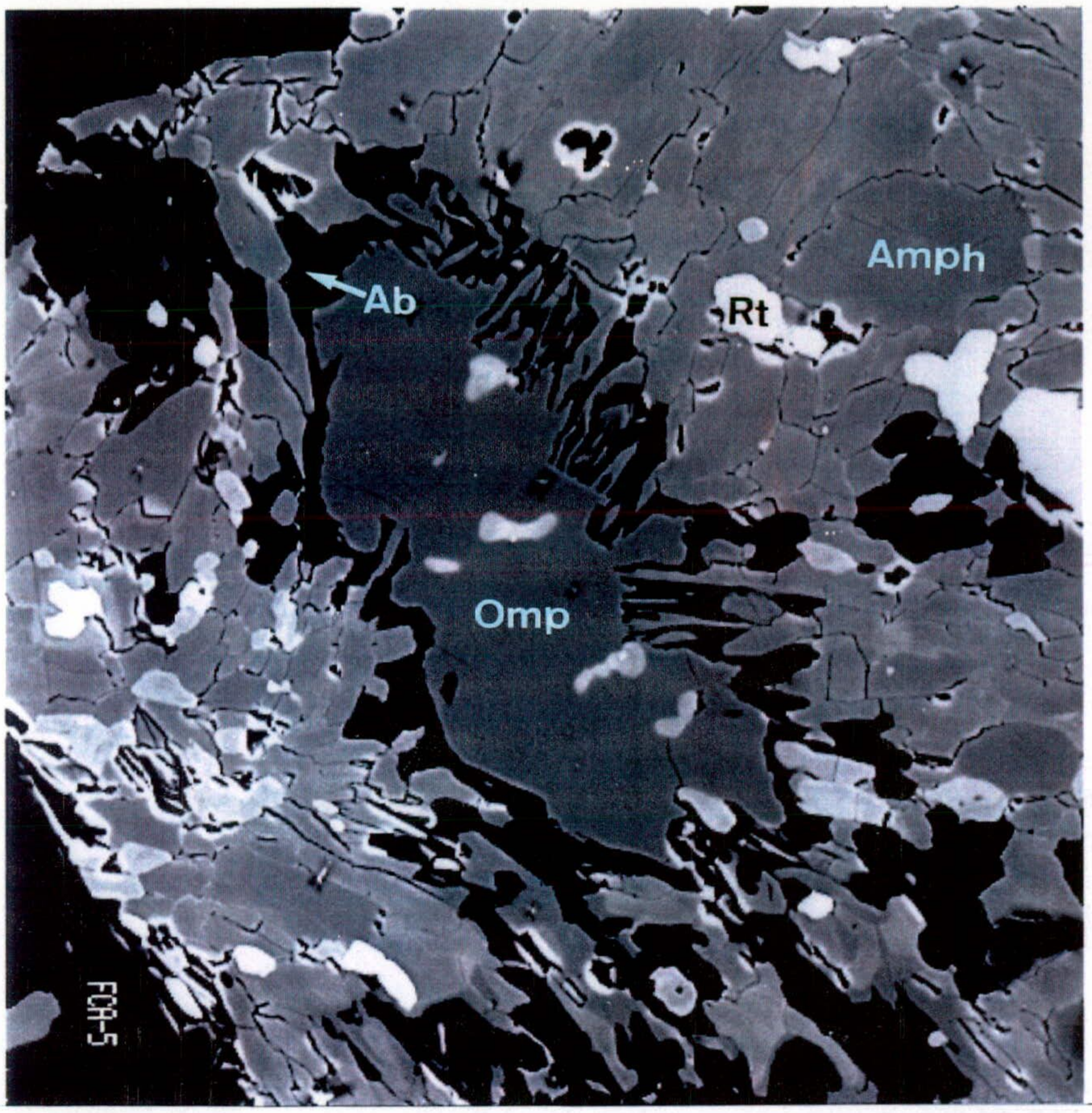


Figura 2.3.1.L.a

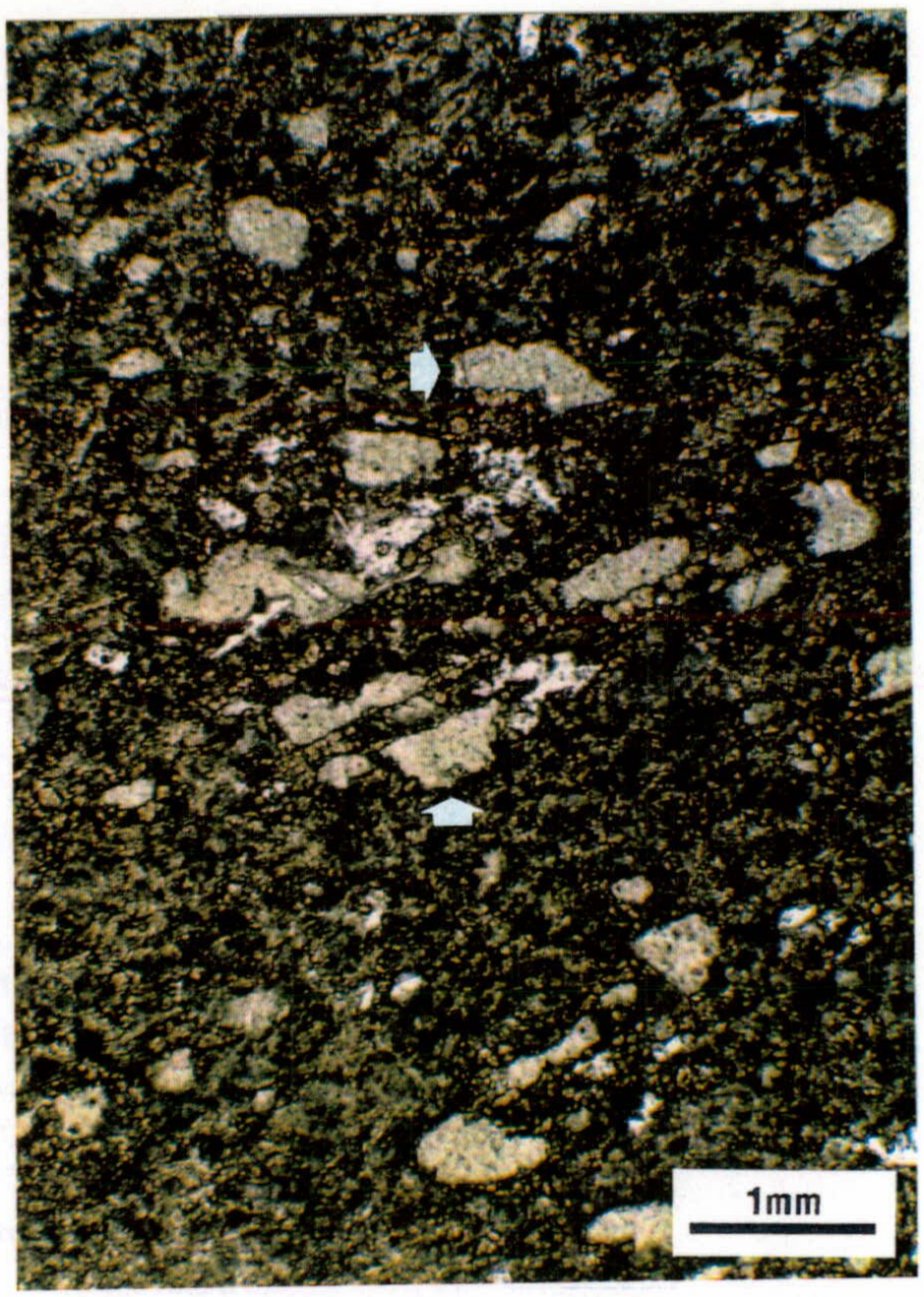


Figura 2.3.1.N.

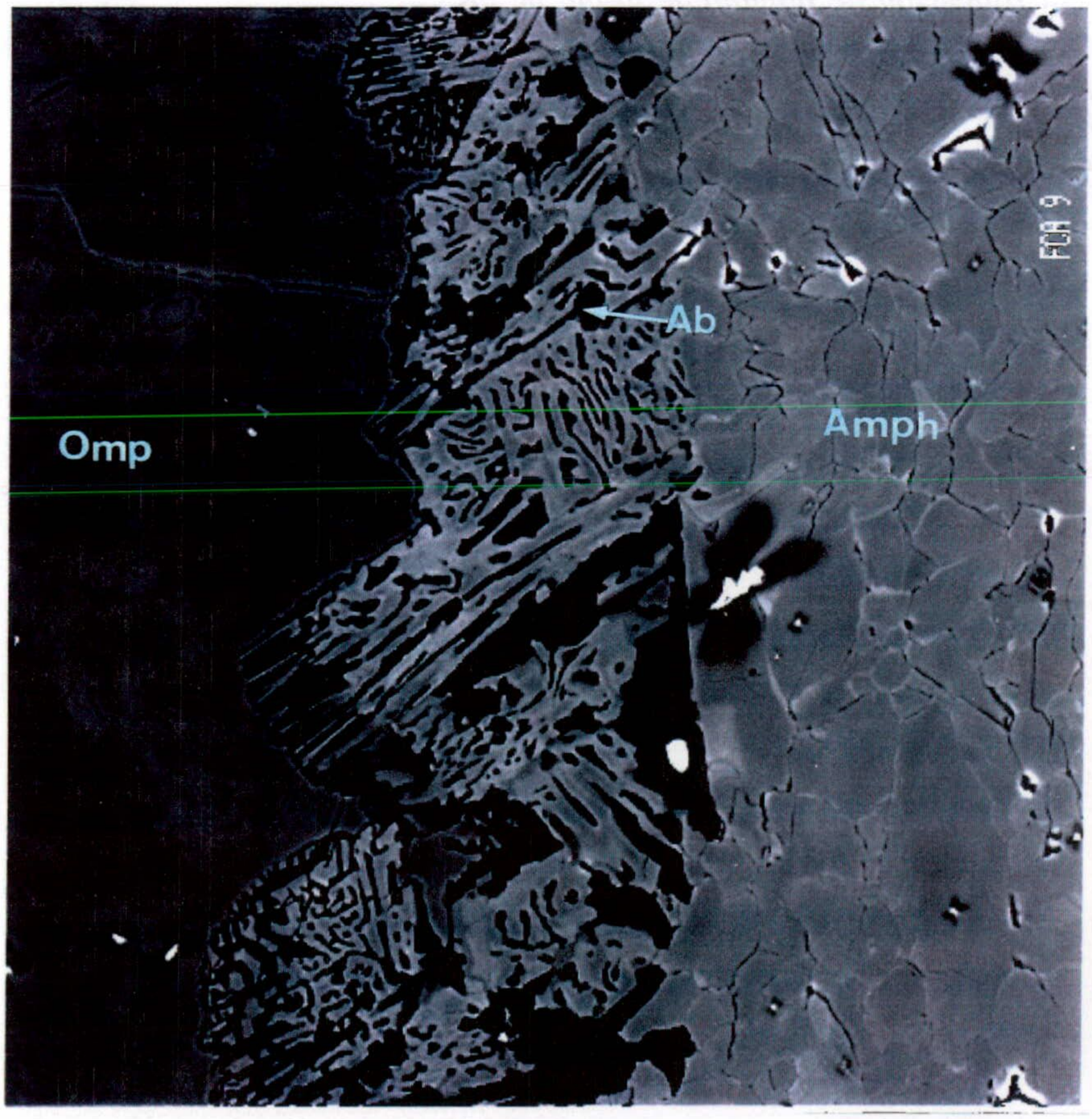


Figura 2.3.1.L.b

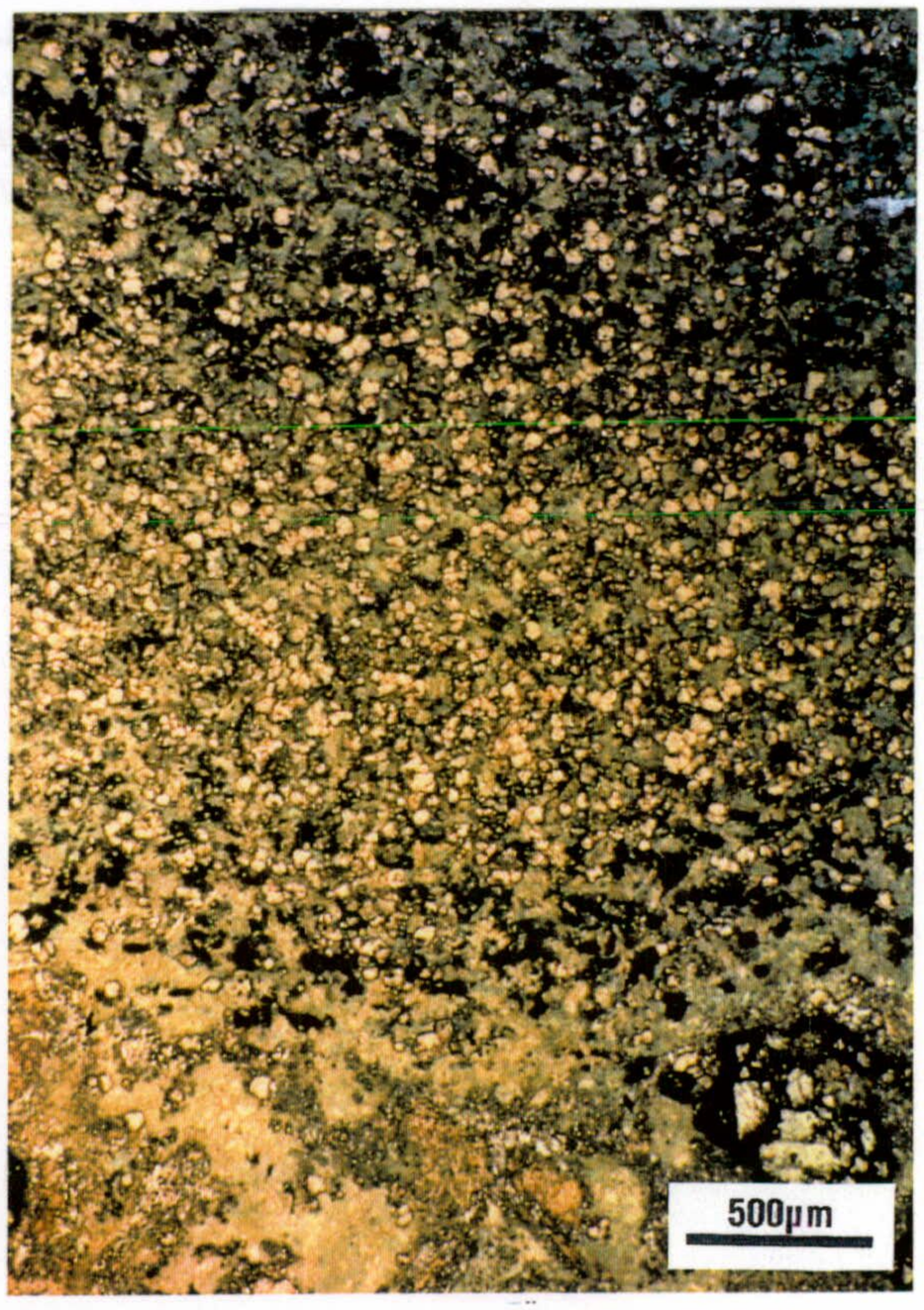


Figura 2.3.1.P.

***Figura* 2.3.1.O.a** *Pseudomorfo de plagioclasa ígnea (dominio D) reemplazada por distena separada de la matriz por una corona de paragonita. La matriz está compuesta por un agregado microcristalino de onfacita, epidota, rutilo y granate (muestra FLUG-157).*

***Figura* 2.3.1.O.b** *La misma imagen que la figura 2.3.1.O.b con nícoles cruzados.*

***Figura* 2.3.1.Q.** *Agregado de cristales de granate en litotipos de grano fino (muestra FLUG-30A).*

***Figura* 2.3.1.R.** *Detalle de la transición de tamaño de grano de los microcristales alargados de antigua plagioclasa hacia el contacto entre dos capas de posibles lavas. El contacto esta situado en la parte central oscura de la fotografía. En la parte superior izquierda se aprecia un porfidocristal de plagioclasa ígnea reemplazado por paragonita y epidota (muestra FLUG-160).*

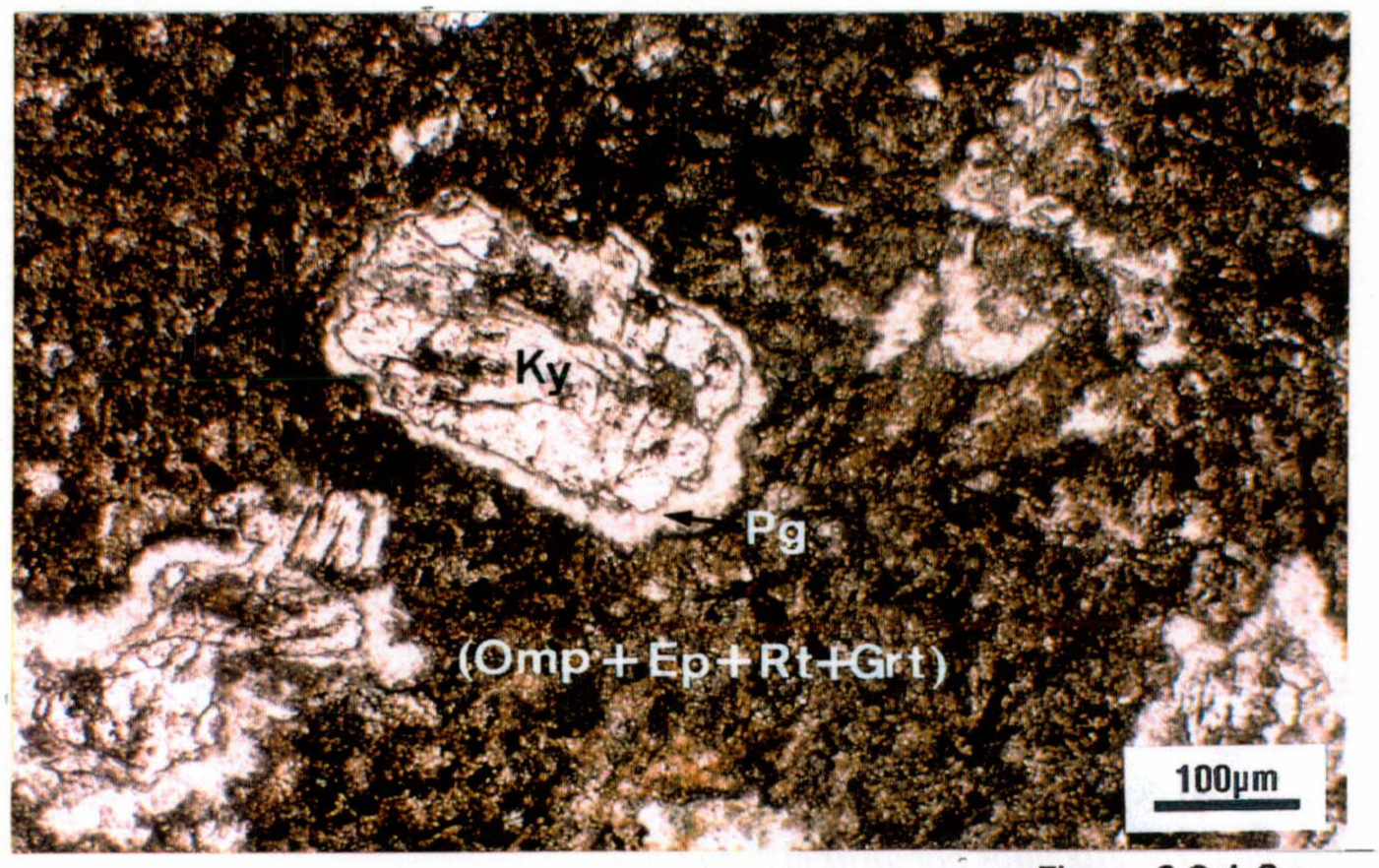


Figura 2.3.1.O.a

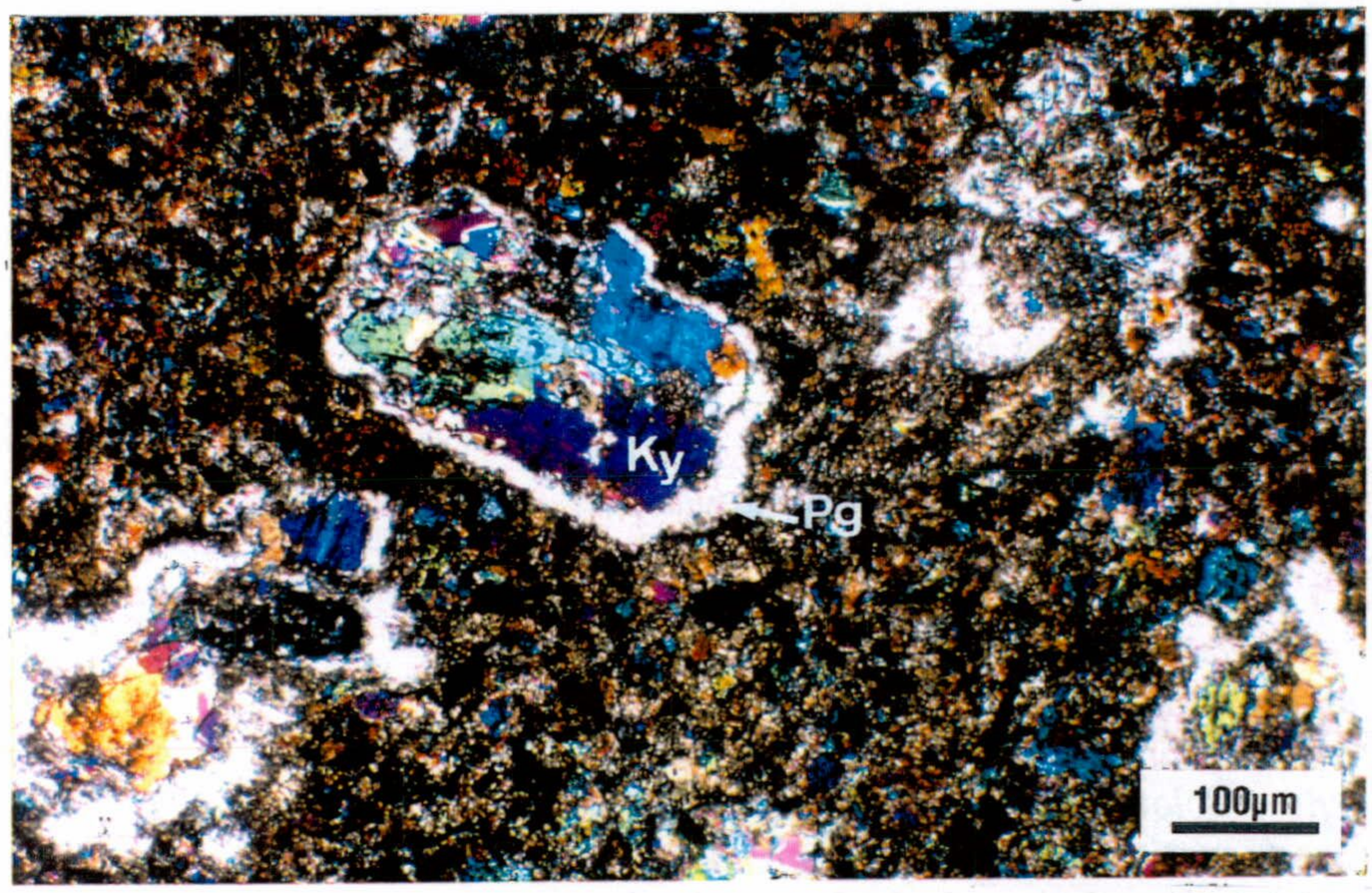


Figura 2.3.1.O.b

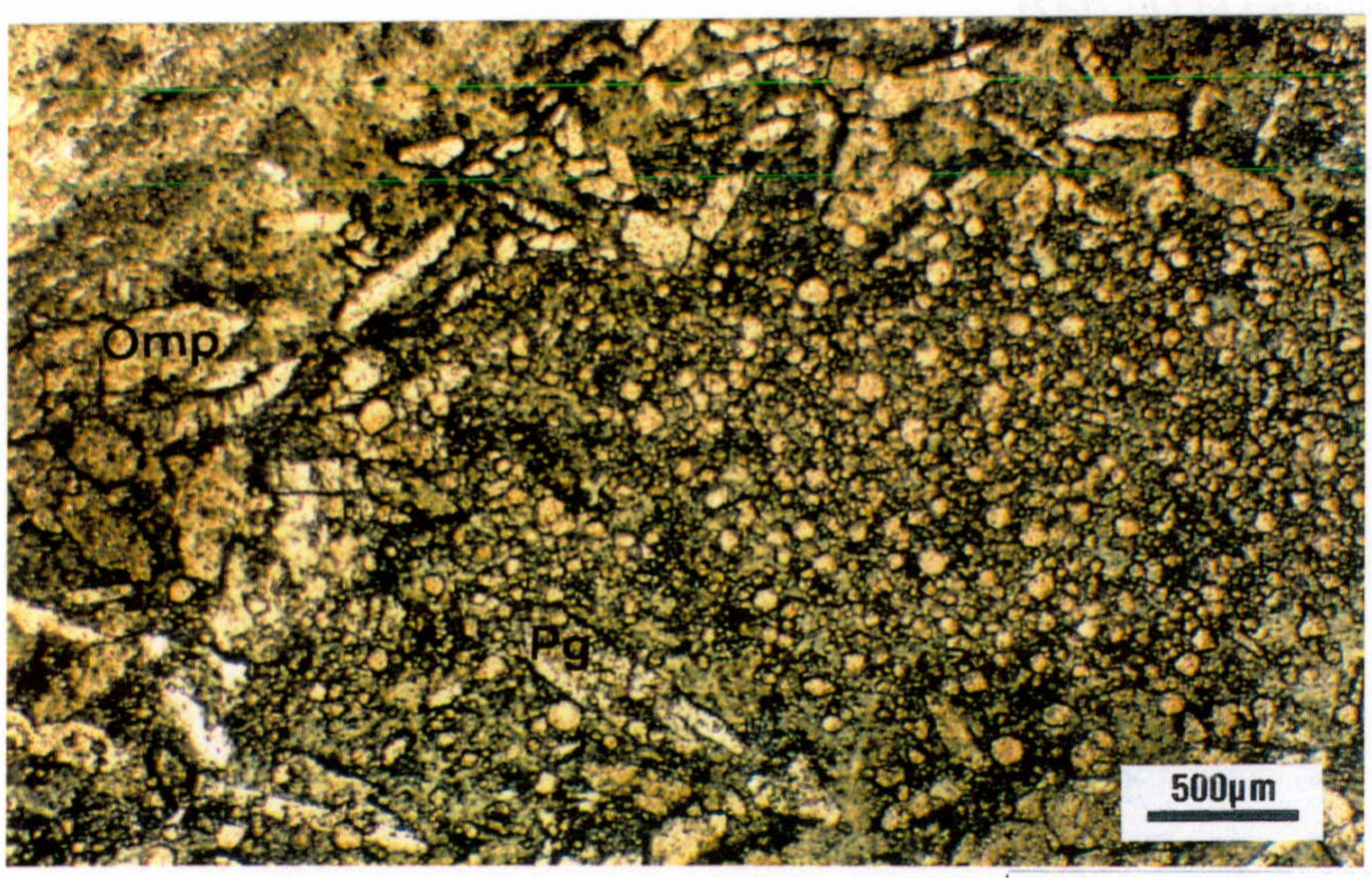


Figura 2.3.1.Q.

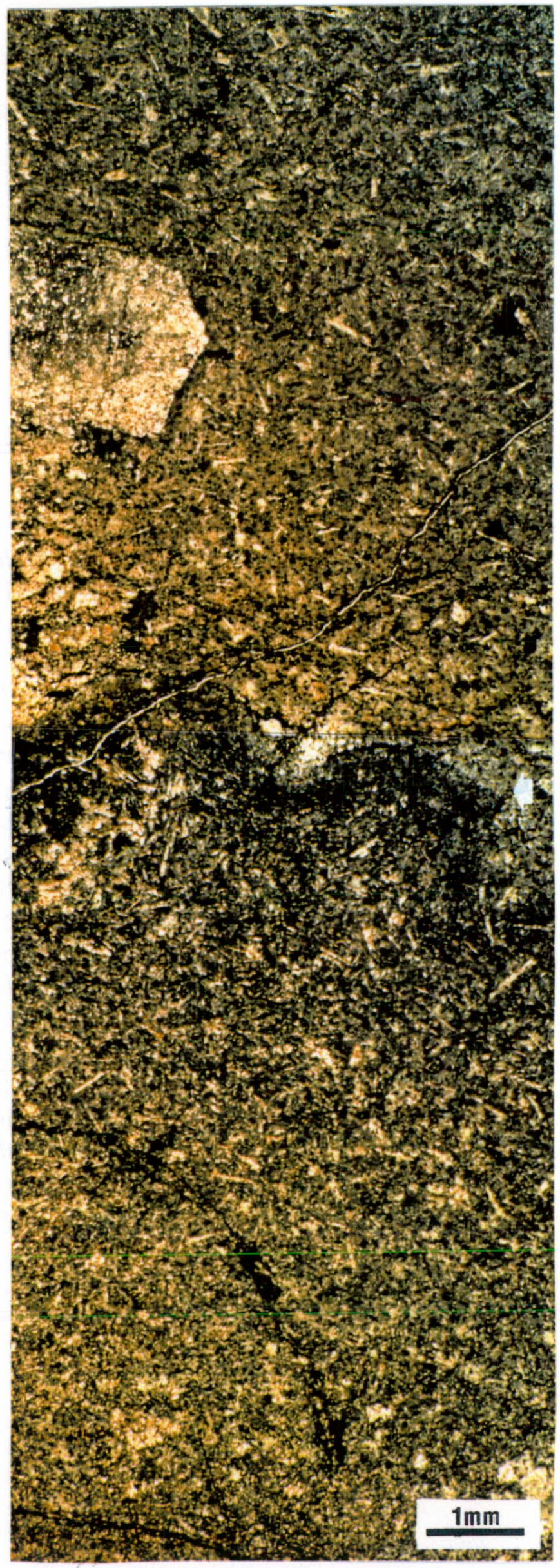


Figura 2.3.1.R.

Figura 2.3.1.S.a *Cristales de onfacita englobados por anfíbol verde-azul (muestra MTFLUG-23).*

Figura 2.3.1.S.b *Cristales de onfacita en los bordes de un gran cristal de anfíbol verde-azul. La textura sugiere ampliamente el crecimiento de onfacita a partir del porfidoblasto de anfíbol (muestra FLUG-38).*

Figura 2.3.1.T.a *Textura granoblástica compuesta por granate subidiomórfico, cristales alargados de onfacita y anfíbol verde-azul que la engloba. Se observan también grandes cristales de rutilo (muestra MTFLUG-23).*

Figura 2.3.1.T.b *Textura granoblástica compuesta por granate subidimórfico, onfacita y anfíbol. Se puede apreciar la zonación óptica de algunos cristales de onfacita con núcleos con un verde más intenso. Los cristales de onfacita no tienen ninguna orientación preferencial y muestran crecimiento en condiciones estáticas (muestra FLUG-47).*

Figura 2.3.1.U.a *Eclogita biminerálica formada por onfacita y granate con bordes idiomórficos. Sólo están presentes como accesorios pequeñas cantidades de apatito, rutilo y anfíbol. Los cristales de granate presentan núcleos ricos en inclusiones y bordes libres de estas (muestra FLUG-137).*

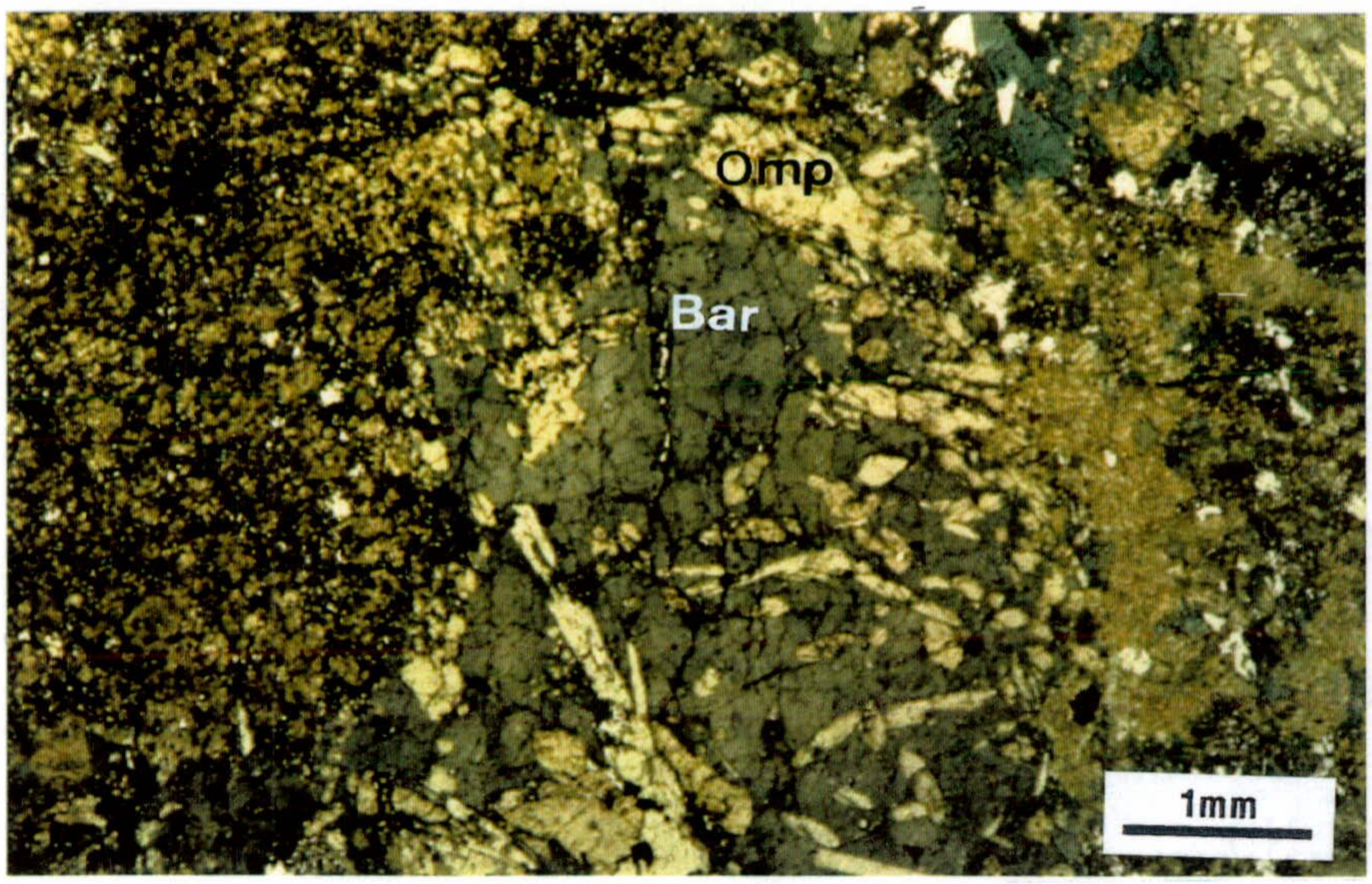


Figura 2.3.1.S.a



Figura 2.3.1.T.b.

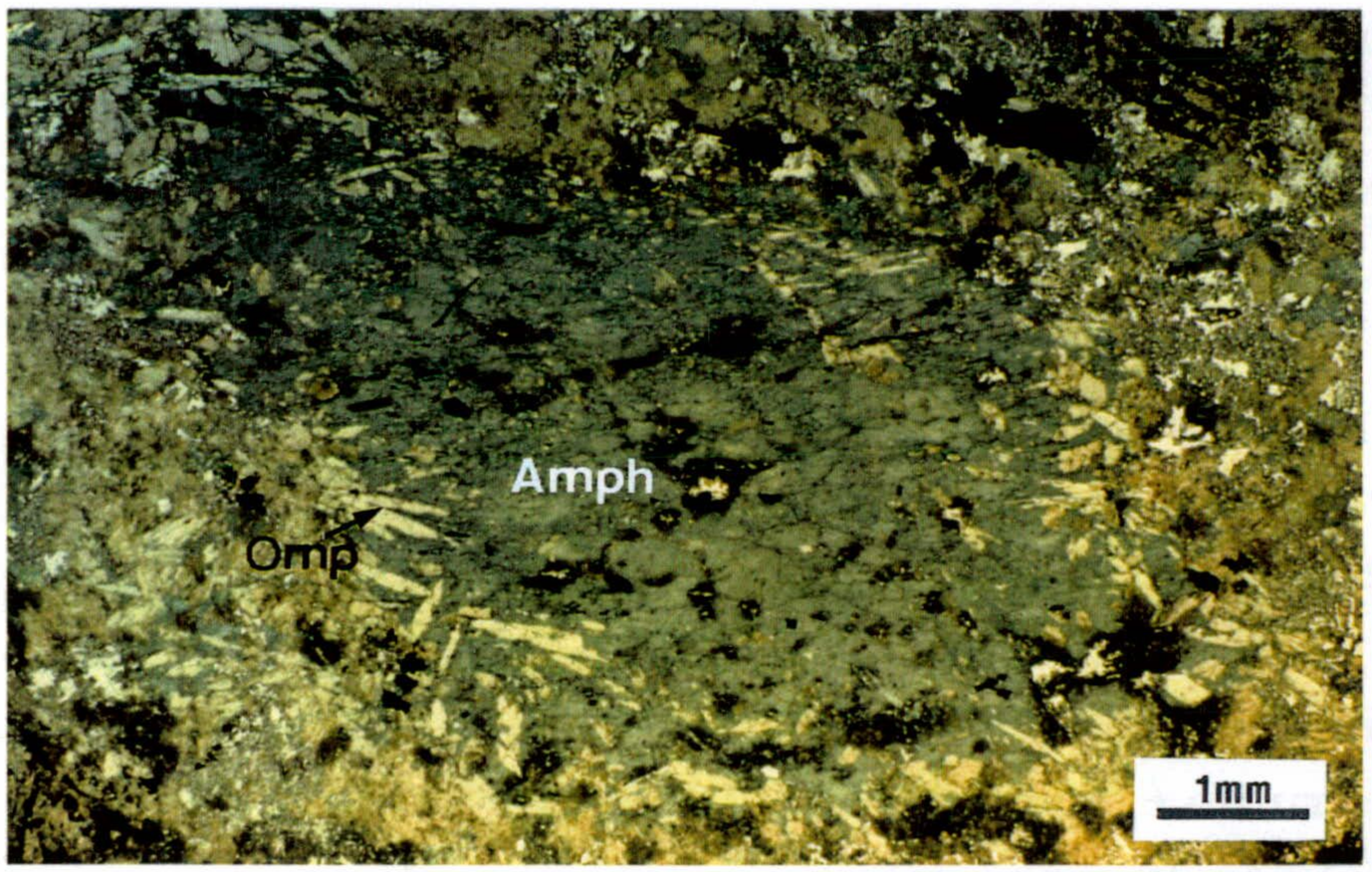


Figura 2.3.1.S.b

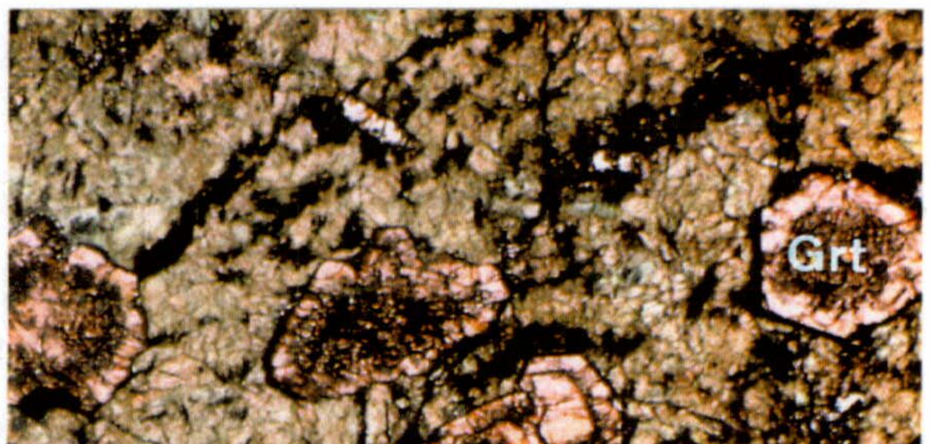


Figura 2.3.1.U.a

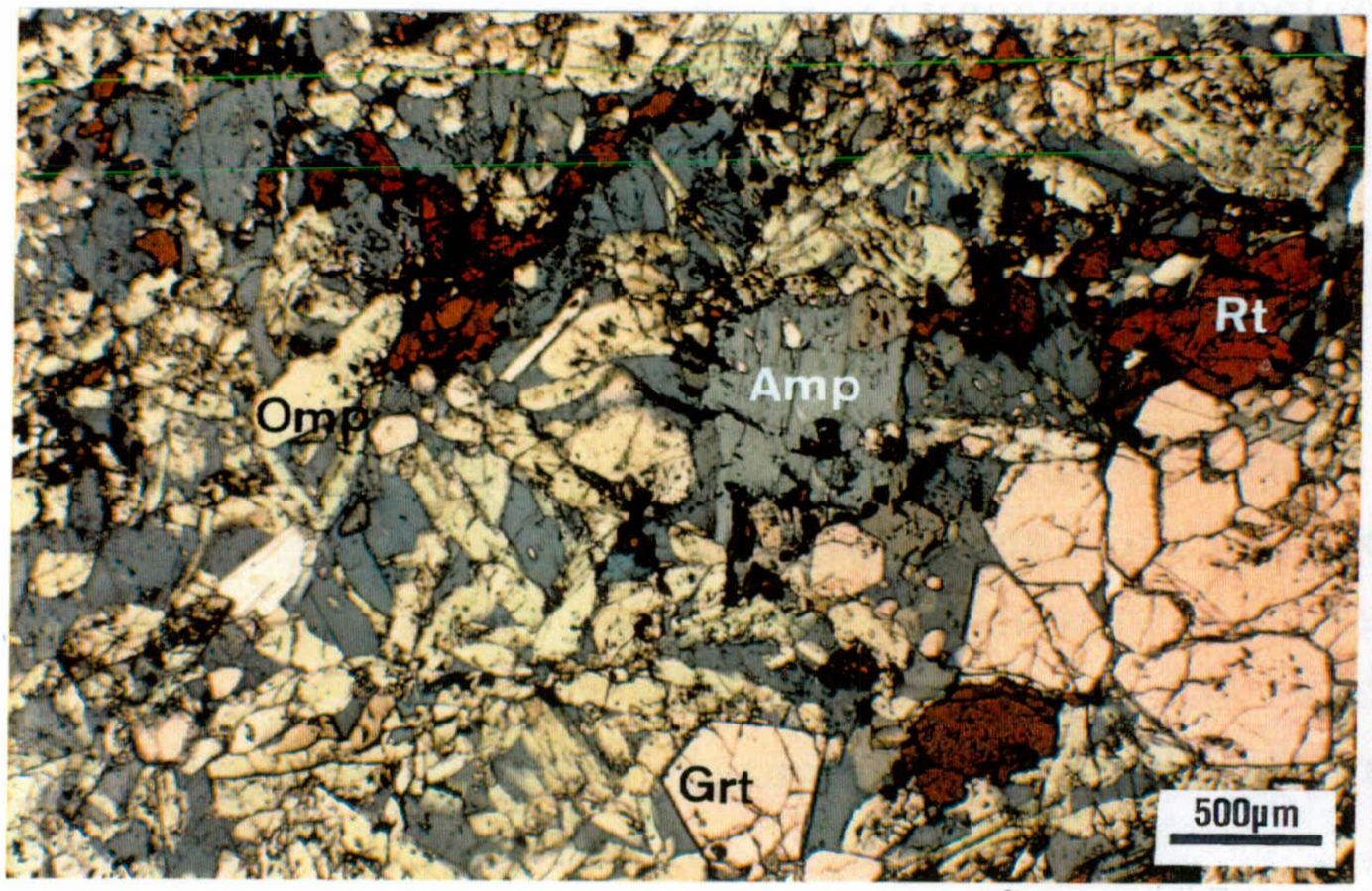


Figura 2.3.1.T.a

Litotipos de grano fino.

Se forman a partir de rocas que han sido descritas previamente como diques o bordes enfriados de cuerpos mayores, a partir de protolitos ígneos porfídicos sin relación directa con los gabros o bien a partir de rocas de grano muy fino escasamente porfídicas con bordes de enfriamiento rápido en condiciones subacuáticas (figuras 2.1.1.C.a., 2.1.1.C.b., 2.1.1.D. y 2.1.1.E.).

En algunos casos, los diques contuvieron olivino a partir del cual se han desarrollado coronas como las descritas anteriormente pero de tamaño mucho más fino (dominio A) (figura 2.3.1.N.).

Dominios de plagioclasa porfídica. Dominio D.

En otros casos, sobre todo en los litotipos ígneos porfídicos de matriz más o menos fina se desarrollan texturas coroníticas diferentes a las descritas, ya que se forman a expensas de los cristales de plagioclasa. Estos han sido reemplazados por agregados de paragonita + zoisita-clinozoisita o paragonita + distena, que pueden estar rodeados de una corona de granate idiomórfico que suele ser incompleta. Cuando el agregado es de paragonita + distena no se desarrolla la corona de granate (figura 2.3.1.O.a y b). El resto de la roca esta constituida por un agregado de minerales de grano fino que consiste en anfíbol + onfacita + zoisita-clinozoisita ± rutilo ± apatito (figura 2.3.1.O.a y b).

Es frecuente que en los litotipos de grano más fino aparezcan algunos porfiroblastos desorientados de onfacita, paragonita y, mucho más raramente, plagioclasa. Los porfiroblastos de paragonita llegan a ser de casi un centímetro y destacan en muestra de mano. Su distribución no es regular y aparecen zonas más ricas en porfiroblastos de paragonita de mayor tamaño, que aparecen relacionados con alguna fractura. Se han encontrado auténticos segregados de paragonita.

Ocasionalmente, aparecen concentraciones de granate especialmente en el contacto entre el dique y la roca de caja (figura 2.3.1.P.).

Otras veces aparecen agregados de granate que no guardan relación con los bordes de los diques (figura 2.3.1.Q.).

Como se describía en el apartado 2.3.1., el afloramiento Lugros-3 presenta

rocas de grano muy fino con fábricas que recuerdan a materiales lávicos. En muestra de mano se observan variaciones de tamaño de grano que se corresponden con las observaciones bajo el microscopio donde se puede indentificar perfectamente como la textura varia entre intersectal y "quenched" y como llega incluso a aparecer lo que pudo ser vidrio. Las transiciones son mucho más rápidas en unas direcciones que en otras (figuras 2.3.1.R.).

2.3.1.b. Grupo-2.

Al microscopio no presentan unas características homogeneas. Algunas muestras corresponden a una transición entre eclogitas **grupo-1** y **grupo-2** encontrandose escasos, pero evidentes, relictos texturales de clinopiroxeno ígneo que ahora es clinoanfíbol u onfacita.

En general se presentan como una roca compuesta por una matriz de anfíbol de grano fino con textura nematoblástica. Sobre ésta crecen blastos desorientados de onfacita libres de inclusiones (figura 2.3.1.S.a y b) y claramente zonadas con un núcleo verde manzana intenso y un borde más claro. Asimismo, englobando a los cristales de onfacita ha crecido otro anfíbol de color verde-azul más intenso con textura poikiloblástica. Este anfíbol está claramente zonado en contacto con onfacita (figura 2.3.1.T.a y b).

En equilibrio textural con los dos anteriores, crecen granates de dimensiones variables (llegan a alcanzar un centímetro de diámetro) que presentan zonación de un nucleo rosa intenso a un borde más claro. Los granos grandes siempre presentan una banda, entorno a un pequeño núcleo, rica en inclusiones de epidota, anfíbol, cuarzo y onfacita. El borde está sistemáticamente libre de inclusiones y es idioblástico (figura 2.3.1.T.a). Alguna muestra presenta cristales de onfacita englobados por este borde libre de inclusiones de modo que el granate comienza a formar poikiloblastos (figura 2.3.1.U.b.).

En algunas muestras este crecimiento de onfacita y granate se completa llegando a desaparecer casi todo el anfíbol y pasando a una paragénesis biminerálica(figura 2.3.1.U.a.).

Con frecuencia aparecen zonas con onfacita, cuarzo y rutilo estables .

Los blastos de onfacita pueden presentar un borde simplectítico de anfibol

y albita, y los cristales de granate una zonación en contacto con los granos de anfíbol que posteriormente será descrita en términos químicos.

De un modo variable, estos litotipos también presentan diferentes cantidades de epidota y mica blanca (generalmente paragonita) siendo frecuente el reemplazamiento de la mica por epidota. La mica crece como cristales desorientados con frecuentes inclusiones de anfíbol.

Se observa el crecimiento intersticial de un anfíbol de color azul intenso en contacto con el granate.

En algunas muestras aparece calcita con manchas de óxido de hierro.

Otros minerales que aparecen son rutilo y apatito, asi como titanita y zircón (raramente). El rutilo puede aparecer a modo de láminas entrecruzadas que recuerdan los planos de exfoliación de un anfíbol (figura 2.3.1.U.). Este hecho junto con la presencia de grandes cristales de onfacita repletos de inclusiones de rutilo muy similares a los descritos en el apartado anterior, sugieren que estas rocas proceden del mismo litotipo ígneo que las rocas del Grupo-1.

2.3.2. CAMARATE.

2.3.2.a. Grupo-1.

Presentan textura porfírica. Los antiguos pórfiros de plagioclasa se hallan reemplazados por asociaciones variables de minerales. Generalmente se trata de agregados de mica blanca que puede ser paragonita o en raras ocasiones, fengita. Asociada a la mica hay distena claramente reemplazada por la mica o bien epidota y granate idioblásticos que pueden llegan a rodear el dominio de plagioclasa (figura 2.3.2.A.). Distena y granate nunca estan presentes juntos en estos dominios. La epidota es claramente posterior a modo de prismas euhédricos desorientados sobre agregados de mica de grano muy fino que ocasionalmente pasan a cristales de mayor tamaño (figura 2.3.2.B.). Cuando la mica es fengita, los cristales siempre son de mayor tamaño. Los granates en estos dominios son idioblásticos y libres de inclusiones.

En ocasiones, la distena aparece también con un tamaño de grano muy fino que lateralmete se agrega para formar cristales mas grandes que pueden

llegar a ocupar gran parte del pseudomorfo de plagioclasa.

La matriz de estas rocas está formada por onfacita y clinoanfibol. Con ellos puede haber cristales de granate pequeños e idioblásticos.

La onfacita suele presentar bordes alterados a una simplectita de tamaño de grano muy fino de albita y anfíbol. Otras veces es pseudomorfizada por cristales contínuos de anfibol (figura 2.3.2.C.).

Además y en cantidades variables pero siempre como accesorios se encuentran en estas rocas apatito y rutilo.

2.3.2.b Grupo-2.

Son las más frecuentes y presentan un tamaño de grano variable. Se presentan diferentes litotipos.

Unas están formadas por onfacita y granate con textura nematoblástica y tienen como accesorios rutilo y apatito. Los cristales de granate son grandes (pueden alcanzar un centímetro de diámetro) y presentan abundantes inclusiones de anfíbol violeta, onfacita y cuarzo, y un borde externo idioblástico libre de inclusiones (figura 2.3.2.D.a y b). La onfacita está zonada y presenta extinción ondulante sugiriendo cierta deformación aunque no es posible reconocer una orientación. Es reemplazada por anfíbol verde-azul a verde intenso. Este a su vez puede reemplazar al granate (figura 2.3.2.E.). A favor de fracturas y junto con una incipiente foliación aparece paragonita y con ella cristales de epidota idioblasticos desorientados.

Gradualmente se pasa, en pocos centímetros de esta roca de aspecto masivo a una roca foliada en la que en lugar de la onfacita y el granate desorientados aparecen anfíbol y paragonita definiendo la foliación (a veces también fengita) (figura 2.3.2.F.).

A partir de la paragonita, desorientada, crece la epidota en cristales idioblásticos, así como cristales esporádicos de titanita. Los cristales de rutilo son menos frecuentes y siguen la foliación junto con abundantes cristales de hematites.

Otro litotipo que no presenta foliación está constituido por onfacita, grandes cristales de distena, granate (éste puede no aparecer en algunas muestras) subidiomórfico y anfíbol como mayoritarios. Las micas son poco

Figura 2.3.1.U.b *Detalle de granate con núcleo que presenta inclusiones de anfíbol violáceo. En su borde hay cristales de onfacita englobados (muestra FLUG-38).*

Figura 2.3.1.V. *Cristales de rutilo en enrejado resultado de la exsolución del titanio en la estructura del anfíbol tardimagmático previo. Los cristales alargados de rutilo siguen la disposición de las líneas de exfoliación del antiguo anfíbol y coalescen formando granos mayores (muestra FLUG-47).*

Figura 2.3.2.A. *Pseudomorfo de plagioclasa ígnea reemplazada por distena en su centro rodeada por un agregado policristalino de paragonita (muestra FCAM-8).*

Figura 2.3.2.B. *Cristales euhédricos de epidota que crecen desorientados a partir del agregado policristalino de paragonita (muestra FCAM-8).*

Figura 2.3.2.C. *Idem figura 2.3.2.B. (muestra FCAM-26).*

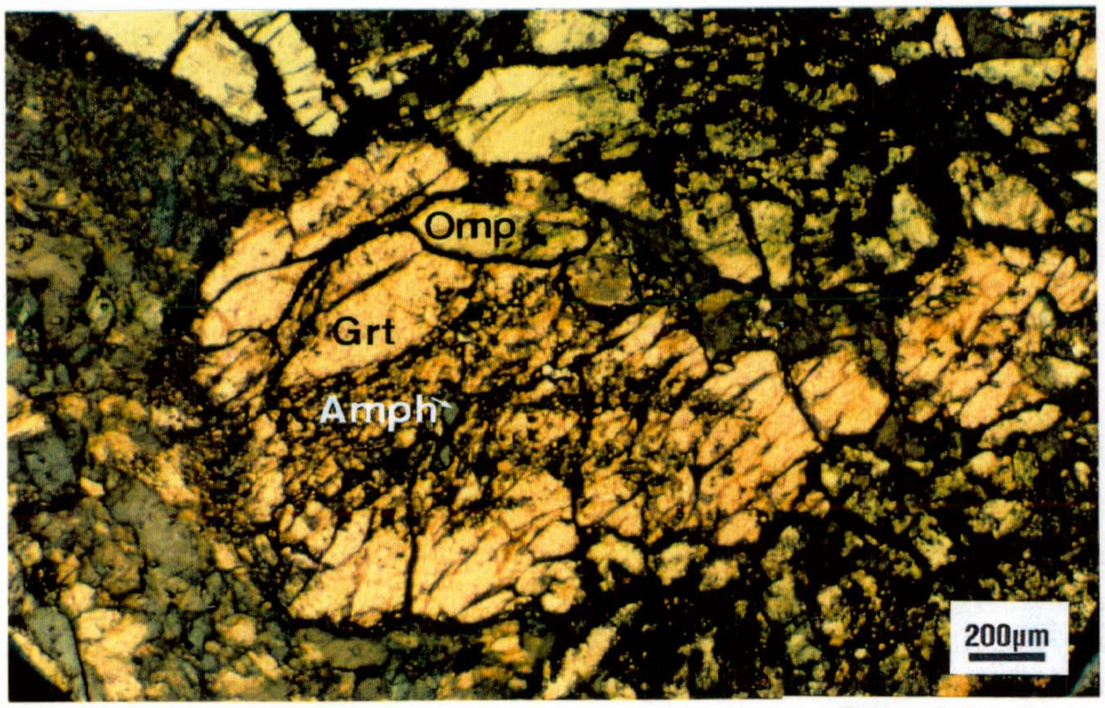


Figura 2.3.1.U.b

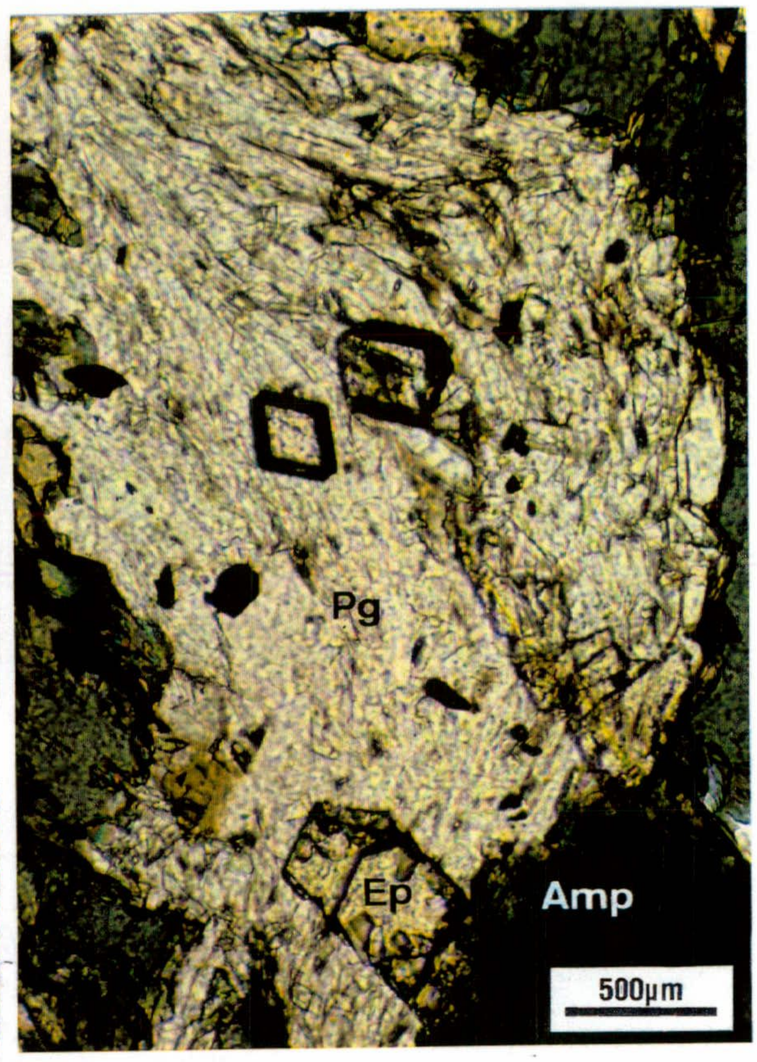


Figura 2.3.2.B.

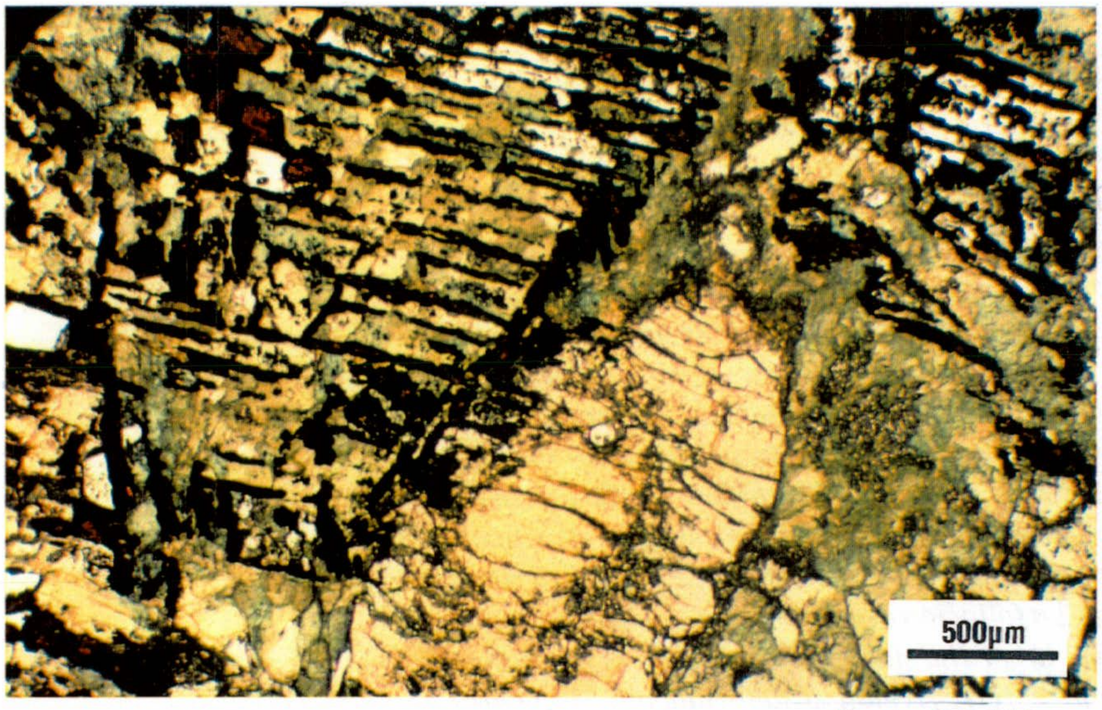


Figura 2.3.1.V.

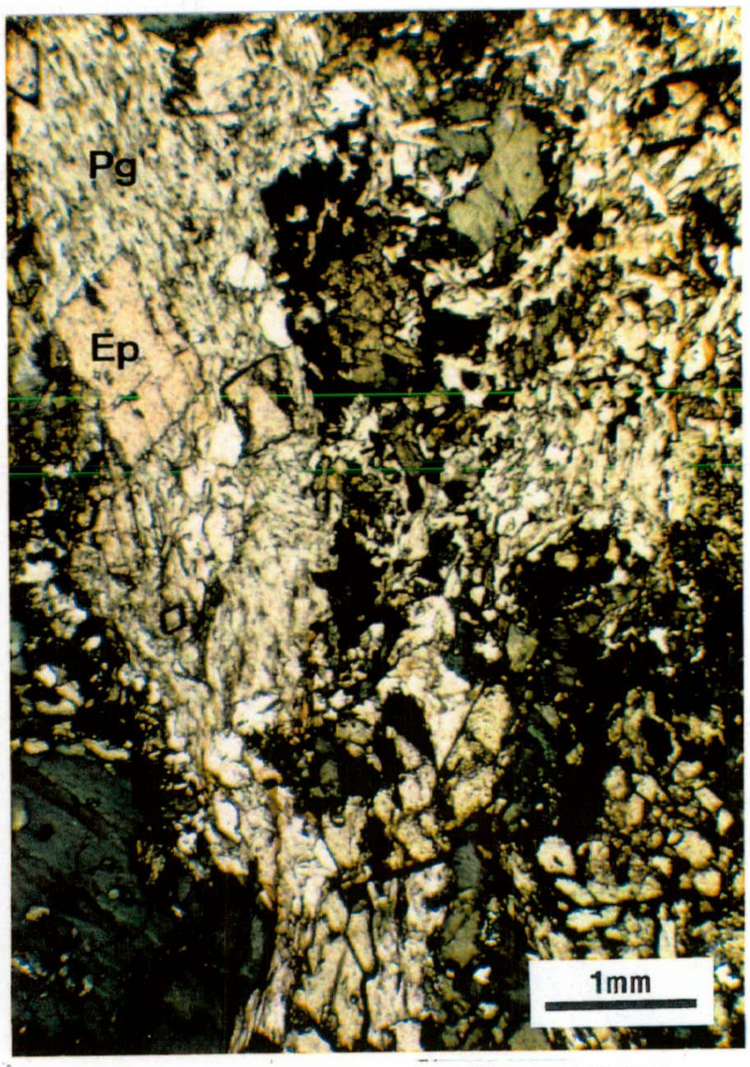


Figura 2.3.2.C.

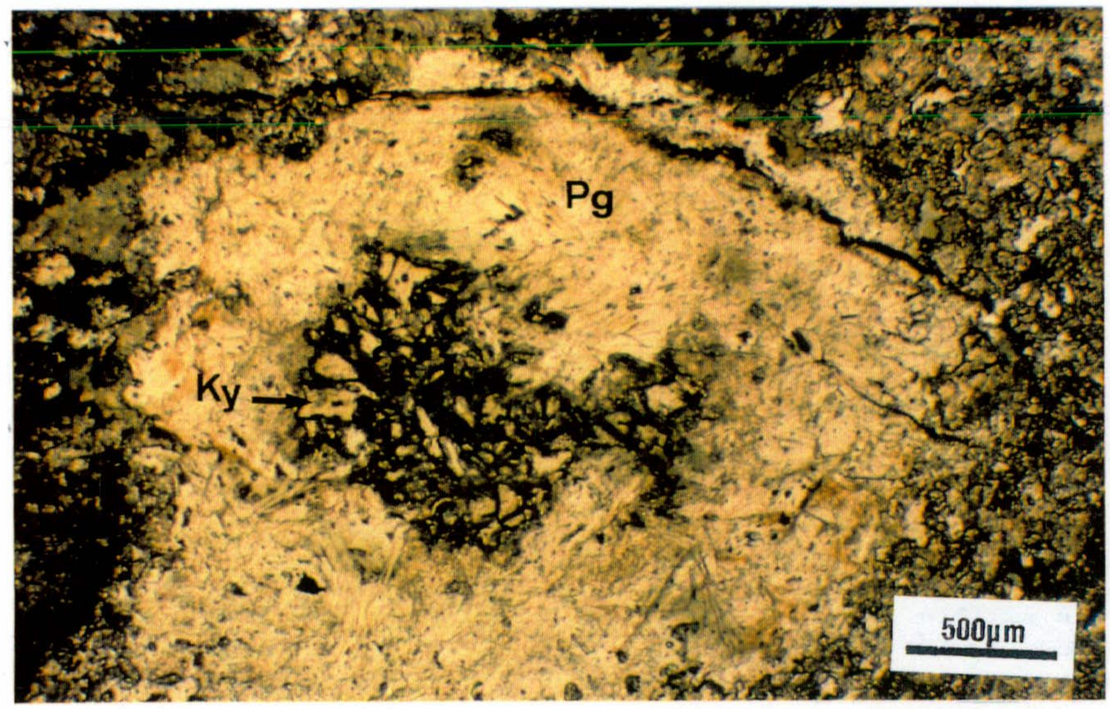


Figura 2.3.2.A.

***Figura* 2.3.2.D.a** *Cristales de granate idiomórficos con un núcleo rico en inclusiones. La matriz está formada por un agregado de cristales de onfacita (muestra FCAM-47).*

***Figura* 2.3.2.D.b** *Sección cuadrada en un granate (muestra FCAM-48).*

***Figura* 2.3.2.E.** *Cristal de granate reemplazado por anfíbol verde intenso en su borde (muestra FCAM-39).*

***Figura* 2.3.2.F.** *Sección de roca mostrando el paso de la asociación Grt + Omp a Omp + Amph y finalmente en su parte superior a Amph + Ep. La flecha señala la dirección en la que la muestra ha sido más retrogradada. Se puede observar como los granates comienzan a tener un borde de anfíbol verde-intenso. Asimismo, la onfacita va desapareciendo hasta que el anfibol la reemplaza completamente. El rutilo, en la parte inferior, pasa a Hem + Tnt. La foliación es evidente en la parte superior de la sección donde la roca ha sido más retrogradada mostrando la relación entre retrogresión y deformación (muestra FCAM-48).*

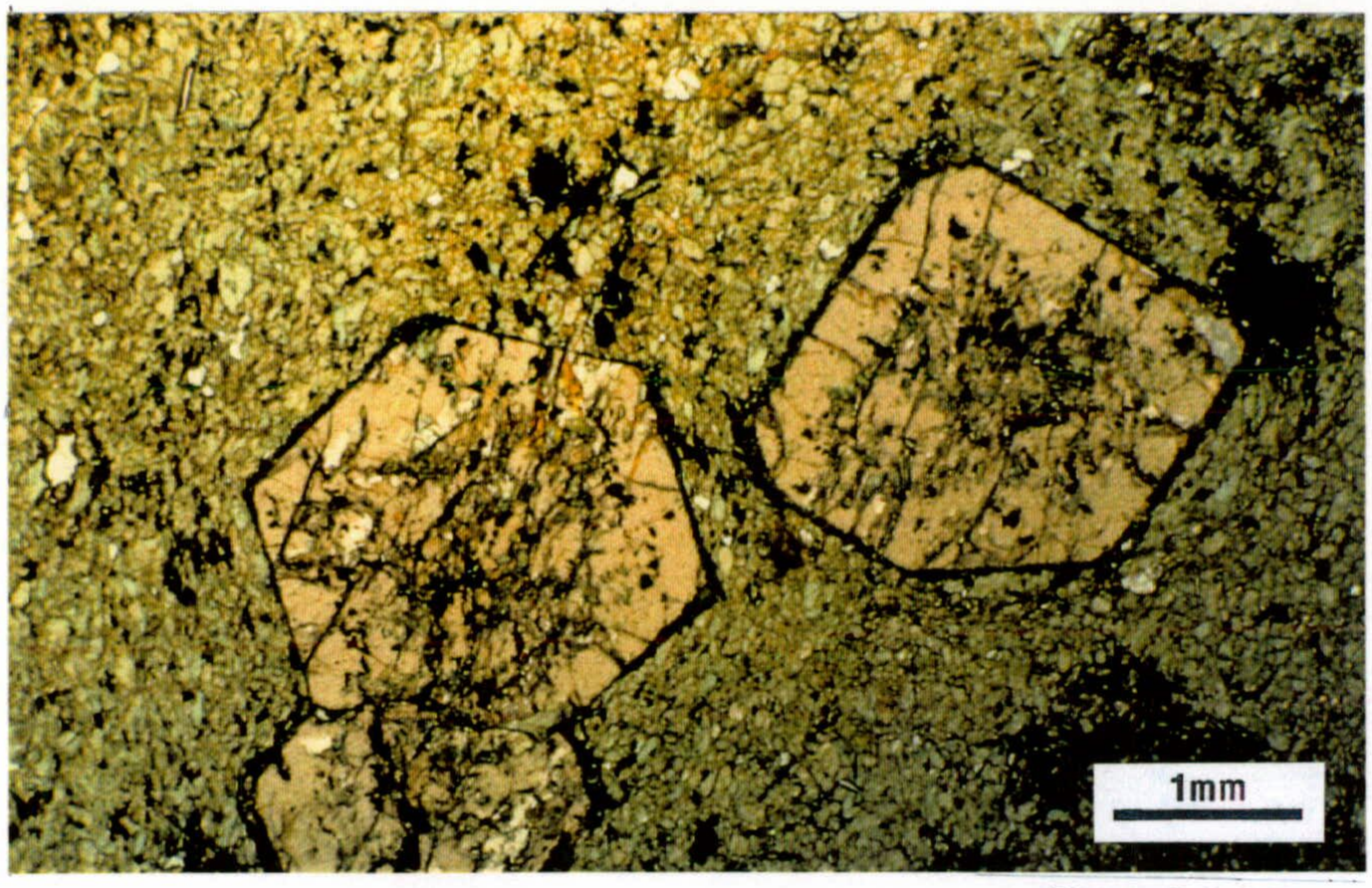


Figura 2.3.2.D.a

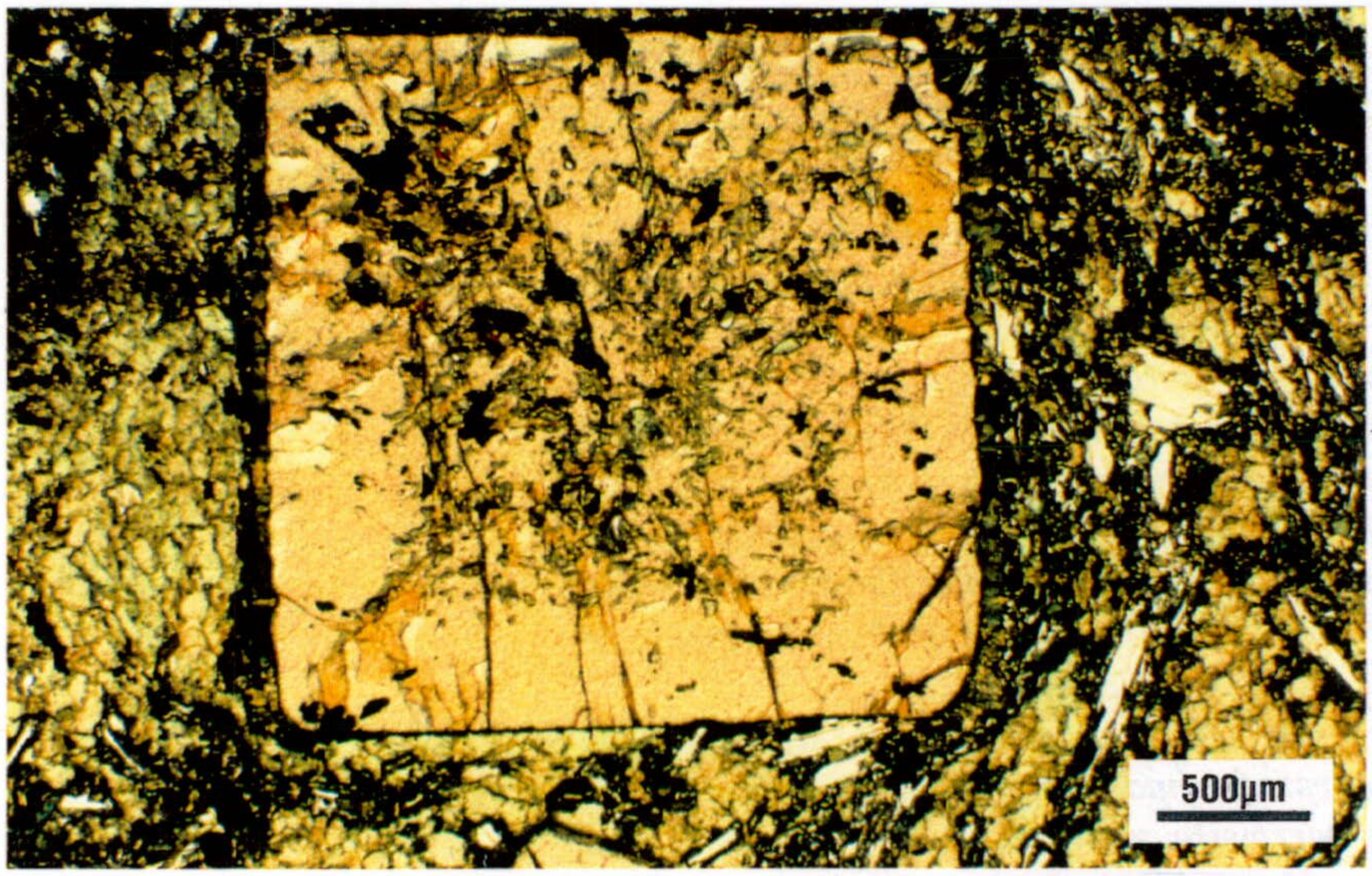


Figura 2.3.2.D.b

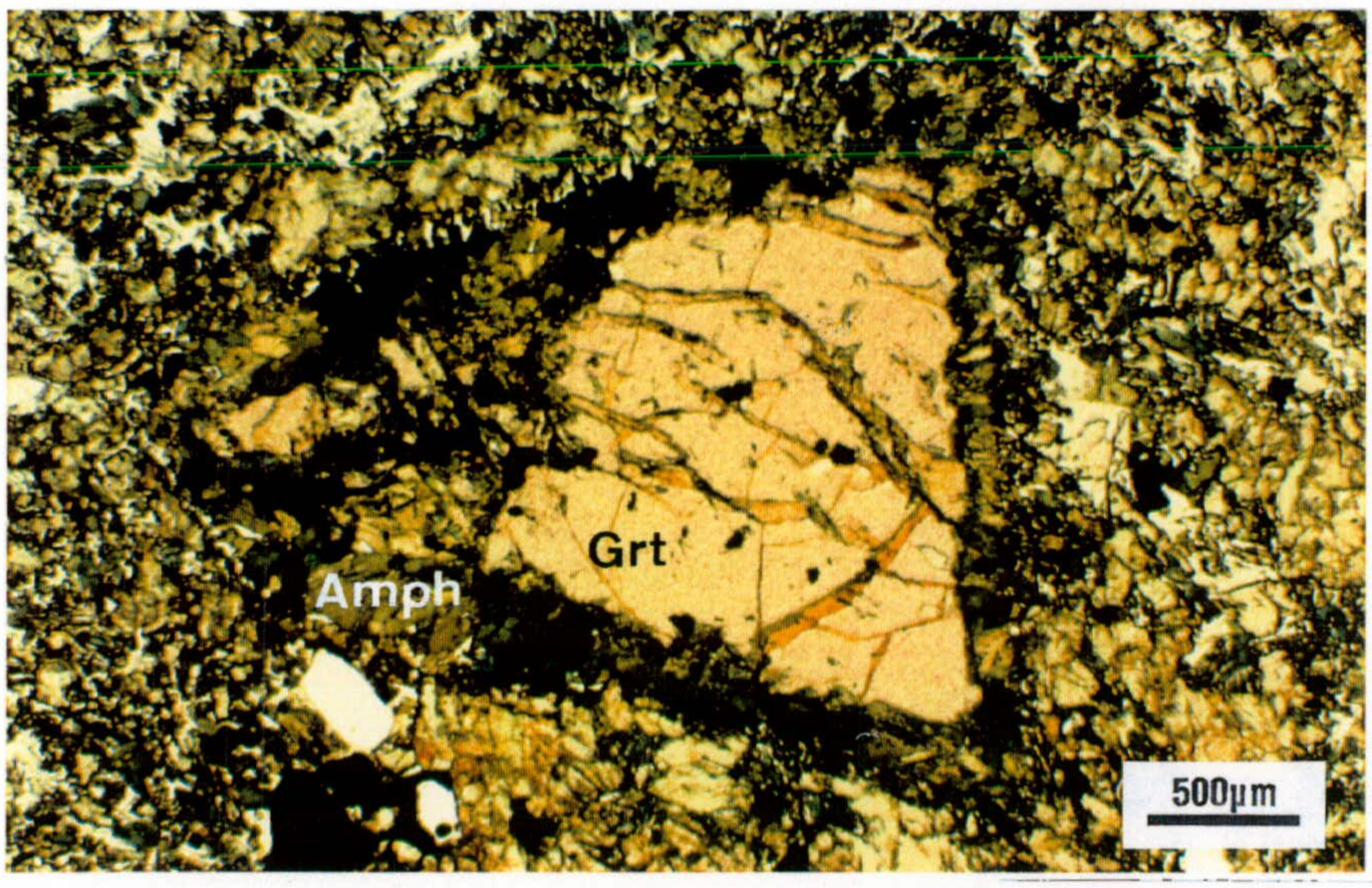


Figura 2.3.2.E.



Figura 2.3.2.F.

Figura 2.3.2.G.a *Cristal de distena englobando a un cristal de onfacita (muestra FCAM-36).*

Figura 2.3.2.G.b *La misma imagen que la figura 2.3.2.G.a con nícoles cruzados.*

Figura 2.3.2.G.c *Cristal de apatito (parte derecha) con abundantes inclusiones que le confieren un aspecto sucio (muestra FCAM-36).*

Figura 2.3.2.H. *Matriz en un esquisto metabasítico con cristales de paragonita o moscovita definiendo la foliación. Algunos cristales de glaucofana con bordes de barroisita han sido rotados y englobados por la foliación. La moscovita en sus bordes adquiere una tonalidad verde amarillenta relacionada con el incremento de celadonita como se verá en el capítulo de química mineral (muestra FCAM-4).*

Figura 2.3.2.I. *Cristal de anfíbol zonado que engloba un cristal de granate. El núcleo esta formado por glaucofana violácea, pasa gradualmente a barroisita verde azulada y en los bordes finalmente a pargasita verde intenso-amarillo intenso (muestra FCAM-5).*

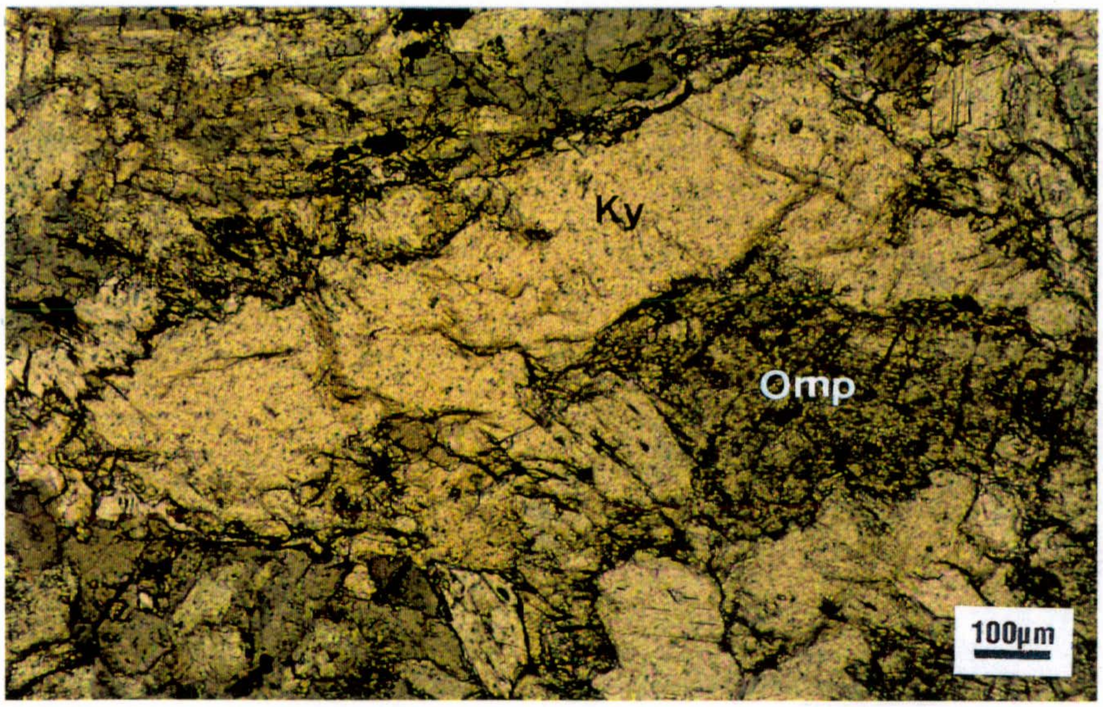


Figura 2.3.2.G.a

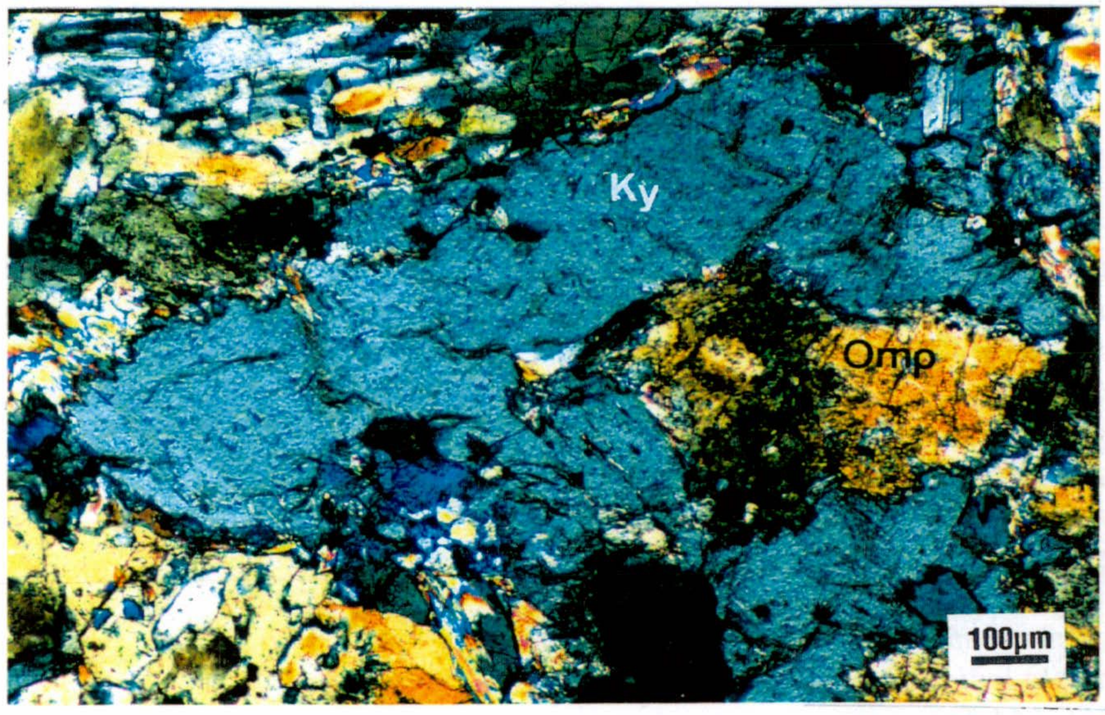


Figura 2.3.2.G.b

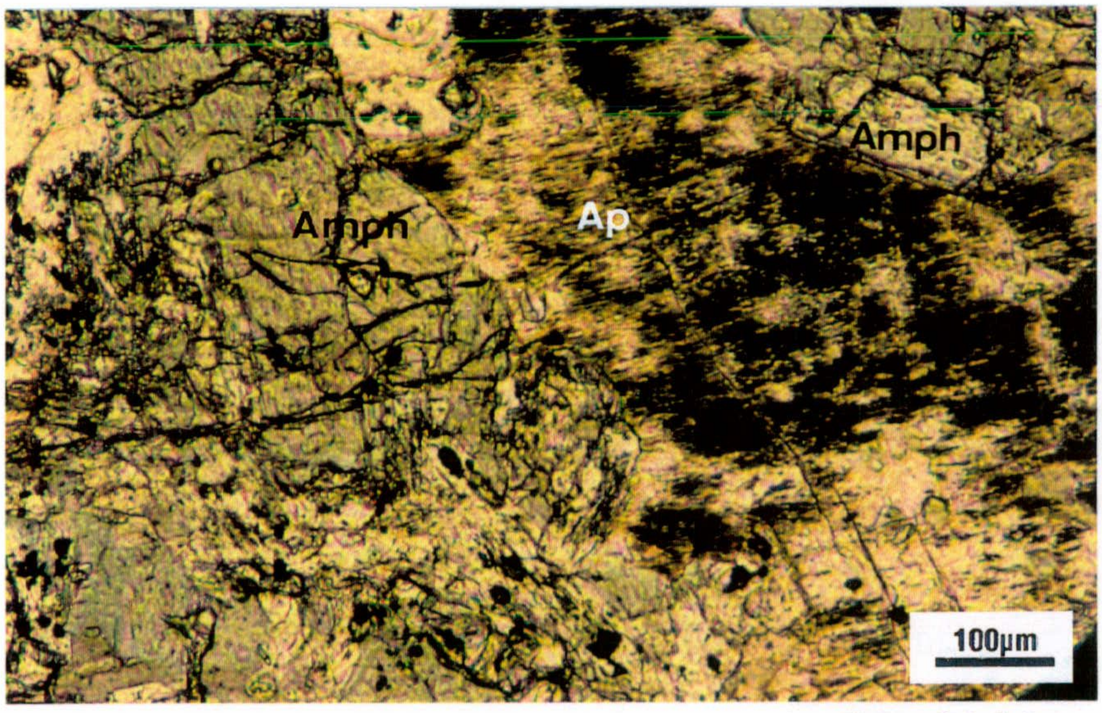


Figura 2.3.2.G.c



Figura 2.3.2.H.

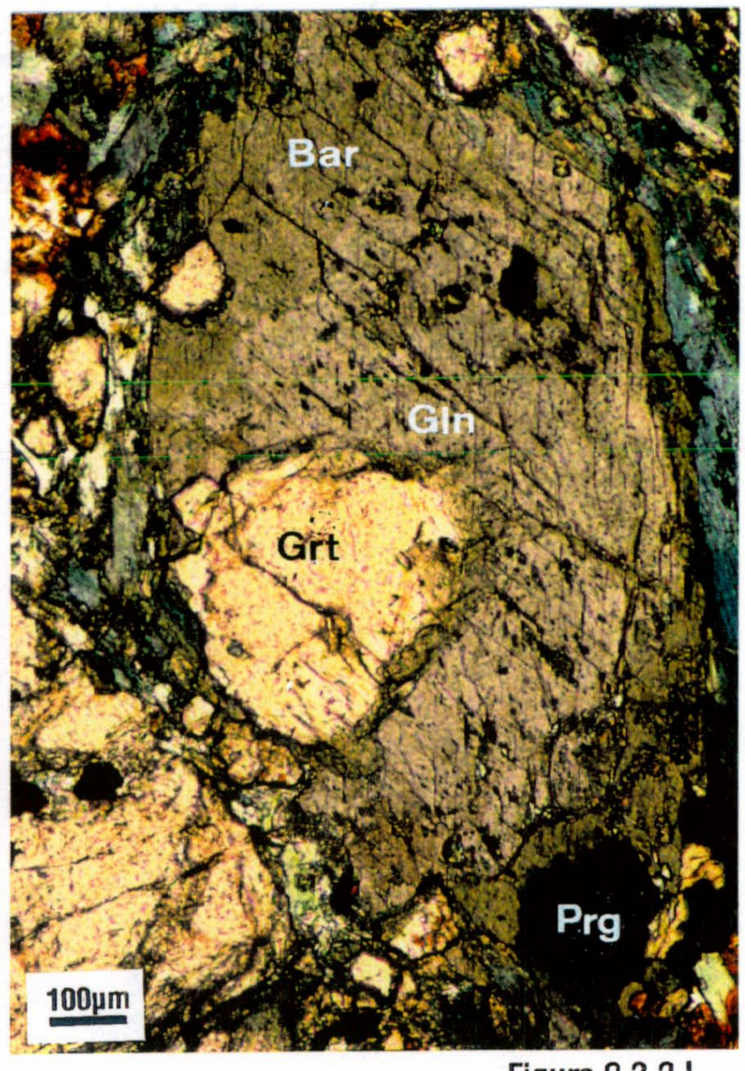


Figura 2.3.2.I.

***Figura* 2.3.2.J.** *Paragénesis tardía compuesta por clorita, actinolita y cuarzo (muestra FCAM-14).*

***Figura* 2.3.2.K.** *Banda de carbonato en esquistos metabasíticos con grandes cristales de granate y anfíbol (muestra FCAM-5).*

***Figura* 2.3.2.L.** *Porfidoblasto de anfíbol zonado con núcleo de glaucofana, zona intermedia de barroisita y borde de pargasita. Se aprecian inclusiones de biotita y clorita según la exfoliación del anfíbol (muestra FCAM-5).*

***Figura* 2.3.2.M.** *Grandes granates con núcleos ricos en inclusiones de glaucofana. Los anfíboles de la matriz están zonados a barroisita en sus bordes. Los granates pueden ser reemplazados por un agregado de clorita (muestra FCAM-23).*

***Figura* 2.3.2.N.** *Granates con inclusiones abundantes de anfíbol, apatito, epidota y cuarzo, en una matriz foliada que presenta bandas esporádicas de calcita teñida de rojo por óxidos de Fe secundarios (muestra FCAM-5).*

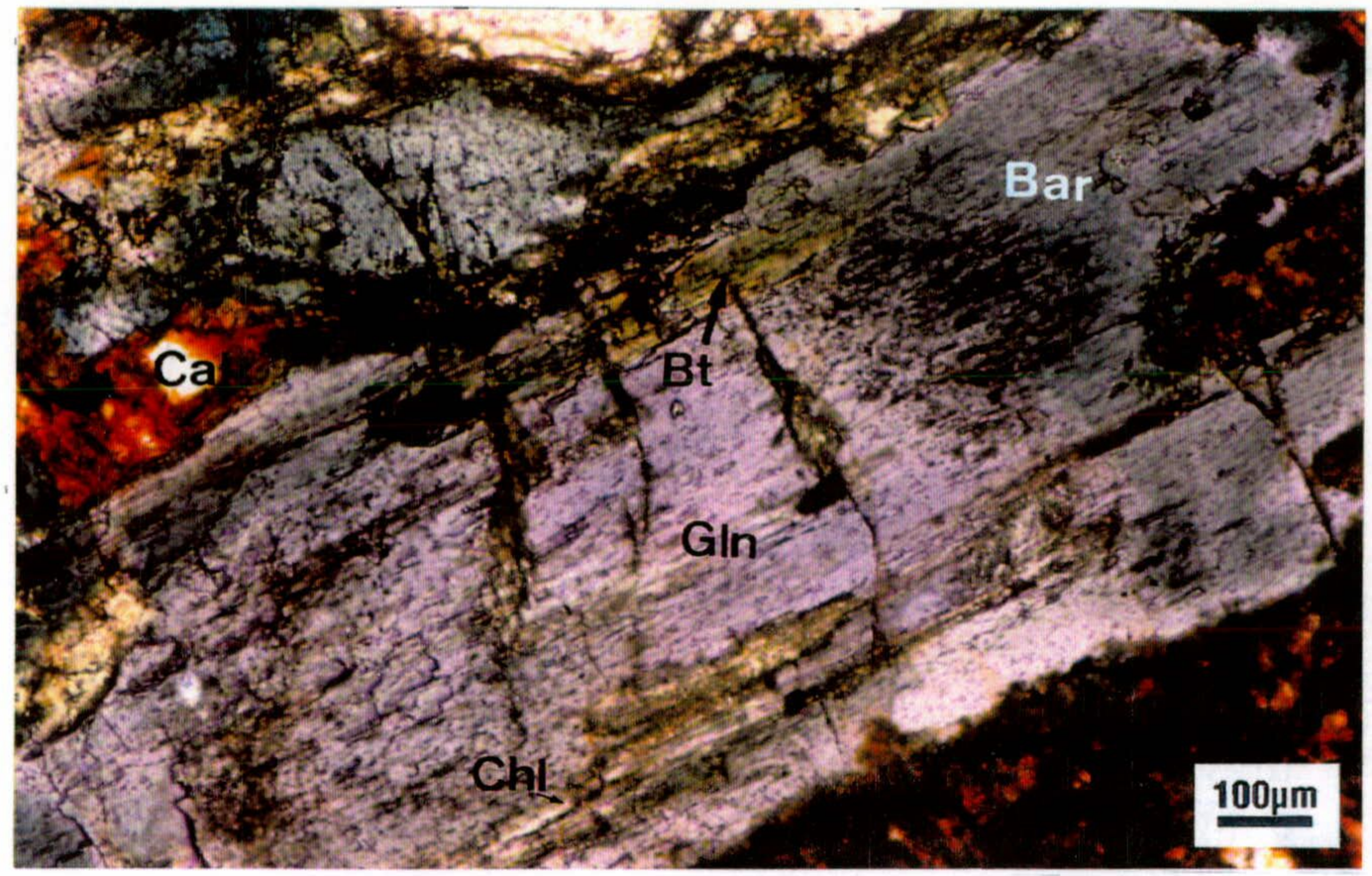


Figura 2.3.2.L.



Figura 2.3.2.J

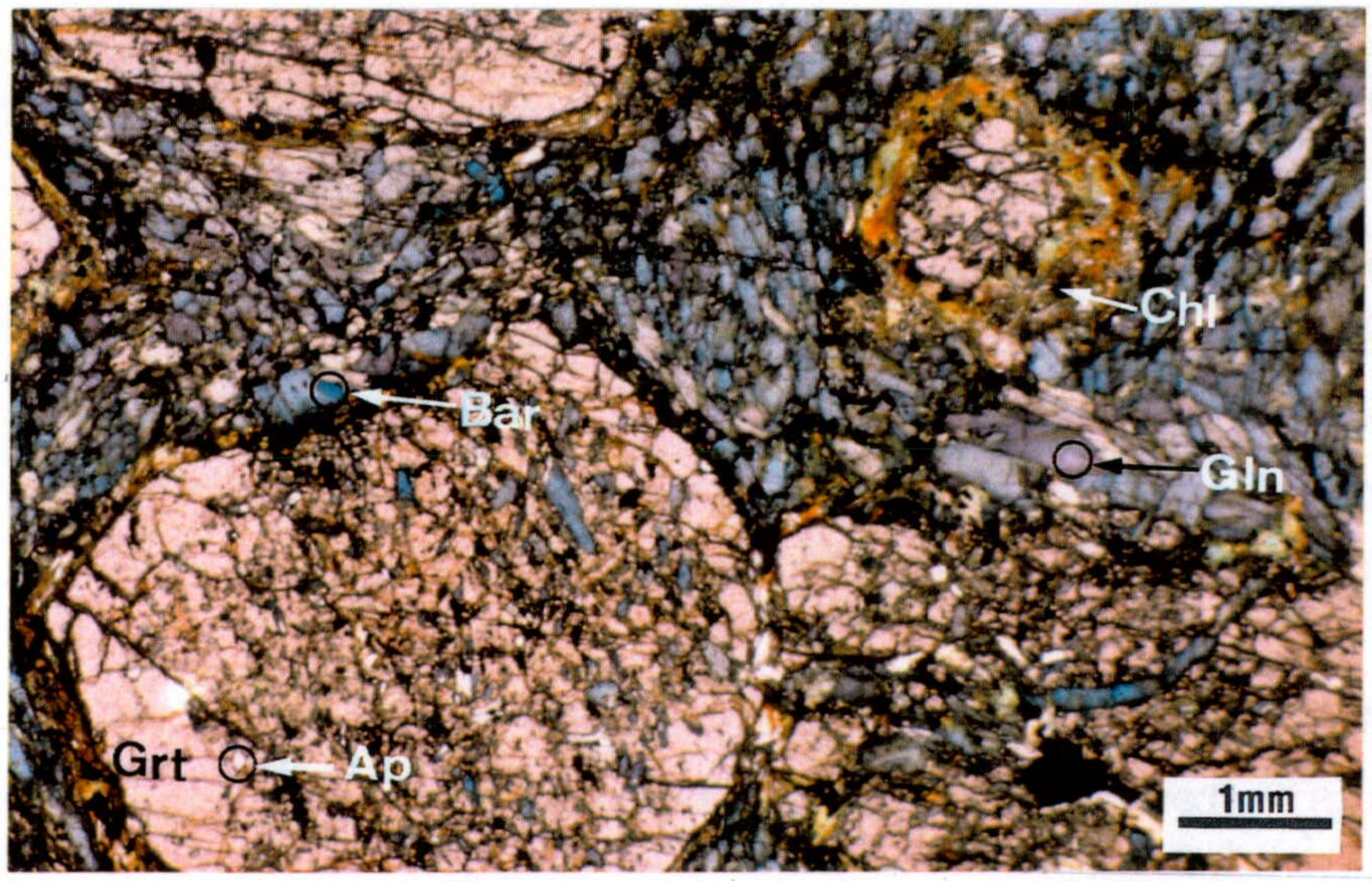


Figura 2.3.2.M.



Figura 2.3.2.K.

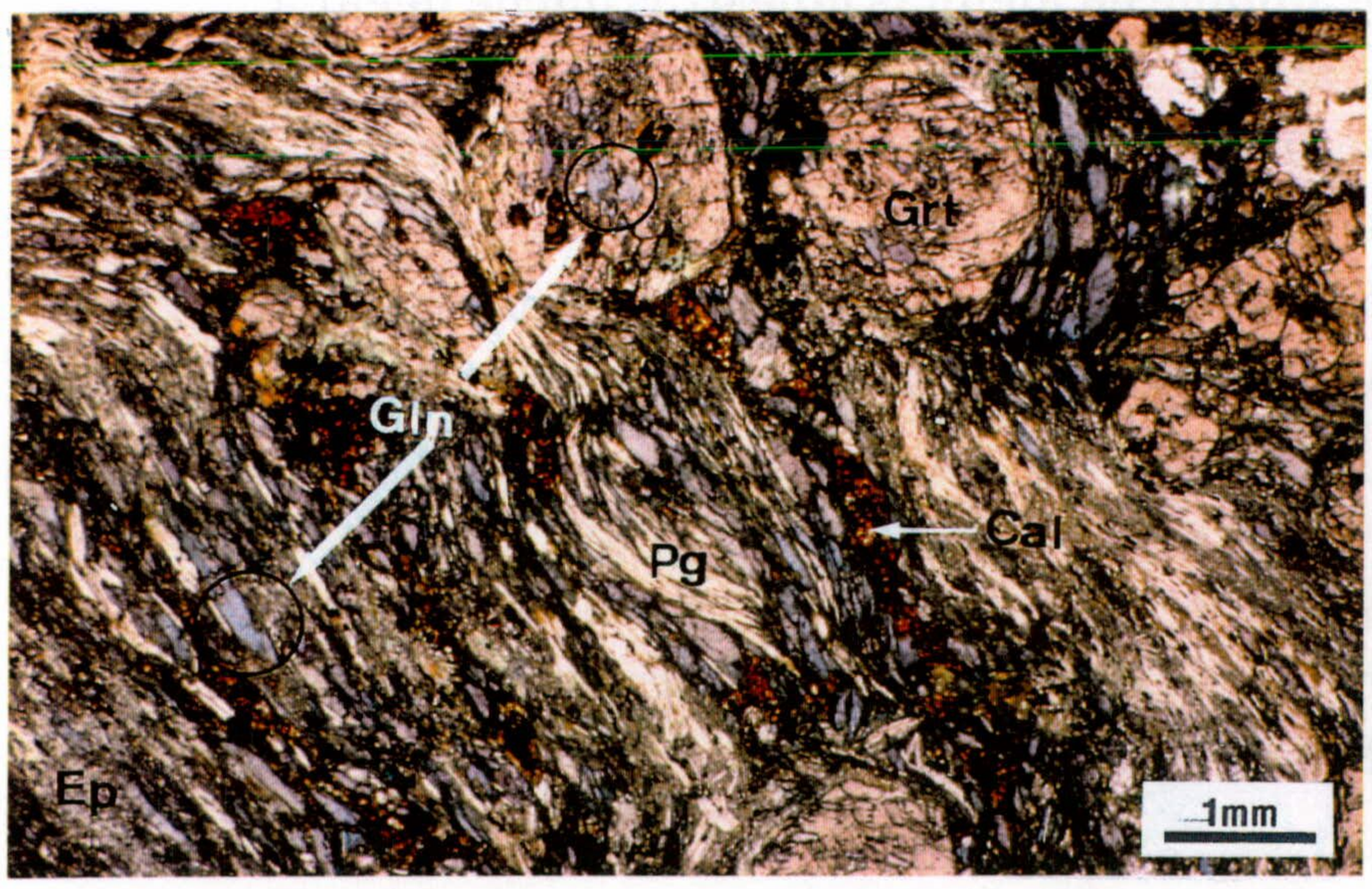


Figura 2.3.2.N.

frecuentes y se encuentran reemplazando a la distena. La distena en la matriz llega a dar poikiloblastos que engloban parcialmente cristales de onfacita y apatito (figura 2.3.2.G.a, b y c). La onfacita presenta bordes de simplectita de anfíbol y albita y con frecuencia es reemplazada por el anfibol verde-violáceo que puede llegar a ser mayoritario en la roca y es claramente posterior a la onfacita, la distena y el granate. También son frecuentes grandes cristales de apatito xenomorfo con abundantes microinclusiones que le confieren un aspecto oscuro (figura 2.3.2.G.c).

En relación con los mármoles, aparecen esquistos azules. Están formados por anfibol, paragonita, epidota, y clorita definiendo la foliación (figura 2.3.2.H.). Los anfíboles se presentan como cristales alargados orientados con la foliación y están zonados. Generalmente consisten en un núcleo de anfíbol violeta pálido que pasa a verde-azul en los bordes y grietas, con mayor desarrollo en los extremos (figura 2.3.2.H.). En algunos cristales el anfíbol verde-azul se zona a otro con pleocroismo verde intenso-verde-amarillo pálido.

Los anfíboles pueden preceder a la foliación que llega entonces a rodearlos. Se observan algunos cristales fragmentados de anfíbol cuya rotura debió ser tardía por presentar la zonación con los tres tipos de anfíbol incompleta. Cuando son previos a la foliación son con frecuencia subidiomórficos (figura 2.3.2.I.).

Las micas son paragonita y moscovita fengítica. Los cristales de moscovita son reemplazados por biotita en sus extremos siguiendo el mismo esquema que los anfíboles (figura 2.3.2.I.).

La clorita es poco abundante aunque en algunas muestras puede llegar a ser mayoritaria junto con anfibol actinolítico tardío y cuarzo (figura 2.3.2.J.).

Es los esquistos aparecen con frecuencia bandas con carbonato, anfíbol, granate, clorita y apatito (figura 2.3.2.K.). En estas bandas el anfíbol es de mayor tamaño y está desorientado. Presenta el mismo patron de zonación que fuera de las bandas pero mejor desarrollado. También puede presentar intercrecimientos de clorita y biotita (figura 2.3.2.L.). Los granates son grandes y subidiomorfos y presentan inclusiones de anfíbol violeta claro, carbonato, apatito y epidota. Están reemplazados en sus bordes por clorita (figura 2.3.2.M). Las inclusiones de anfíbol no estan zonadas y se corresponden con los núcleos de los cristales zonados de la matriz (figura 2.3.2.N). El carbonato está

impregnado de óxidos de hierro incluso en las inclusiones dentro del granate. Los apatitos son grandes, xenomórficos y libres de inclusiones. Cuando están presentes como inclusiones dentro del granate son idiomórficos.

También aparecen anfibolitas con grandes cristales de granate idiomórfico (hasta 1.2 cm)(figura 2.3.2.M.). Presentan foliación definida por anfíbol y cantidades menores de clorita, epidota y paragonita. Los granates presentan un nucleo lleno de inclusiones de anfíbol violáceo que se zona a verde-azul cuando esta conectado con la matriz por grietas en relación con las cuales aparece mica blanca y clorita. El anfibol de la matriz está zonado con núcleos violáceos que pasan a verde-azul y finalmente a verde intenso-oliva claro. Los cristales de anfíbol de la matriz presentan bordes corroidos por clorita y albita. En contacto con la clorita el anfíbol puede ser idiomorfo presentando tonalidades verde intenso-oliva claro. En estas rocas, también hay apatito y rutilo como crsitales xenomórficos. El apatito está libre de inclusiones.

2.3.3. Caldera.

2.3.3.a. Grupo-1.

Están presentes en la parte más alta del afloramiento. Se trata de rocas con texturas porfiricas y ofíticas-subofíticas. Estan compuestas primordialmente de anfibol, piroxeno y granate. El piroxeno está reemplazado en diferentes proporciones por una simplectita de anfibol y albita. No muestran gran diferencia con las del afloramiento de Camarate. No obstante, son aún menos abundantes que en éste.

2.3.3.b. Grupo-2.

Son en su mayoría anfibolitas. Estan compuestas por anfibol verde-azul a verde intenso, epidota y albita. No presentan onfacita y el granate es muy escaso, apareciendo sólo relictos. Presentan con frecuencia titanita y hematites.

En otras ocasiones se presentan esquistos con clorita y actinolita, con cantidades menores de cuarzo.

2.3.4. Bacares.

En este afloramiento se reconocen rocas ígneas que preservan su mineralogía original, con transformaciones limitadas que pasaremos a decribir, y anfibolitas que preservan las texturas ígneas pero muestran un reemplazamiento avanzado o total de la mineralogía ígnea. Por este motivo, en primer lugar serán decritas las texturas de los protolitos sin transformar, a continuación las primeras transformaciones y finalmente la mineralogía de las rocas más transformadas. Las rocas más transformadas corresponden al tipo Grupo-1.

Transformaciones semejantes han sido previamente descritas en el área de Cobdar (Voet, 1967; Franz *et al.*, 1988; Puga *et al.*, 1989) y en el área de Lubrín (Nijhuis, 1964; Morten *et al.*, 1987;Soto, 1991). No obstante, a pesar de las similitudes texturales, en la descripción que a continuación se hace, se matizan algunas diferencias y se completan con características no descritas previamente.

Las rocas presentan textura ofítica de grano medio a grueso que consiste en olivino + plagioclasa + augita (rica en Ti) + ilmenita + apatito (figura 2.3.4.A.a y b). El piroxeno es substituido por anfíbol titanífero con fuerte pleocroismo en tonos marrones que también cristaliza intersticialmente (figura 2.3.4.B.).

Muchas rocas representan también cumulados de olivino y plagioclasa con escaso clinopiroxeno.

Esporádicamente aparecen xenolitos alumínicos con anortita + corindón + espinela (figura 2.3.4.C.). Estos son equivalentes a los presentes en el área de Cobdar y también pueden ser reconocidos en el pequeño afloramiento de Lubrín tratándose pues de una característica generalizada de estas rocas. Estos xenolitos presentan reacción con los minerales de la roca que los engloba.

Los olivinos presentan características ópticas que podrían estar motivadas por microinclusiones que no han podido ser determinadas a escala óptica ni con la ayuda del SEM. Estas microinclusiones que se disponen orientadas, confieren un aspectos oscuro al olivino y su interacción con la luz polarizada produce un débil efecto pleocroico (figura 2.3.4.D.). Banfield *et al.* (1990) describen una alteración y oxidación subsólidus muy similar en olivinos de

andesítas basálticas en Albert Rim (Oregón sur-central) mediante la ayuda de TEM. Estos autores describen densas matrices de inclusiones de magnetita que crecen orientadas coherentemente dentro del olivino junto con una fase amorfa de composición olivínica. Posteriormente aparece laihunita (una fase con estructura de olivino distorsionada, rica en Fe^{3+} compensado en cargas mediante vacancias, interpretada en estudios experimentales como una fase procedente de la oxidación de la fayalita). La similitud óptica de los olivinos descritos en los basaltos andesíticos de Abert Rim con los presentes en estas rocas (olivinos con similares características han sido descritos en el área de Cobdar) hace pensar que se trate de un proceso similar, aunque este punto no ha sido confirmado en este trabajo. Banfield *et al.* (1990) interpretan estas alteraciones como procesos subsólidus en el rango de temperaturas de 800 a 400 °C.

El contacto entre olivino y plagioclasa muestra la formación progresiva de una doble corona de ortopiroxeno y anfibol (figura 2.3.4.D.). El ortopiroxeno crece en contacto con el olivino y el anfíbol con la plagioclasa. Los cristales de ambas fases en la corona doble presentan un hábito radial.

Al tiempo que se desarrolla la doble corona, el olivino se descompone a ortopiroxeno y magnetita (probablemente como consecuencia del progreso de la alteración del olivino, previamente descrita; figura 2.3.4.E.) presentando una textura vermicular.

La formación de coronas de anfíbol-ortopiroxeno en la interfase entre plagioclasa y olivino ha sido descrita frecuentemente en gabros y su origen ha sido objeto de discusion entre una alteración subsólidus y un proceso de metamorfísmo prograd0 (Mongkoltip y Ashworth, 1983; Joesten, 1986a; Ashworth, 1986; Joesten, 1986b; Johnson y Carlson, 1990; Ashworth *et al.*, 1992; Turner y Stüwe, 1992).

En estas rocas la interpretación más probable es el metamorfismo prograd0 dado el desarrollo posterior de sucesivas dobles coronas sobre la anterior. En éstas, la lámina externa sigue estando formada por un anfíbol acicular similar al de la primera corona, mientras que la lámina interior está formada por un anfíbol decusado rico en K (figura 2.3.4.F.a y b). Se han llegado a observar hasta tres dobles coronas sobreimpuestas. Asimismo, el desarrollo de granates a partir de la doble corona apoya la interpretación de un proceso prograd0 (figura 2.3.4.F. y G).

A partir del anfíbol crecen pequeños cristales de granate rico en Mn y Ca que progresivamente van rodeando al antiguo olivino hasta aislarlo completamente. Estos granates son ricos en inclusiones de anfíbol y conforme crecen de tamaño toman hábito euhédrico.

La plagioclasa presenta inclusiones aciculares, con hábito palmeado, de zoisita y, en menor cantidad, distena. En otras ocasiones son reemplazadas por anfíbol verde-azul con fuertes zonaciones de color.

El anfíbol rico en titanio que reemplaza a las augitas titaníferas es recrecido topotácticamente por anfíbol verde y en su interior aparecen exsoluciones de ilmenita.

La ilmenita desarrolla una corona acicular de anfíbol similar al de la lámina externa de la doble corona que se desarrolla en el contacto plagioclasa-olivino.

El piroxeno permanece estable mientras que las otras fases ígneas se desestabilizan. Una vez alcanzado un reemplazamiento avanzado de las otras fases, el piroxeno es reemplazado por anfíbol verde que lo substituye topotácticamente respetando su forma. En el anfíbol verde que lo reemplaza aparecen inclusiones de rutilo.

Conforme progresa el reemplazamiento metamórfico en la roca, el olivino es totalmente substituido por ortopiroxeno y magnetita y de modo intersticial comienza a crecer un anfíbol incoloro o débilmente coloreado en tonos verdes.

El anfíbol crece reemplazando las fases que quedan sin alterar hasta que llega un momento en que la roca está compuesta en la posición que previamente ocupaba la plagioclasa exclusivamente por anfíbol, epidota y cantidades menores de albita (junto con distena minoritaria). En estos dominios aparece también paragonita.

En ocasiones no llega a nuclear granate en las coronas entre plagioclasa y olivino aunque el anfíbol preserva la disposición acicular de los cristales, pudiendose reconocer la posición de los granos previos de olivino (figura 2.3.4.H.).

Otras veces, en la posición del olivino aparece talco junto con anfíbol incoloro.

No se ha observado la aparición de onfacita en los dominios de olivino o en la posicion del antiguo clinopiroxeno aunque esta asociación ha sido descrita en

Cobdar y se observa en anfibolitas de otros pequeños afloramientos en el área entre Lubrín y Cobdar, asociados a la Formación Huertecica.

La similitud morfologica y mineral con las rocas de grano grueso del Grupo-1 de Lugros sugieren que estas transformaciones representan la evolución previa al desarrollo de las asociaciones minerales eclogíticas encontradas en las rocas de Lugros.

***Figura* 2.3.4.A.a.** *Textura ofítica en gabros de Bacares (muestra BA-21).*

***Figura* 2.3.4.A.b.** *Idem figura 2.3.4.A.a con nícoles cruzados.*

***Figura* 2.3.4.B.** *Anfíbol rico en titanio reemplazando augita titanífera (muestra BA-20-2).*

***Figura* 2.3.4.C.** *Xenolito rico en Al que muestran la mineralogía típica compuesta por espinela, corindón y anortita (muestra BA-19).*

***Figura* 2.3.4.D.** *Cristales de olivino que muestran el aspecto oscuro que le confieren diminutas microinclusiones indicadas por la flecha negra. En el contacto entre olivino y plagioclasa se desarrolla una doble corona de ortopiroxeno y anfíbol pargasítico (muestra BA-20).*

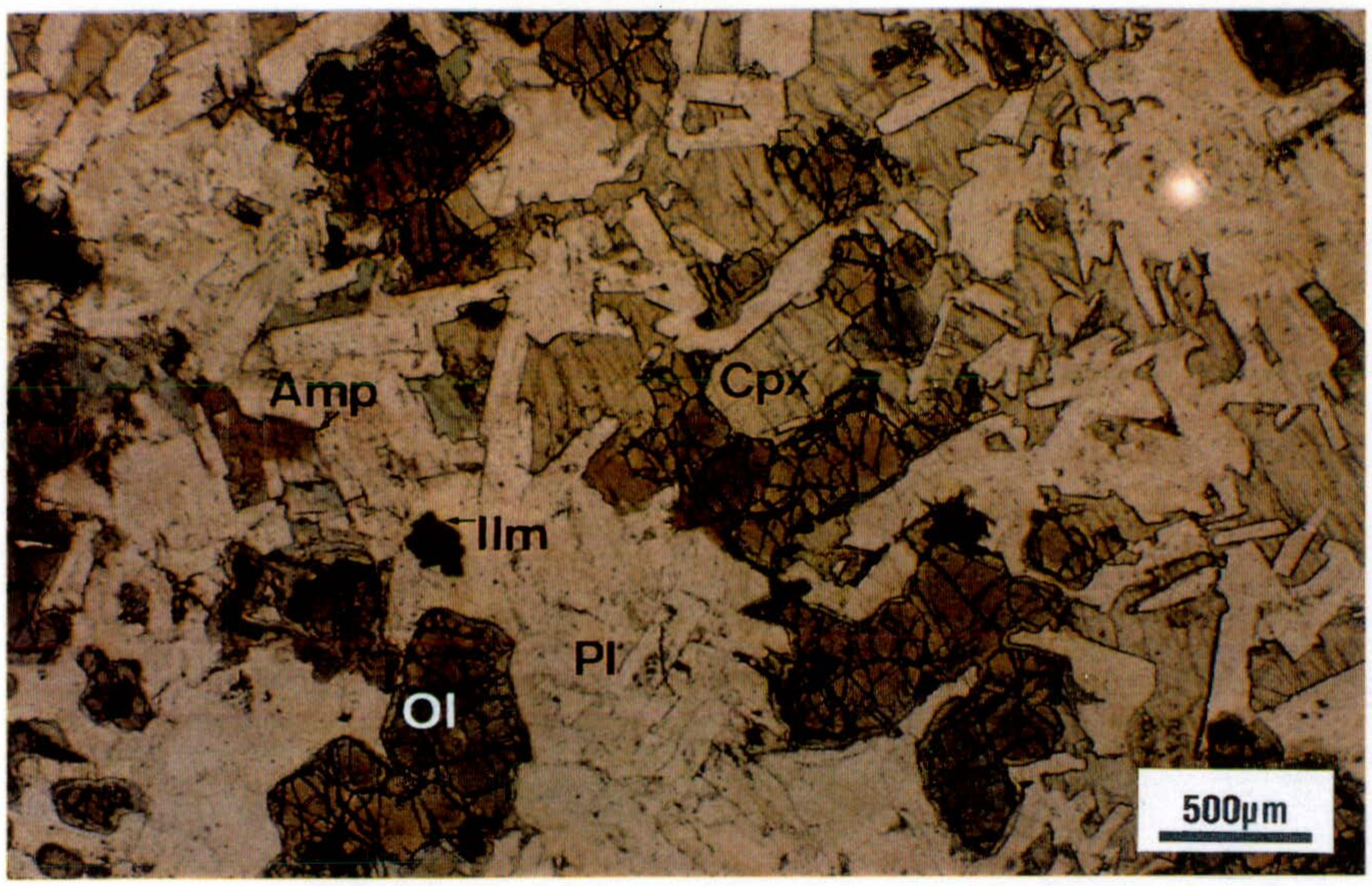


Figura 2.3.4.A.a

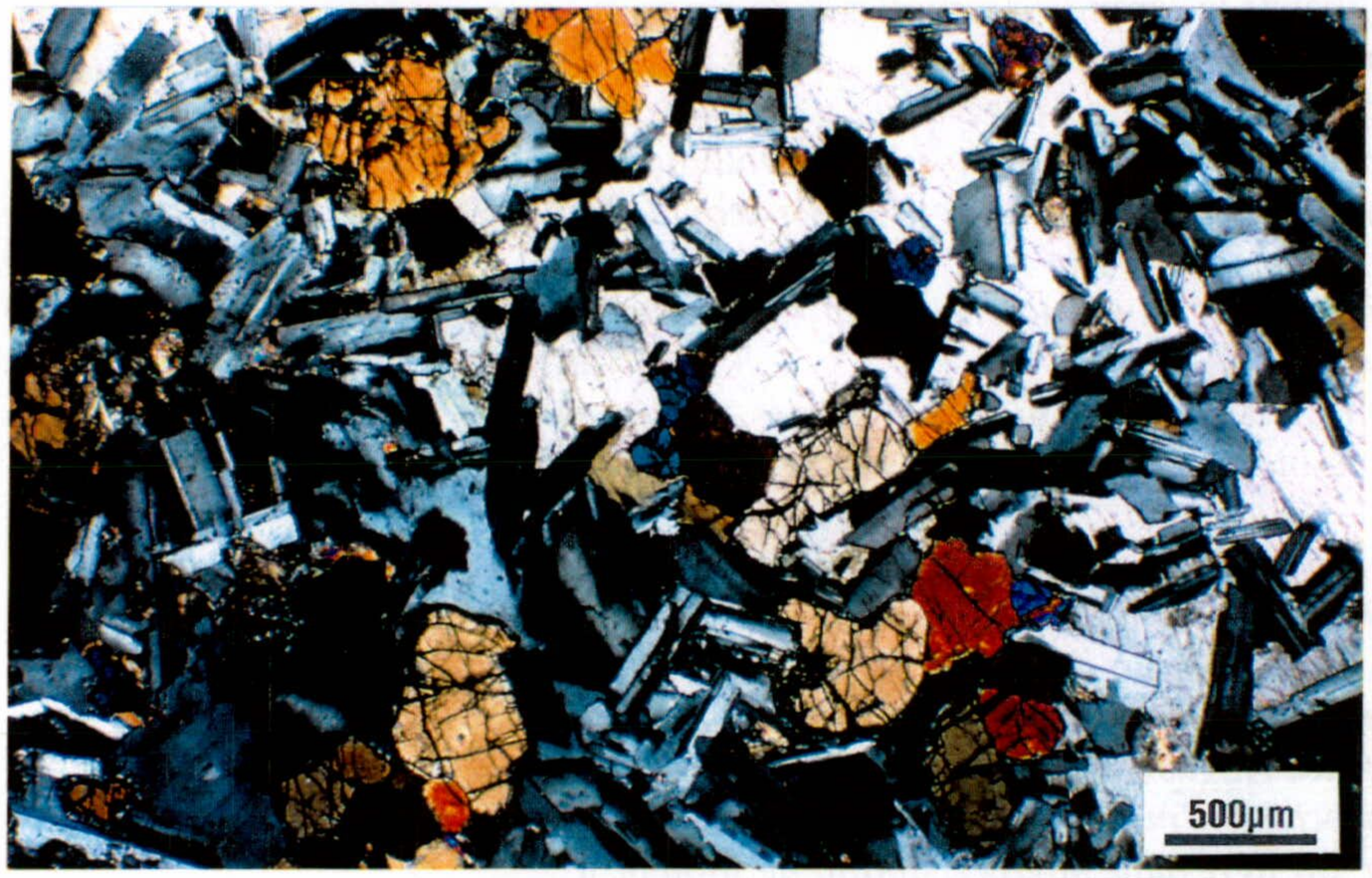


Figura 2.3.4.A.b

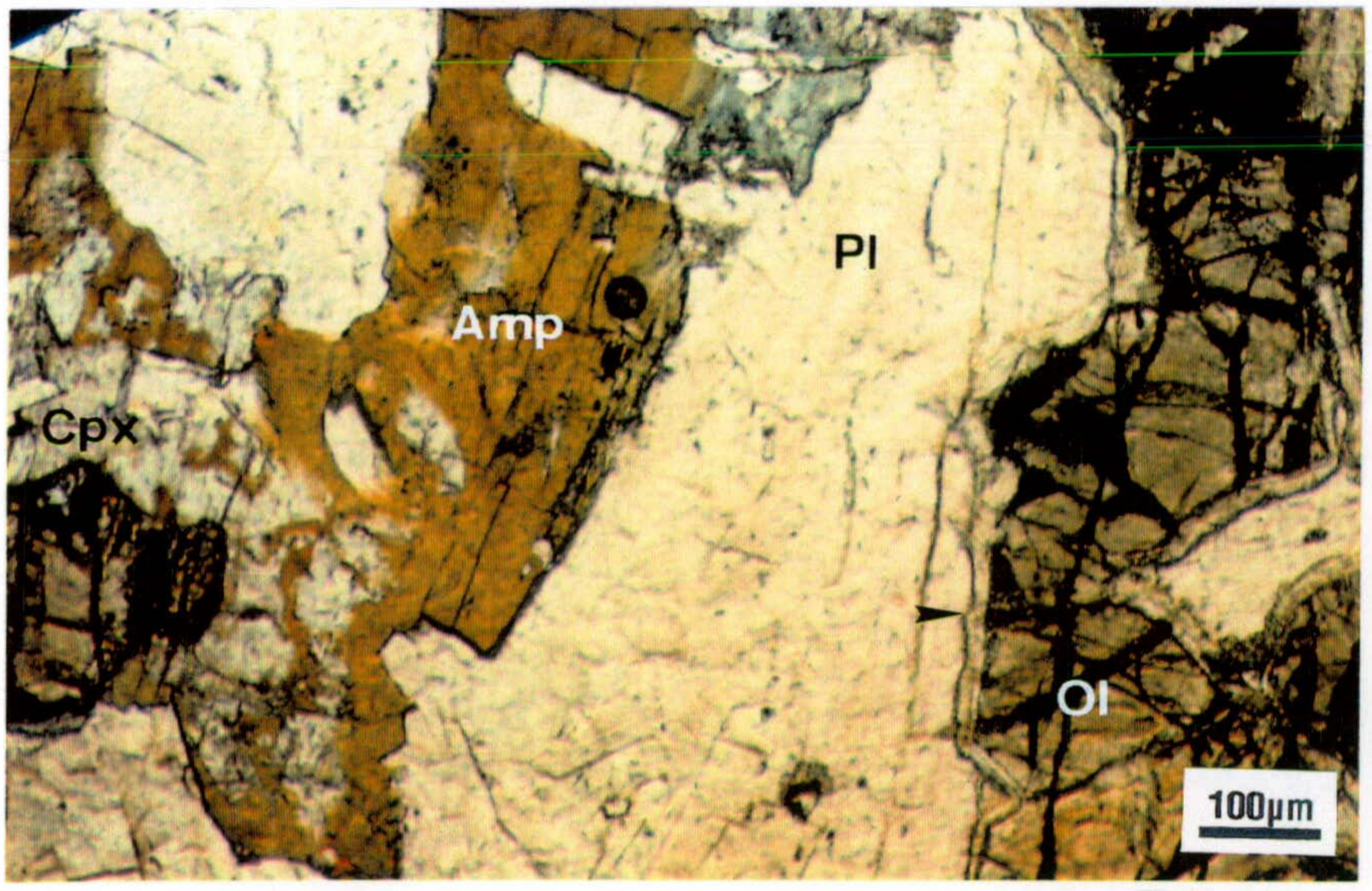


Figura 2.3.4.B.

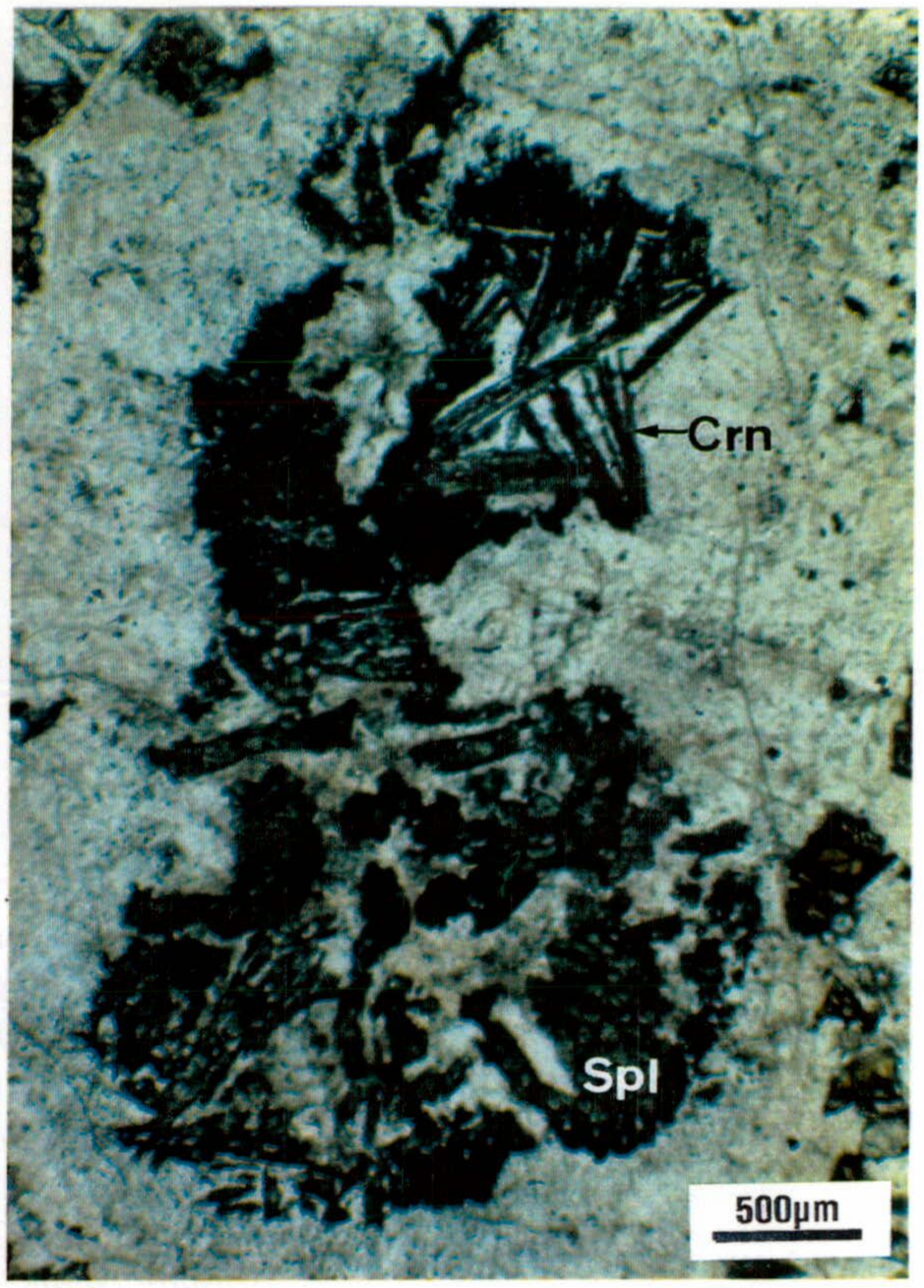


Figura 2.3.4.C.

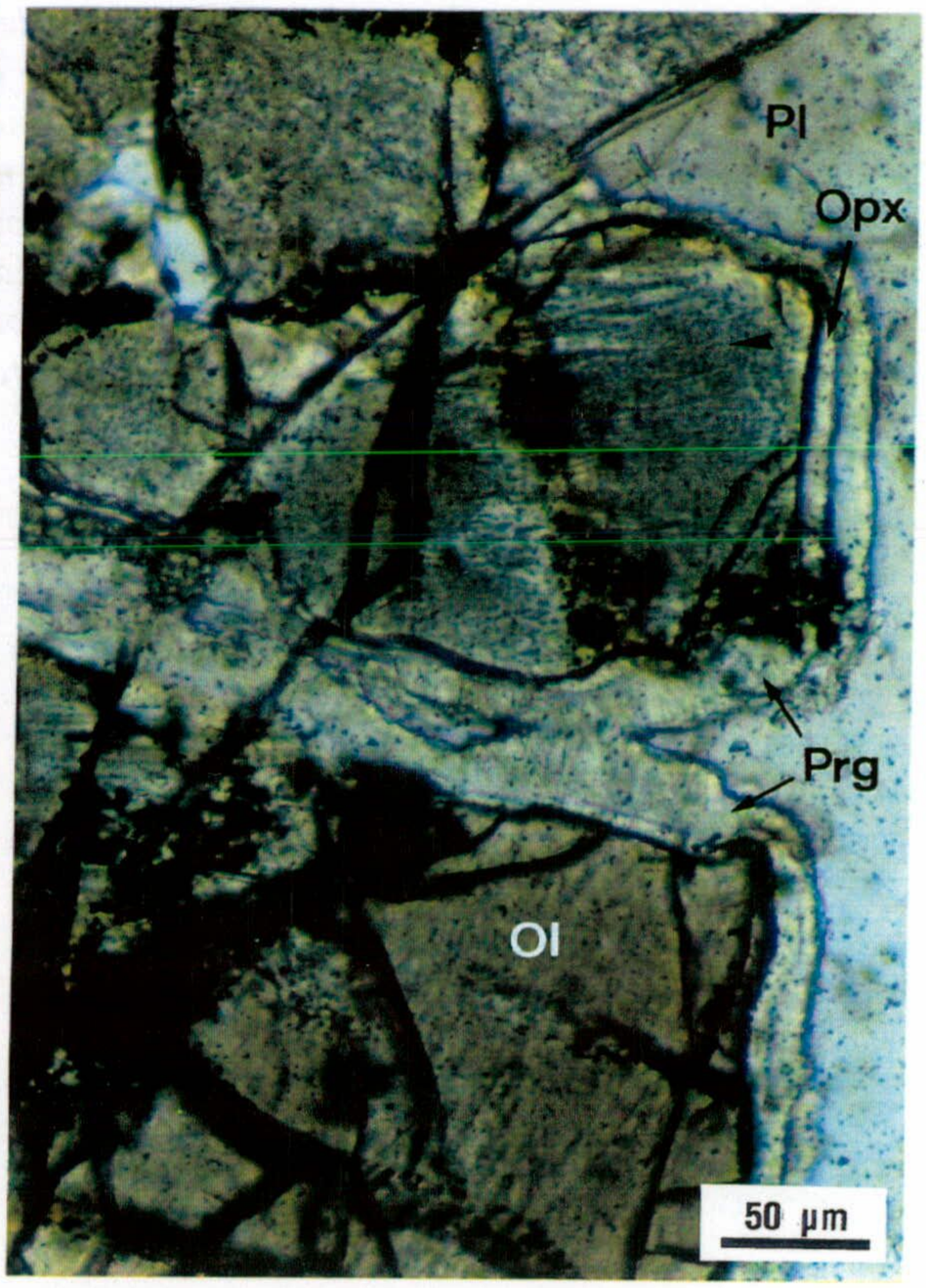


Figura 2.3.4.D.

***Figura* 2.3.4.E.** *Olivino reemplazado por ortopiroxeno y magnetita al tiempo que el anfíbol de la corona va reemplazando progresivamente la plagioclasa (muestra BA-20).*

***Figura* 2.3.4.F.a** *Detalle de corona de anfíbol pargasítico y ortopiroxeno entre olivino y plagioclasa. El olivino ha sido totalmente reemplazado por ortopiroxeno y magnetita. A partir de la primera corona (1) se desarrolla una segunda corona de anfíbol pargasítico (2) en relación con la cual se desarrolla granate (muestra BA-20).*

***Figura* 2.3.4.F.b** *Idem figura 2.3.4.F.b con nícoles cruzados. La línea formada por flechas indica el contacto entre las dos láminas de anfíbol radial..*

***Figura* 2.3.4.G.** *Detalle de corona de granate que se desarrolla a partir del anfíbol que a su vez formaba una corona alrededor del antiguo olivino. El olivino ha sido reemplazado por ortopiroxeno y magnetita.(muestra BA-20).*

***Figura* 2.3.4.H.** *Textura ofítica en gabros de Bacares totalmente reemplazada por la asociación metamórfica. La plagioclasa está reemplazada por un agregado microcristalino de anfíbol y epidota (muestra BA-8).*



Figura 2.3.4.E.

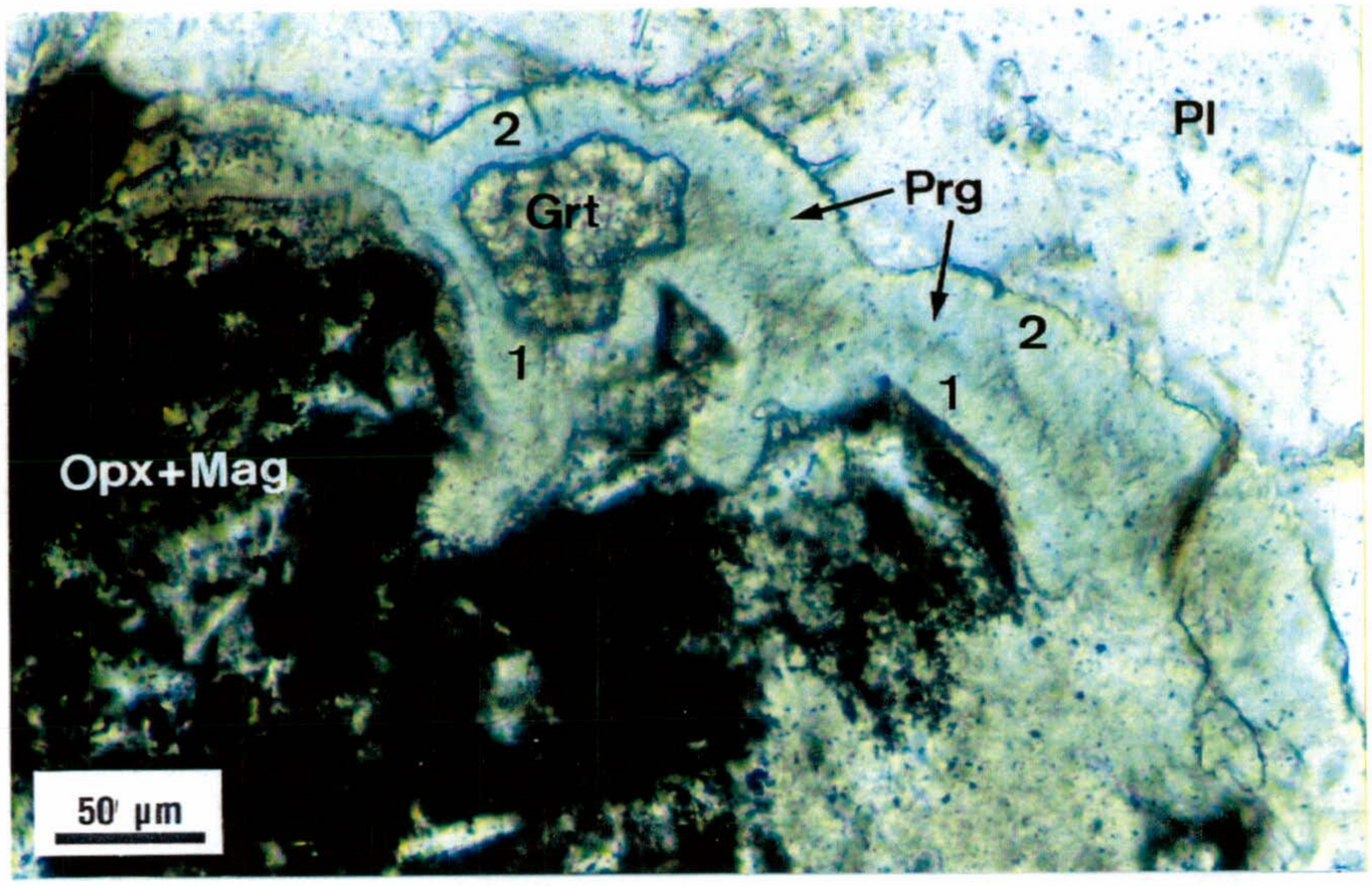


Figura 2.3.4.F.a

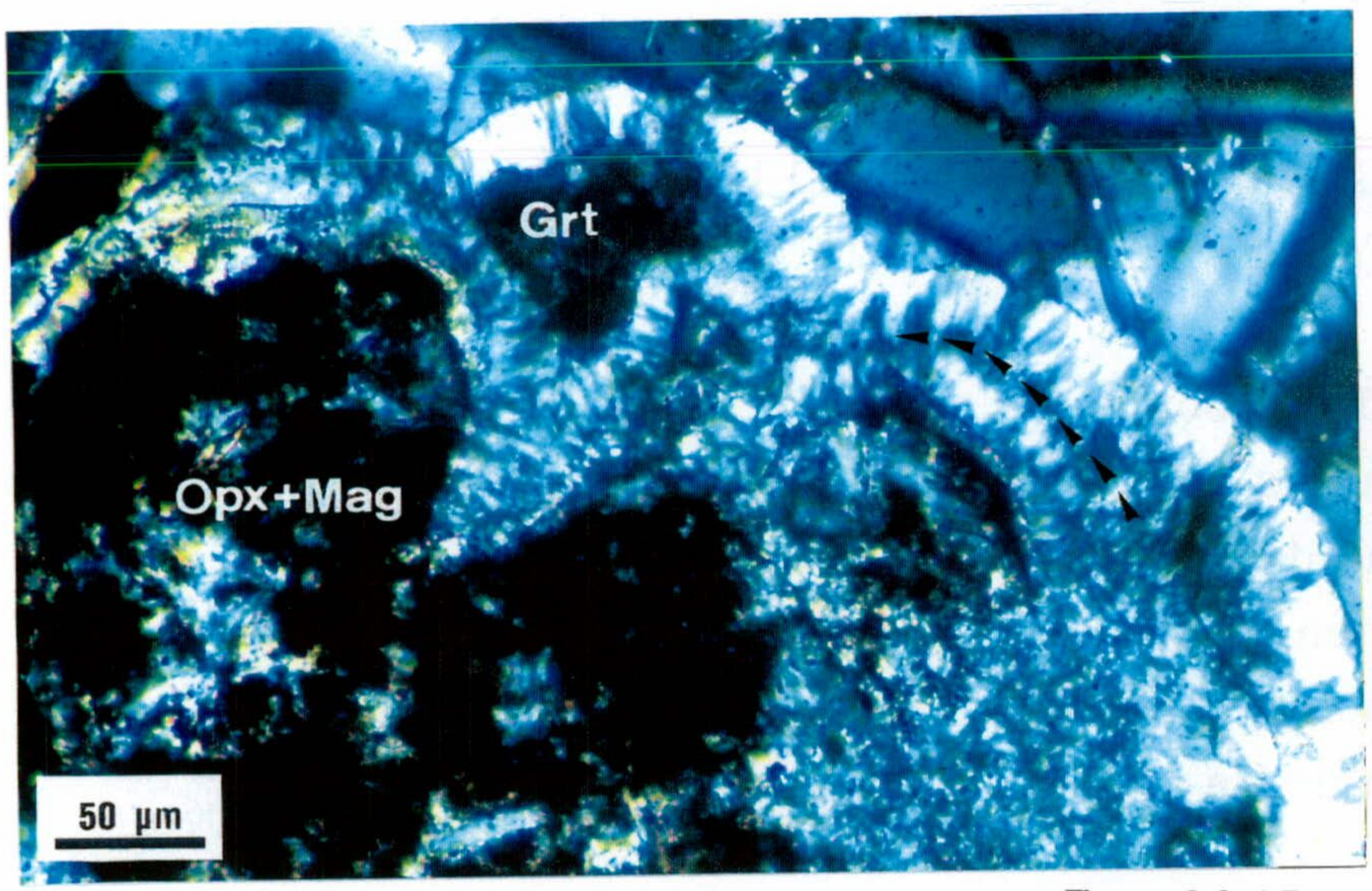


Figura 2.3.4.F.b

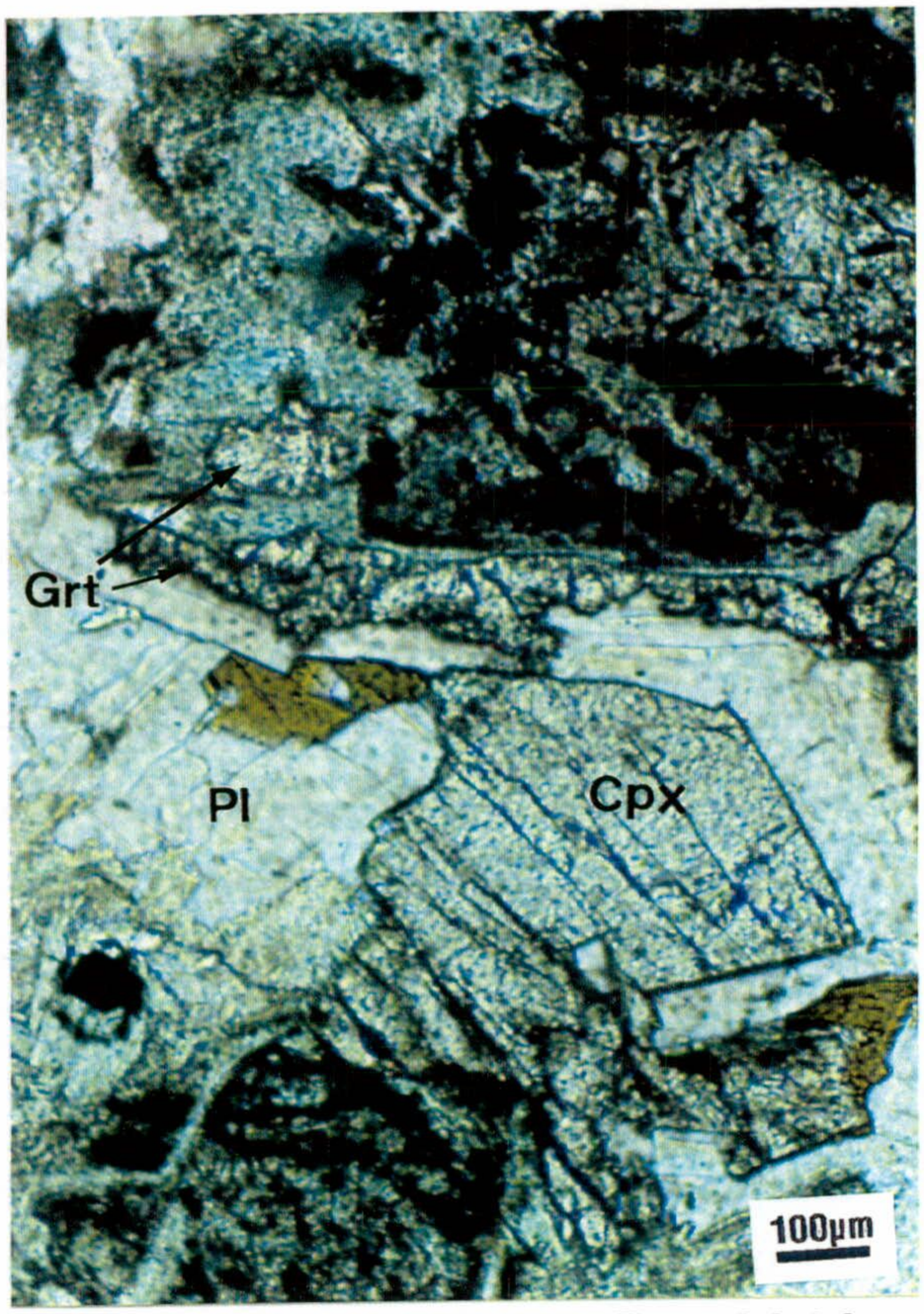


Figura 2.3.4.G.

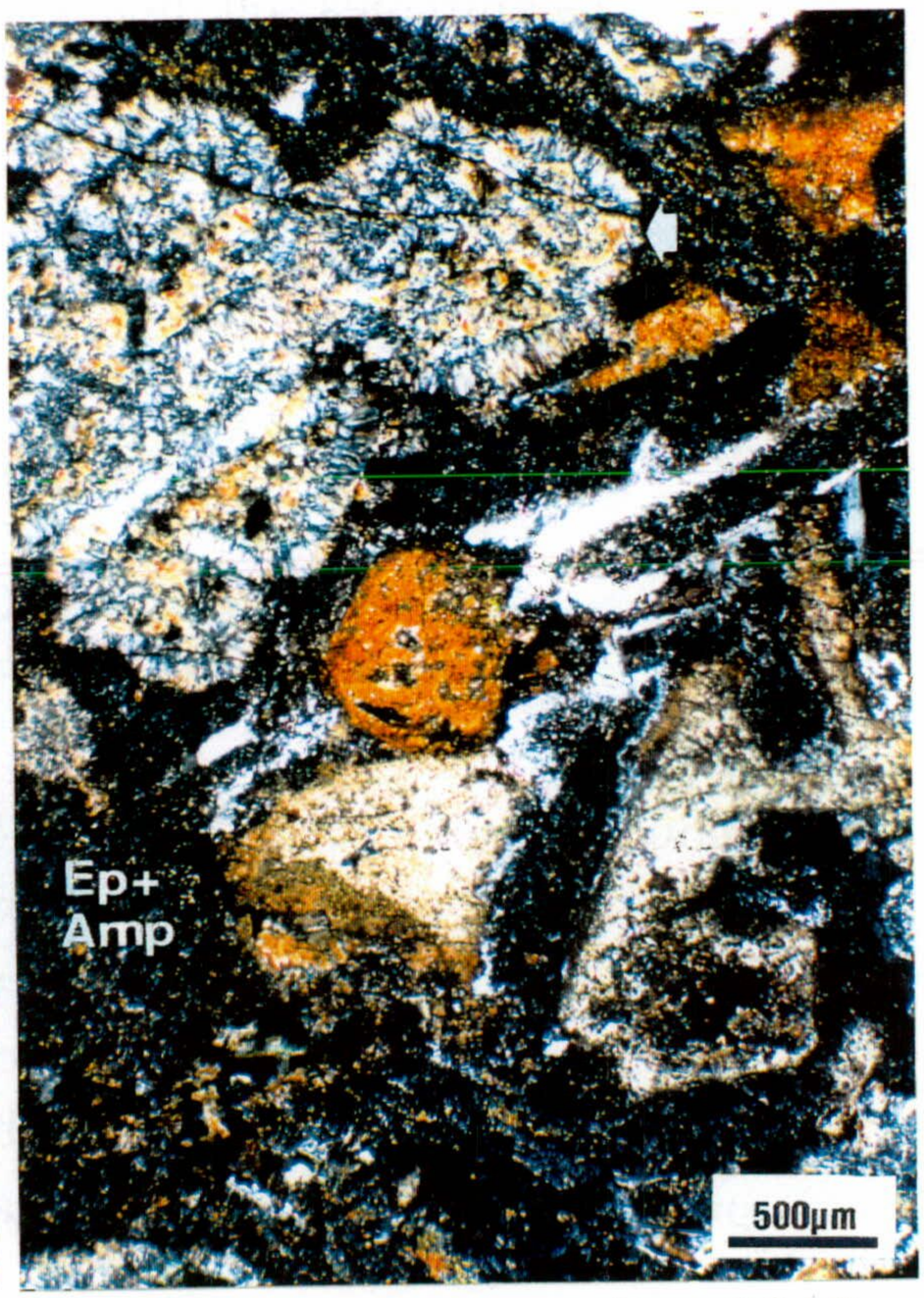


Figura 2.3.4.H.

2.4. QUÍMICA MINERAL.

Los análisis, así como las fórmulas completas de todos los minerales en los que se basa la siguiente presentación de datos están contenidos en las tablas incluidas en el apéndice A.I. de esta tesis.

2.4.1. Anfíboles.

En la presentación de los datos químicos de los anfíboles se hace referencia a la nomenclatura de las posiciones estructurales de los anfíboles, esquemas de recálculo y nomenclatura y gráficos de clasificación que estan descritos en el apartado 4.1 de esta memoria. Dado que la 4ª parte de esta memoria se centra en los problemas de la cristalquímica de los anfíboles se ha considerado más adecuado la inclusión de esta introducción bibliografica al comienzo de dicha parte. El lector es referido a este apartado para cualquier duda sobre los términos utilizado y las razones por las que se emplean determinados esquemas de recálculo o diagramas de clasificación concretos.

Los anfíboles son inosilicatos de cadena doble con la fórmula general

$$AM4_2M3M2_2M1_2T_8O_{22}(OH)_2$$

donde A=Na,K,❑ (vacancia), Li; M4=Ca, Na, Li, Mg, Fe^{2+}, Mn; M3=Fe^{2+},Mg, Mn, Li; M2=Al, Fe^{3+}, Cr, Ti, Mg, Fe^{2+}; M1= Mg, Fe^{2+},(Fe^{3+}); T=Si, Al. M1, M2 y M3 son tambien referidos como huecos C y M4 como hueco B.

La fórmula estructural de los anfíboles ha sido calculada sobre la base de una carga aniónica total de 46 y se han empleado dos esquemas de normalización:

$$Si+Al+Ti+Cr+Fe^{3+}+Fe^{2+}+Mn+Mg=13 \text{ a.f.u.}$$
$$Si+Al+Ti+Cr+Fe^{3+}+Fe^{2+}+Mn+Mg+Ca+Na=15 \text{ a.f.u.}$$

conocidos como *13-Ca,Na,K* y *15-K* (Robinson *et al.*, 1982). Estos dos esquemas son los que producen las fórmulas más aceptables para las composiciones analizadas. La primera, adecuada para anfíboles cálcicos y sodo-cálcicos, excluye la posibilidad de solución de cummingtonita (Fe^{2+} y Mg en M4). La segunda, adecuada para anfíboles sódicos, fuerza todo el Na al hueco M4 pudiendo provocar la presencia de Ca en C (M1, M2, M3), en cuyo caso se ha

rechazado el resultado y se ha empleado el esquema *13-Ca, Na, K*. El esquema *15-K* permite la presencia de Fe^{2+} en M4. Se han controlado los límites cristalquímicos y sólo se ha permitido la presencia de vacantes en el hueco A. Los otros esquemas presentados por Robinson *et al.* (1982) producen resultados insatisfactorios bien por no respetar los límites cristalquímicos de ocupancias y vacancias, bien porque la cantidad de Fe^{2+} calculada no era aceptable. Sólo tres anfíboles (muestra FLUG-65) han sido calculados por otro método, *15-Na,K*, ya que se trata de actinolitas y este método da mejores resultados en anfíboles cálcicos con escaso o nulo contenido en Na, ya que en éstos el Na se distribuye en A.

Algunos anfíboles, cuyas fórmulas se calcularon primero siguiendo los esquemas de *13-Ca,Na,K* y *15-K*, dieron $(Al^{VI}+Fe^{3+}+Ti^{4+})M2 > 2$. El valor máximo de trivalentes en C está restringido a 2, ya que estos se sitúan en M2. Aunque se han descrito anfíboles con $R^{3+}>2$ (Hawthrone, 1983), se consideró el límite de 2, contrastado en estos anfíboles a partir de los datos de cristal único, y por ello se procedió a calcular el NaM4 como la diferencia entre el calculado y los trivalentes $(NaM4-((Al^{VI}+Fe^{3+}+Ti)-2))$ y a partir de este nuevo valor de *NaM4'* se normalizó a 15-*NaM4'* excluyendo Na y K (Robinson *et al.*, 1982). De este modo se obtuvieron valores de $Al^{VI}+Fe^{3+}+Ti < 2$ (en las tablas está indicado el tipo de normalización empleado para cada análisis).

Todas estas características de presencia/ausencia de Fe^{2+} en M4, ausencia de Ca en C, presencia/ausencia de Na en A, distribución de trivalentes en M2, han sido comprobadas mediante los refinamientos de cristales de anfíboles de las mismas rocas, con los que se han obtenido fórmulas cristalquímicas muy similares y con las mismas restricciones aplicadas al calculo de las fórmulas a partir de análisis mediante EMP (en el apartado 4.3.1. se presenta una comparación de los resultados de SREF y EMP llevados a cabo sobre los mismos cristales).

Los anfíboles estudiados presentan una gran variabilidad química. Para la descripción de su química se han considerado por separado los diferentes tipos de rocas, es decir, los grupos 1 y 2 ya que presentan caracteríticas distintivas propias.

Grupo-1.

La variación composicional de los anfíboles es notoria y existen claras diferencias entre los anfiboles en los dominios de olivino y en los dominios de plagioclasa y clinopiroxeno, que muestran características comunes. No obstante, la variación es continua y no se presenta un hueco composicional entre ambos grupos, llegando a solaparse si se consideran determinados cationes y sitios estructurales.

- *Anfíboles en dominios de olivino.*

Estos son ricos en Si y están empobrecidos en los otros cationes. Su composición varía desde tremolita-hornblenda a magnesio-hornblenda y desde winchita a barroisita, dependiendo del contenido en NaM4 de acuerdo con la clasificación de Leake (1978) (figura 2.4.1.A.). Presentan substitución edenitica (Ed; $Si\square \leftrightharpoons Al^{IV}Na_A$) con un hueco A a medio llenar variando entre $0<Na_A+K_A<0.6$ (a.f.u.) (figura 2.4.1.B.a). El Al tetraédrico varía entre 0.5 y 1.5 (a.f.u.) mientras que el octaédrico lo hace entre 0.5 y 1 (a.f.u.). La cantidad de NaM4 es relativamente constante (en torno a 0.5-0.8 (a.f.u.) y varia en relación con el Al^{VI} (substitución glaucofana, Gl ($Si(Mg,Fe^{2+}) \leftrightharpoons Al^{VI}Na_{M4}$)); figuras 2.4.1.B.b y e). El X_{Mg} ($Mg/Mg+Fe^{2+}$) varía entre 0.75 y 0.9 (figura 2.4.1.c.). Parte de la variación del Al^{IV} se debe a la substitución tschermakitica (Ts; $Si(Mg,Fe^{2+}) \leftrightharpoons Al^{IV}Al^{VI}$)como

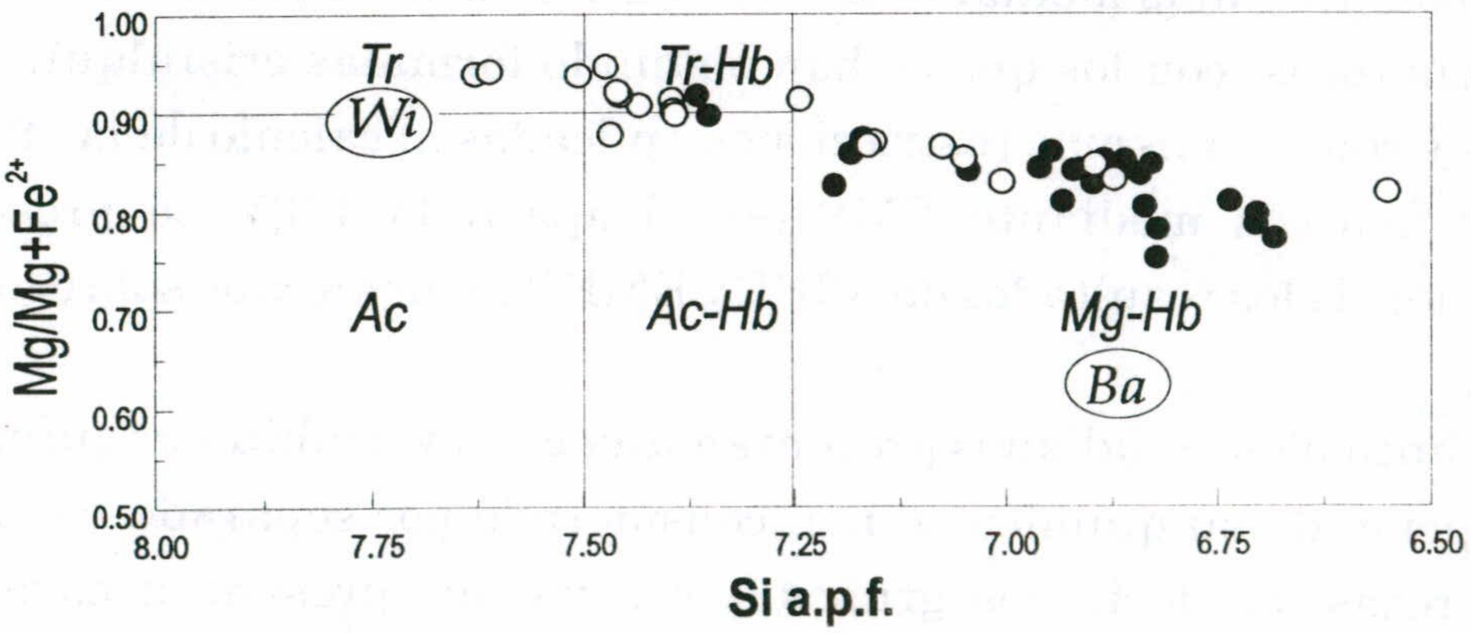
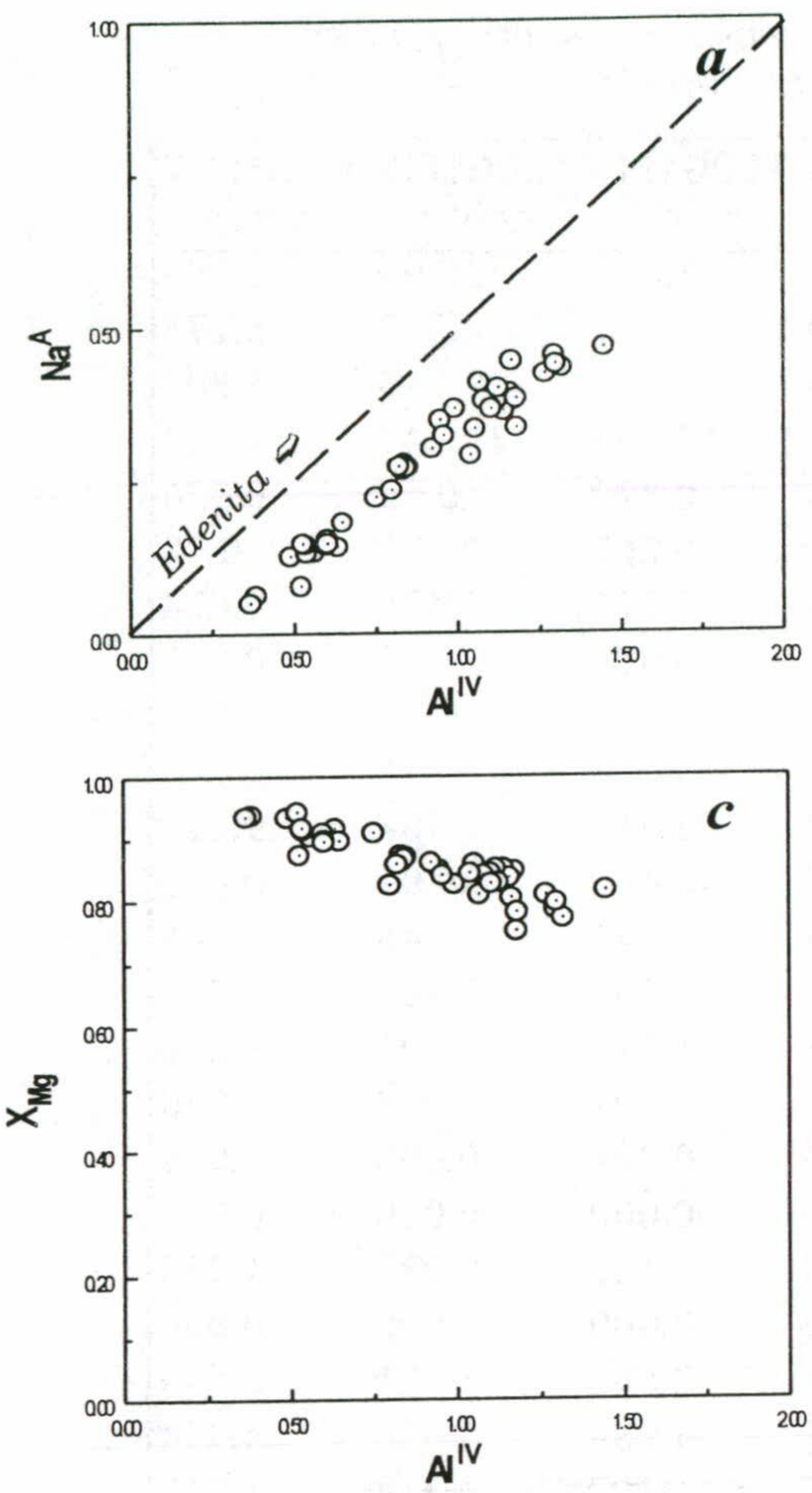
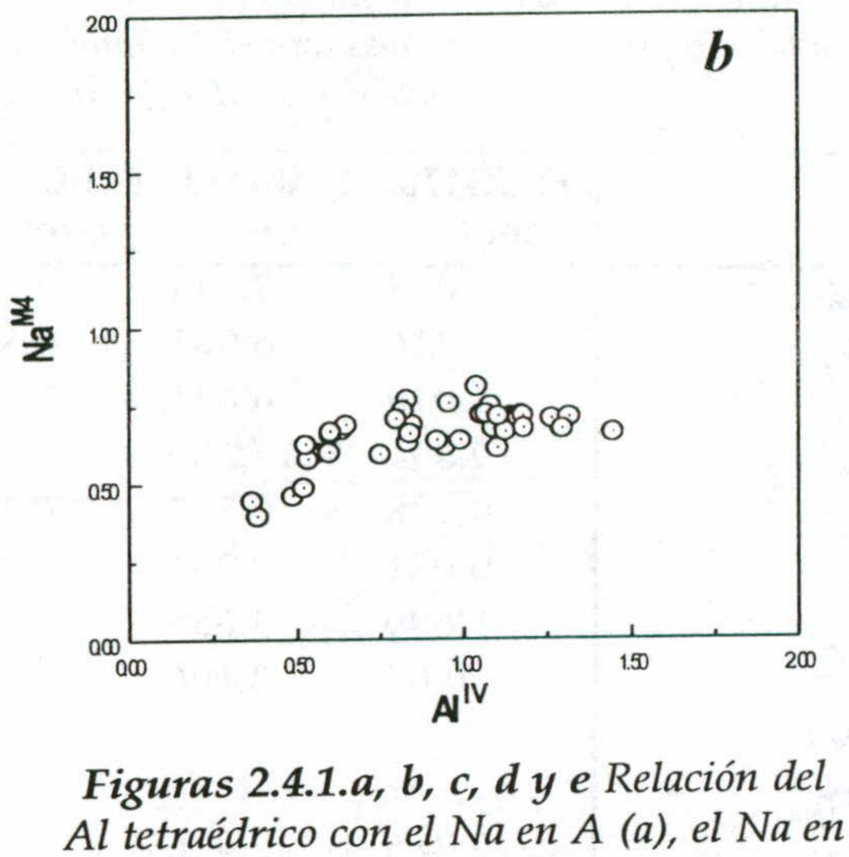
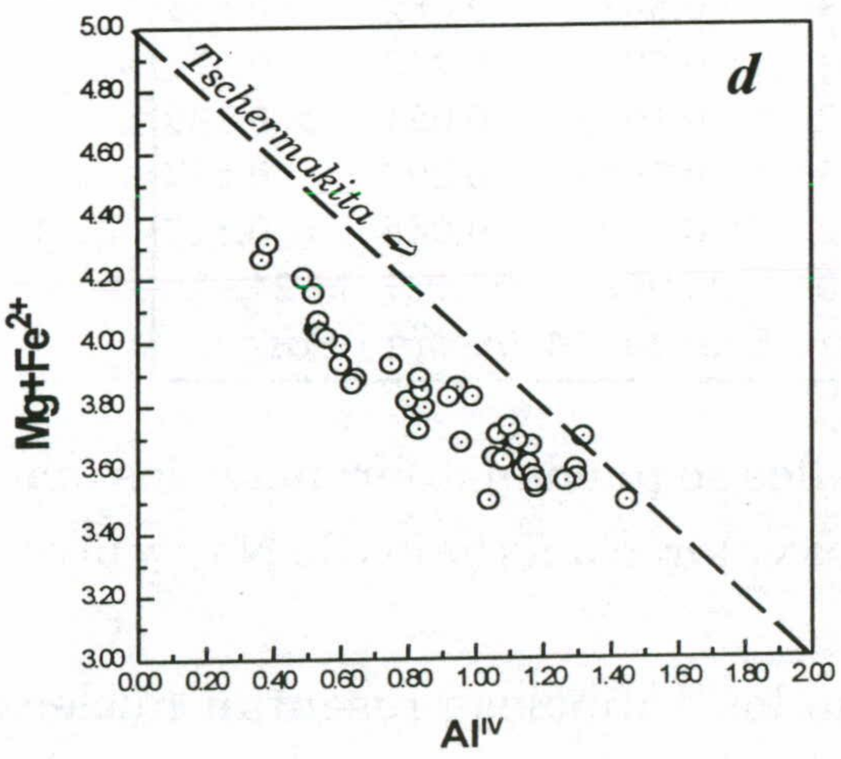


Figura 2.4.1.A. *Composición de los anfíboles cálcicos (NaM4 < 0.67 a.f.u.) y sodocálcicos (NaM4 > 0.67; (Ca+ Na)M4 > 1.34) del Grupo-1 en los Dominios A (olivino). Se han superpuesto las gráficas de clasificación de anfíboles cálcicos y sodocálcicos representándose estos últimos con círculos negros. Se indican los nombre de los campos de los sodocálcicos con iniciales incluidas en círculos.*





Figuras 2.4.1.a, b, c, d y e *Relación del Al tetraédrico con el Na en A (a), el Na en M4 (b), el XMg (c) y (Mg+Fe^{2+}) (d) y entre el Al^{VI} y el Na en M4 (e) en los anfíboles del Grupo-1, Dominio A. Los anfíboles presentan una variación contínua de Al^{IV} con un aumento simultáneo del Na en el hueco A, una disminución del XMg y un contenido en M4 que crece en un principio y posteriormente se mantiene constante. En (a) se aprecia la substitución Edenita, en (d) la substitución Tschermakita y en (e) la substitución plagioclasa.*



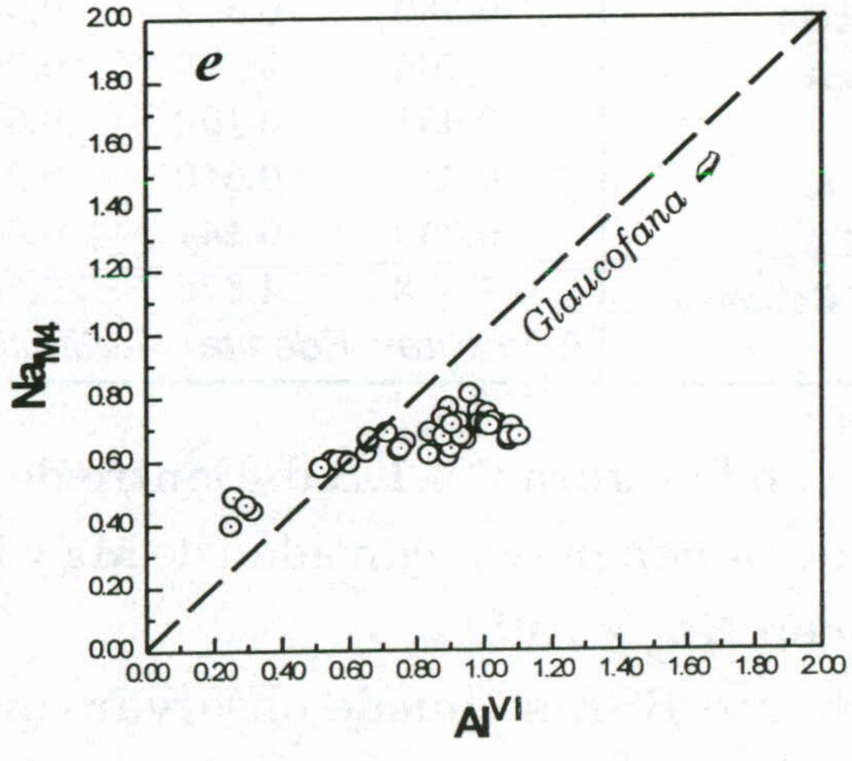


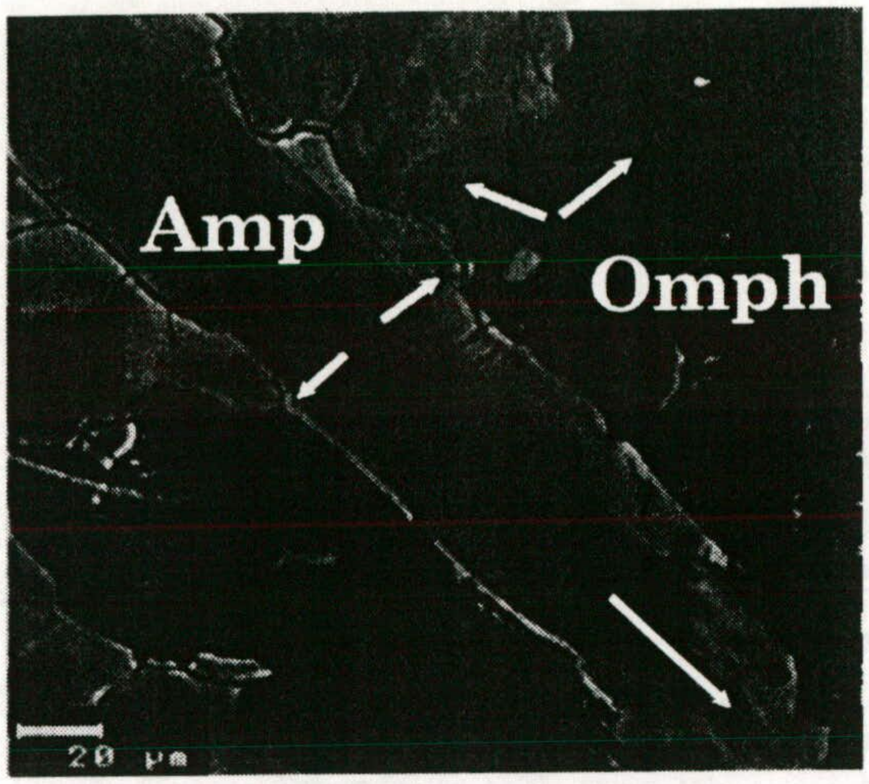
Tabla 2.4.1.I.

Ejemplos de análisis de anfíboles en dominios de olivino. Los análisis son de EDS y se han expresado en % de atomos. Se muestran composiciones correspondientes a núcleos y bordes de tres granos difrentes.

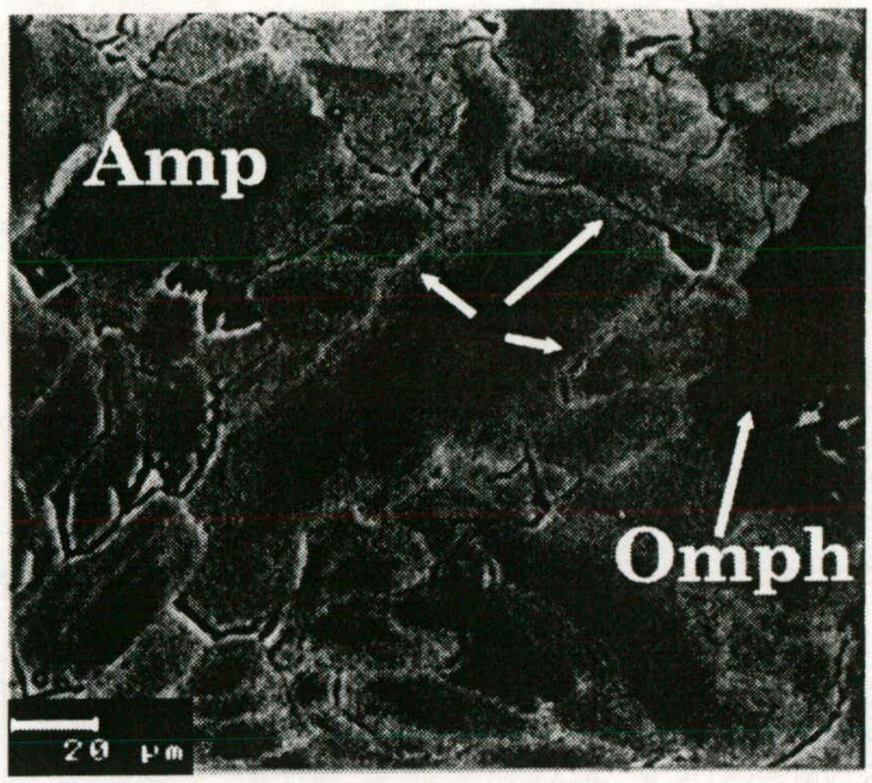
	FLUG176 centro	FLUG177 borde	FLUG1714 centro	FLUG1715 borde	FLUG1716 centro	FLUG1717 borde
Na	2.047	2.844	2.201	3.068	2.399	2.969
Mg	8.716	6.903	8.859	6.901	8.237	6.776
Al	3.079	6.045	3.009	5.901	3.946	5.807
Si	19.691	17.289	19.774	17.367	19.243	17.32
Cl	0.128	0.362	0.108	0.329	0.12	0.326
K	0.081	0.261	0.082	0.262	0.133	0.28
Ca	3.699	3.655	3.53	3.576	3.424	3.624
Ti	0.07	0.106		0.075		0.125
Cr						
Mn						
Fe	2.285	2.916	2.228	2.987	2.408	3.214
Suma	39.796	40.381	39.791	40.466	39.91	40.441
nº cargas	46	46	46	46	46	46
Si	7.560	6.753	7.603	6.786	7.409	6.770
Al^{IV}	0.440	1.247	0.397	1.214	0.591	1.230
Al^{VI}	0.742	1.114	0.760	1.091	0.928	1.040
Ti	0.027	0.041	0.000	0.029	0.000	0.049
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.877	1.139	0.857	1.167	0.927	1.256
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	3.346	2.696	3.406	2.696	3.171	2.649
Σ C	4.993	4.991	5.023	4.984	5.026	4.994
Ca	1.420	1.428	1.357	1.397	1.318	1.417
NaM4	0.580	0.572	0.643	0.603	0.682	0.583
NaA	0.206	0.538	0.203	0.596	0.242	0.577
K	0.031	0.102	0.032	0.102	0.051	0.109
Σ A	0.237	0.640	0.235	0.698	0.293	0.687
Cl	0.049	0.141	0.042	0.129	0.046	0.127
Σ Cationes	22.478	24.876	22.560	24.998	23.127	24.920
	Actinolita	*Edenita*	*Actinolita*	*Edenita*	*Actinolita*	*Edenita*

se aprecia en la figura 2.4.1.B.d. Dentro de ellos se pueden diferenciar los mas silíceos que tienen mayor cantidad de Mg y los valores más bajos de Na_A, y otros más ricos en Na_A y Al^{IV}.

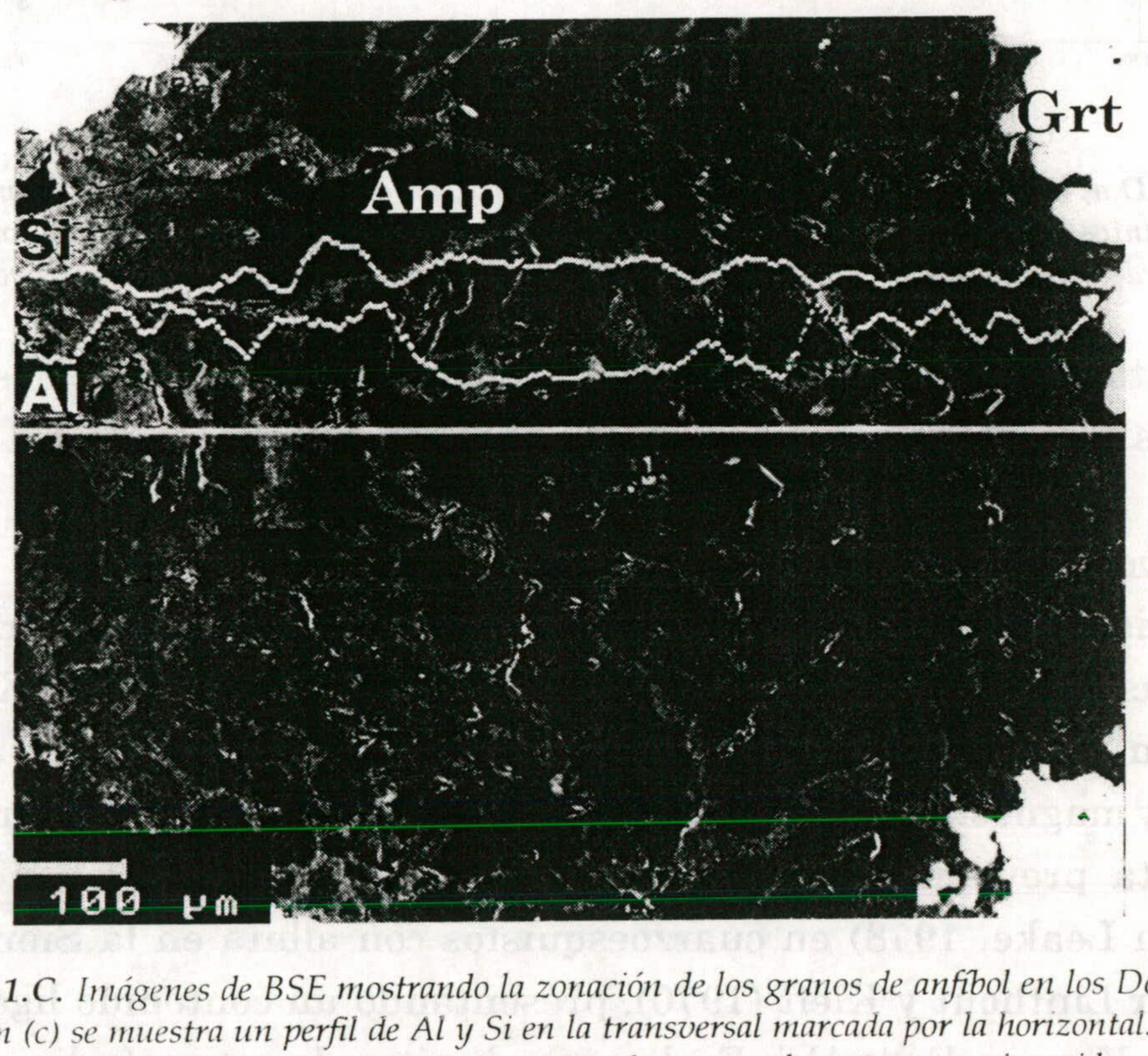
Mediante BSE se puede observar como los ánfiboles presentan núcleos tremolíticos (tremolita-actinolita, los análisis son de EDS y no se ha estimado la cantidad de Fe^{3+} por lo que no se puede vcalcular la proporción $Mg/(Fe^{2+}+Mg)$ pero en cualquier caso esta es alta) pobres en Na y Al^{IV}, ricos en Mg y con un



a



b



c

Figura 2.4.1.C. *Imágenes de BSE mostrando la zonación de los granos de anfíbol en los Dominios A (olivino). En (c) se muestra un perfil de Al y Si en la transversal marcada por la horizontal. Las zonas oscuras son partes del anfíbol enriquecidas en Si y Mg y las zonas claras zonas enriquecidas en Al^{IV} y Fe*

hueco A poco ocupado. Estos cristales se zonan a bordes ricos en Fe, Al^{IV}, Al^{VI} y Na_A aumentando el vector Ed (son edenitas según la clasificación de Leake, 1978) y el vector Ts (aumento de Al^{VI} y disminución de Fe+Mg) (tabla 2.4.1.I.). También aumenta el Ti indicando junto con el aumento de Ed, un aumento en temperatura. En las imágenes de BSE también se aprecia que los núcleos de

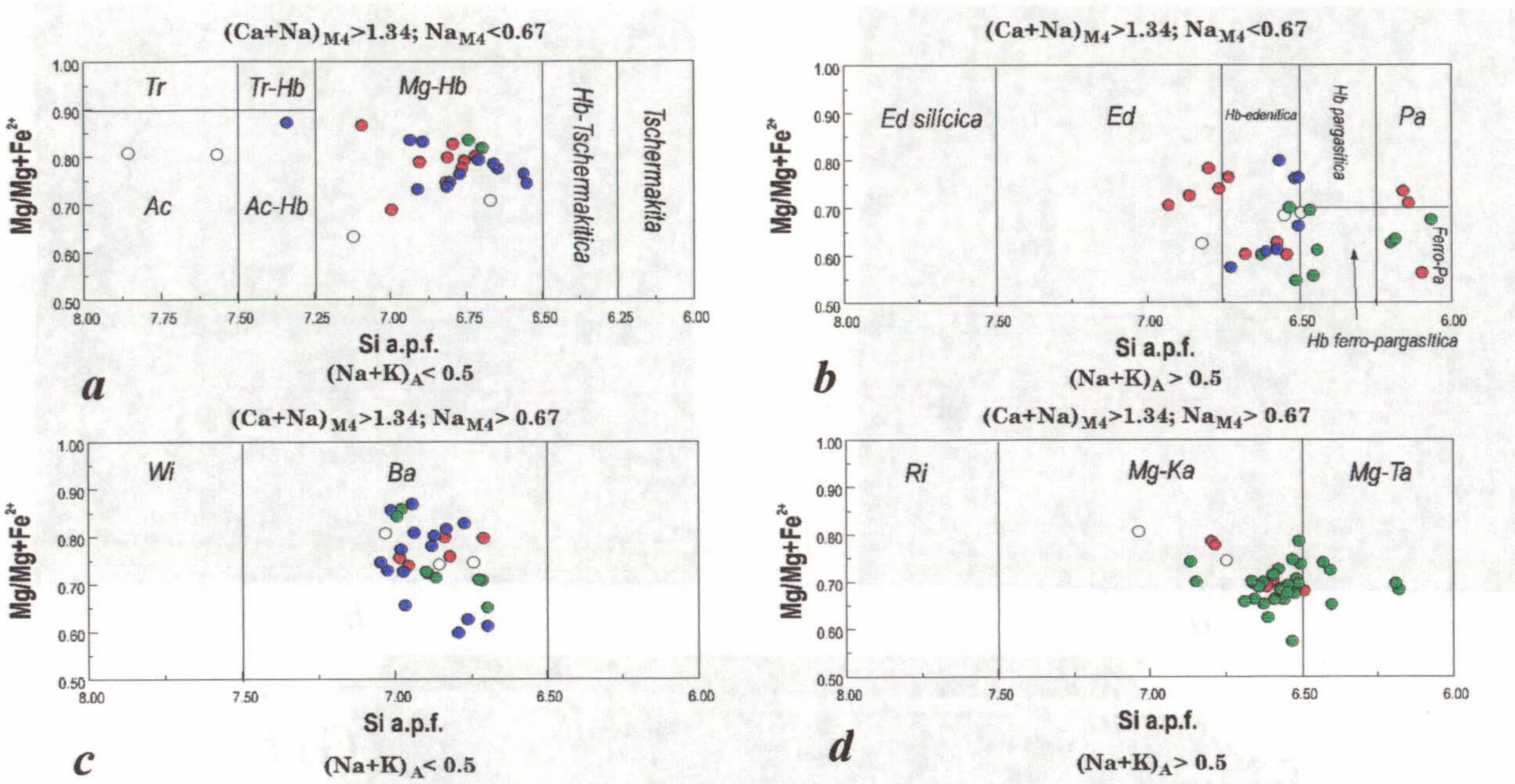
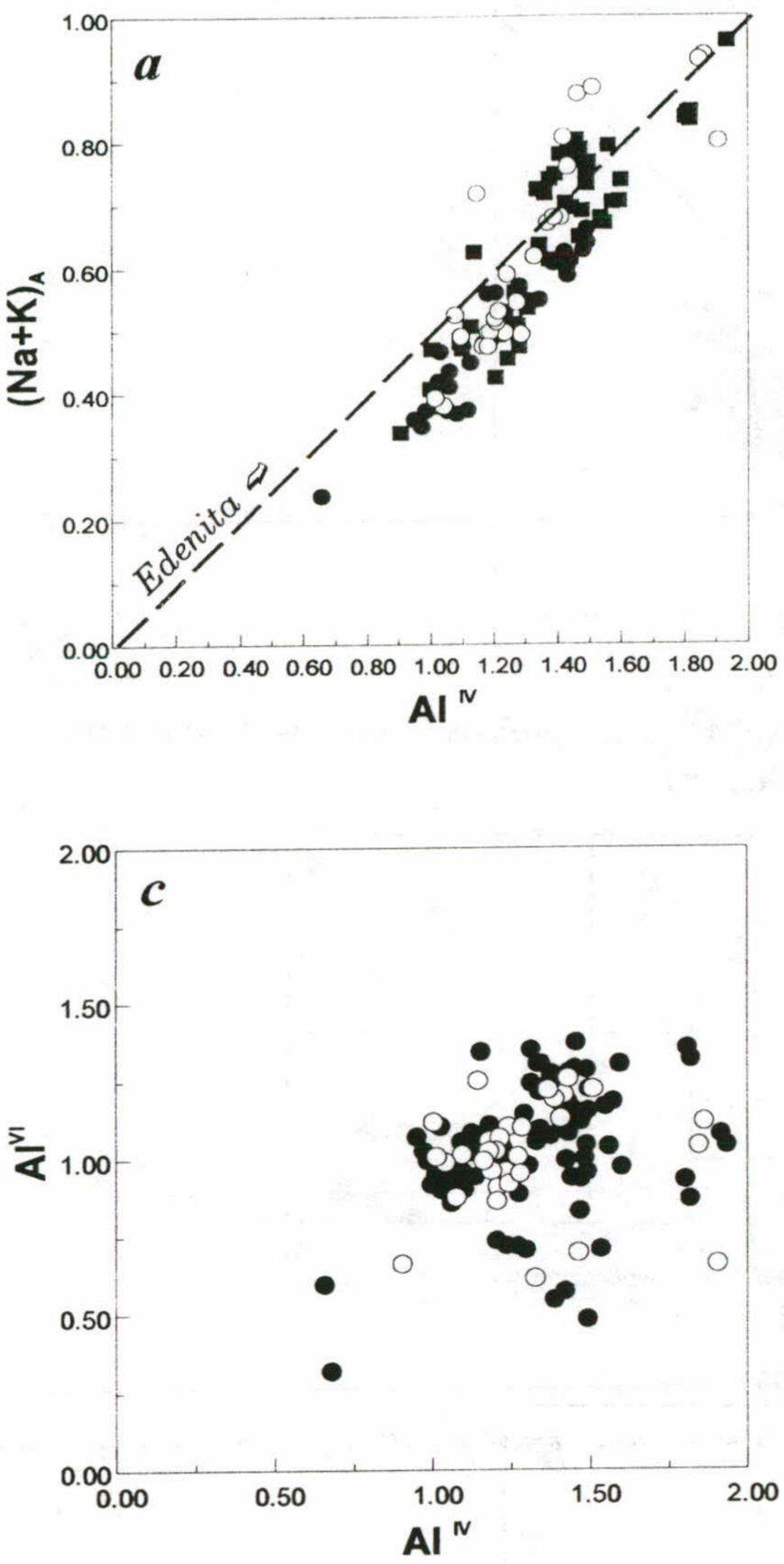


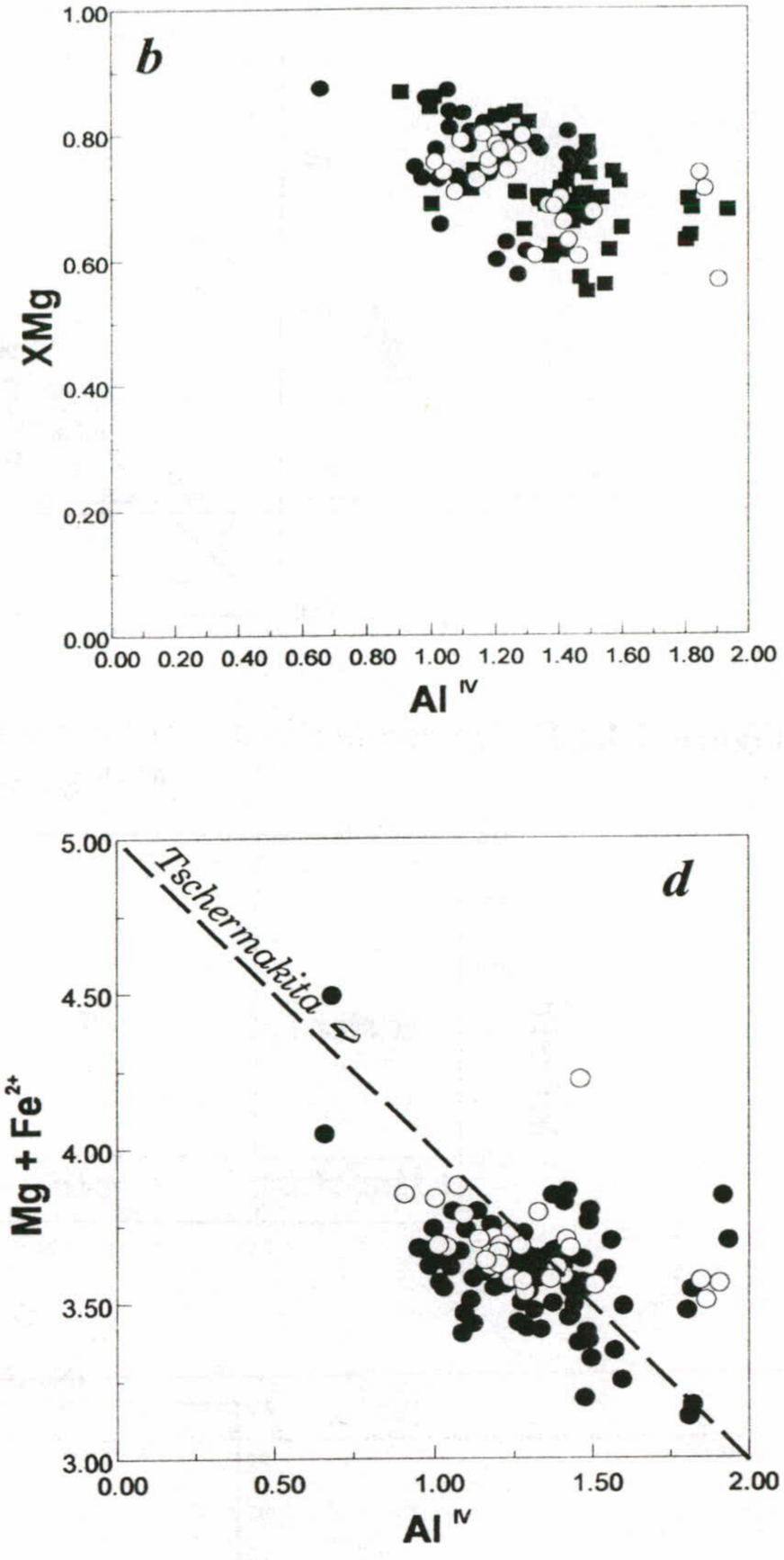
Figura 2.4.1.D.a, b, c y d *Representación de las composiciones de los anfíboles en los Dominios de Plagioclasa (puntos azules), Clinopiroxeno (puntos rojos), situaciones intermedias entre dominios B y C (puntos verdes) y en simplectitas (puntos blancos). Van desde anfíboles cálcicos a anfíboles sodo-cálcicos.*

anfíboles estan compuestos por aglomeraciones de pequeños cristales que dan lugar a otros mayores zonandose los bordes de la aglomeración (figura 2.4.1.C.).

- Anfíboles en dominios de plagioclasa y de clinopiroxeno.

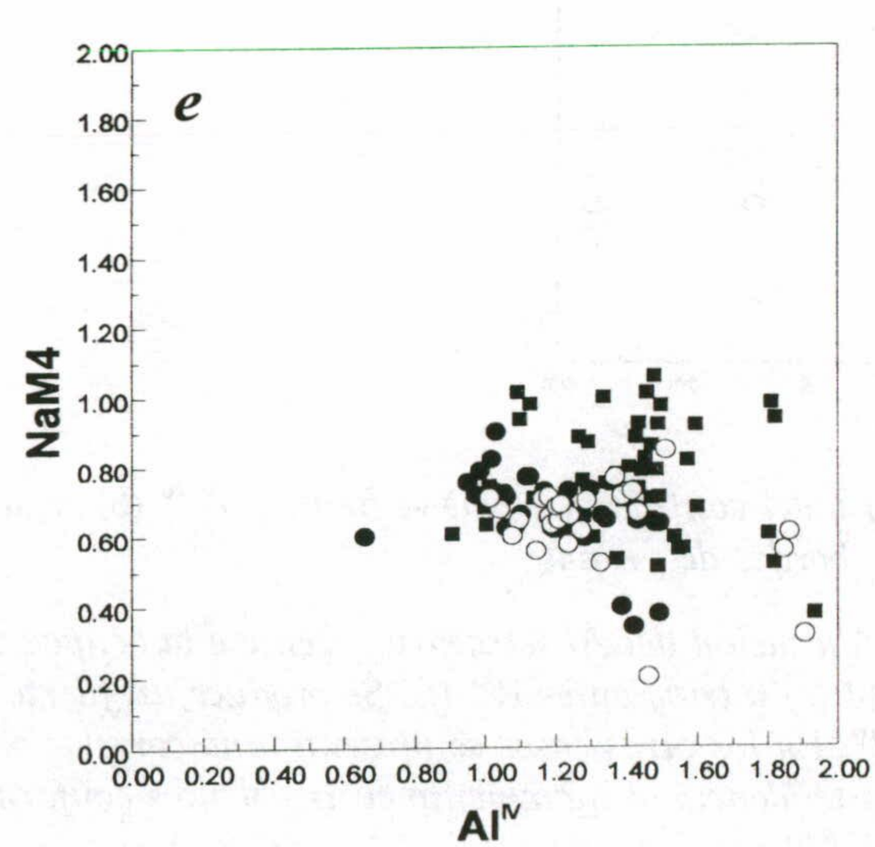
Su variación composicional es menos limitada. Son magnesio-hornblendas y barroisitas con substitución edenítica importante (0.2-0.9 $(Na+K)_A$) y con substitución tschermakítica variable alcanzando composiciones de ferro-pargasitas y magnesio-taramitas (figura 2.4.1.D.). La presencia de taramita ha sido descrita previamente como *mboziita* (nomenclarura a abandonar de acuerdo con Leake, 1978) en cuarzoesquistos con albita en la Sierra de los Filábres por Linthout y Kieft (1970), presentando un contenido ligéramente superior en K y con $Fe^{3+}>Al^{VI}$. En las metabasitas de este estudio, el Fe^{3+} es siempre menor que el Al^{VI}. La substitución edenítica es más importante que en los anfíboles de los dominios de olivino, con valores $0.2<(Na+K)_A<0.9$ (a.f.u.), estando comprendidos los valores más frecuentes entre 0.4 y 0.8 (figura 2.4.1.E.a). El Al^{IV} pesenta menor variación que la ocupación del hueco A y en general es mayor que en los del dominio de olivino (0.9-1.6 (a.f.u.) con algunos valores más dispersos alcanzando 2 a.f.u.; figura 2.4.1.E.a). El X_{Mg} varía entre

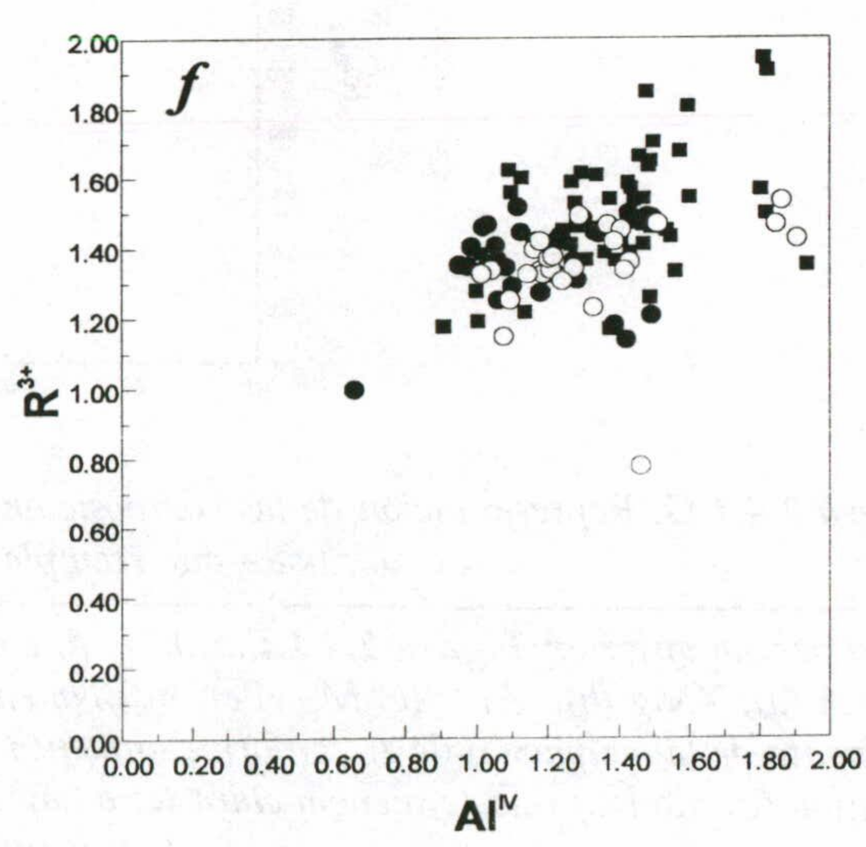

a
Edenita
(Na+K)A
AlIV
0.00 0.20 0.40 0.60 0.80 1.00 1.20 1.40 1.60 1.80 2.00


b
XMg
AlIV
0.00 0.20 0.40 0.60 0.80 1.00 1.20 1.40 1.60 1.80 2.00

c
AlVI
AlIV
0.00 0.50 1.00 1.50 2.00

d
Tschermakita
Mg + Fe2+
AlIV
0.00 0.50 1.00 1.50 2.00
3.00 3.50 4.00 4.50 5.00


e
NaM4
AlIV
0.00 0.20 0.40 0.60 0.80 1.00 1.20 1.40 1.60 1.80 2.00


f
R3+
AlIV
0.00 0.20 0.40 0.60 0.80 1.00 1.20 1.40 1.60 1.80 2.00

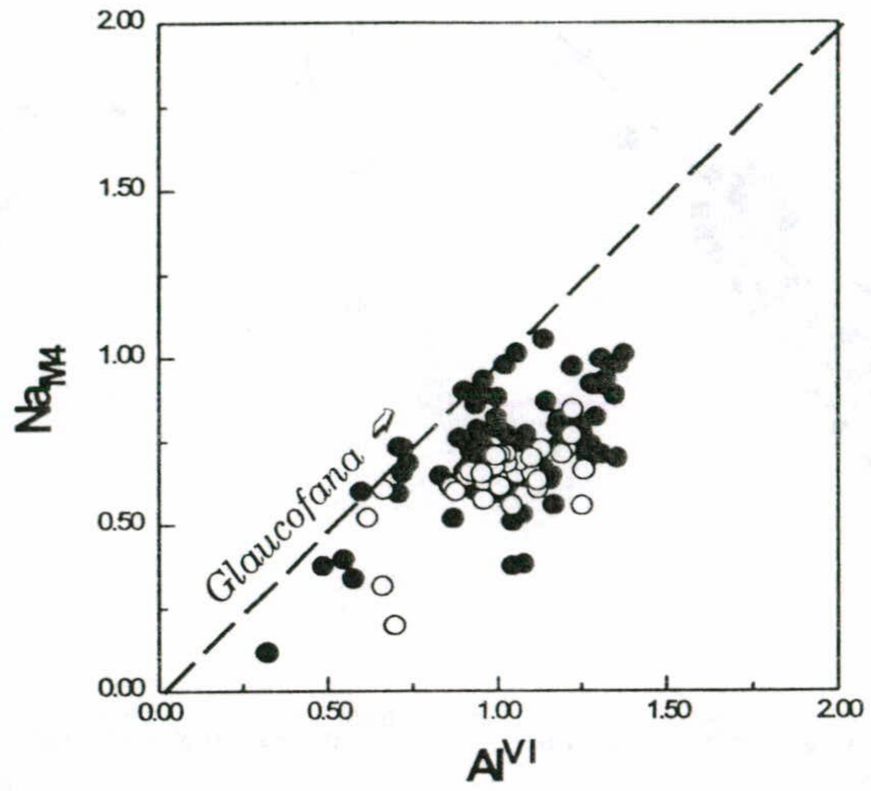


Figura 2.4.1.F. *Representación del Al^{VI} frente al NaM4 en los anfíboles zonados de la matriz.*

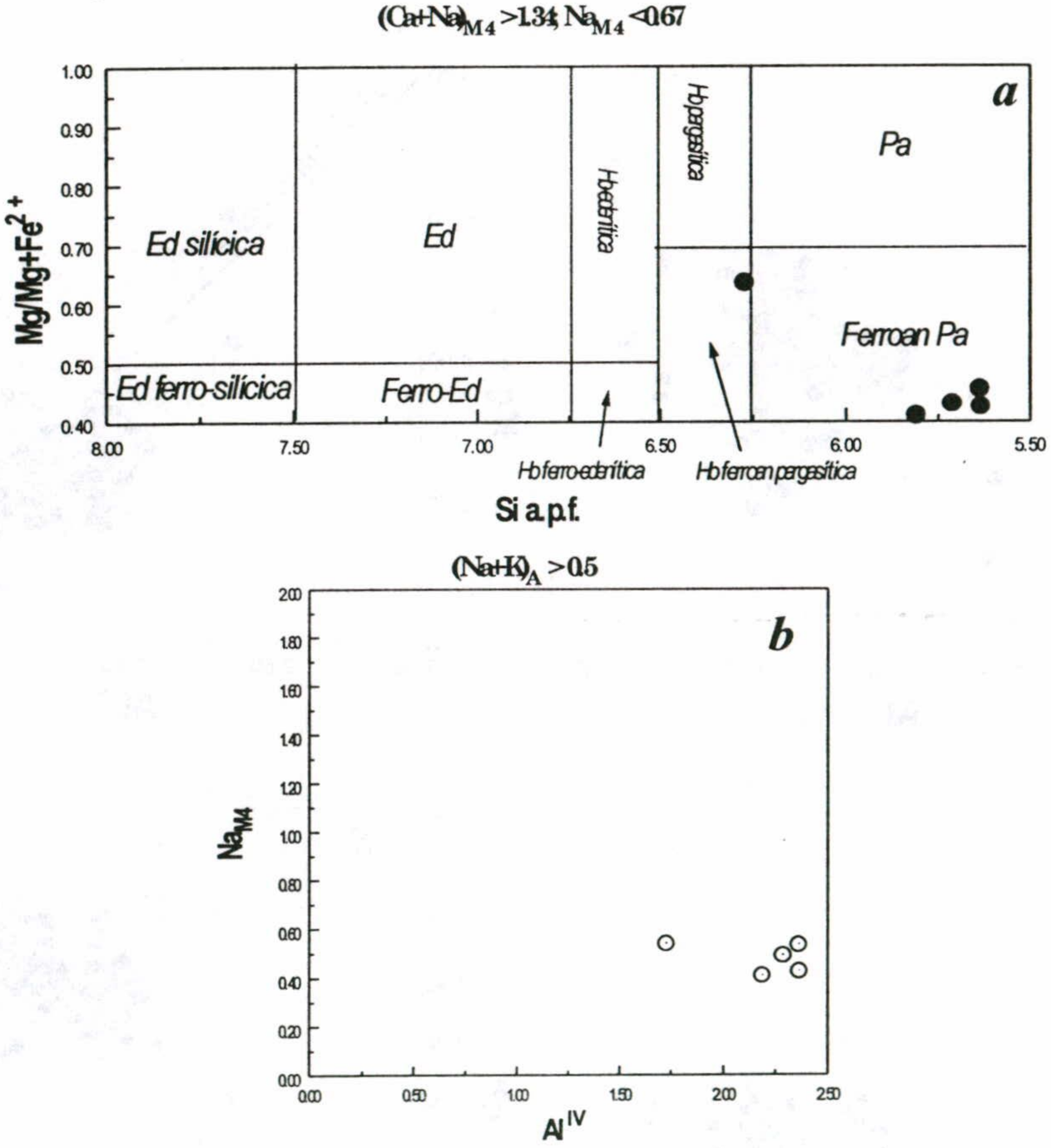


Figura 2.4.1.G. *Representación de las composición (a) y del contnido en NaM4 frente a Al^{IV} (b) en los anfíboles que reemplazan bordes de granate.*

En la página anterior: ***Figura 2.4.1.E.a, b, c, d, e y f*** *Variación del Al tetraédrico frente a la ocupación en A (a), XMg (b), Al^{VI} (c) $Mg+Fe^{2+}$ (d) Na en M4 (e) y trivalentes R^{3+} (f). Se produce un fuerte aumento de la ocupación de A conforme aumenta Al^{IV}. En los otros casos se presenta una correlación negativa (b), no hay una tendencia clara (e) o hay una tendencia al incremento en trivalentes conforma aumenta el Al^{IV}.*

0.9 y 0.55 (figura 2.4.1.E.b) y la suma $Mg+Fe^{2+}$ disminuye conforme aumenta el Al^{IV} (figura 2.4.1.E.c). Esta varicación está relacionada con el aumento del vector tschermakita.ya que Al^{IV} y Al^{VI} presentan una relación lineal positiva (figura 2.4.1.E.d). El NaM4 presenta cantidades variables entre 0.2 y 1.1 (figura 2.4.1.E.e) pero no presenta una relación clara con la ocupación del hueco tetrédrico. La variación del NaM4 está relacionado con el aumento del vector glaucofana (figura 2.4.1.F.). Esto implica un ligero aumento de la presión durante la blastesis y zonación de estos anfíboles.

Es importante destacar que no se han observado zonaciones importantes en los granos de anfíbol. La hetereogeneidad composicional que se aprecia en las gráficas de clasificación (figura 2.4.1.D.) se debe a que los cristales de anfíbol crecen a partir de diferentes cristales de clinopiroxeno o plagioclasa en condiciones de desequilibrio. Por otra parte, estos anfíboles tienen cantidades variables de cloro (<0.55 %) que no presenta una relación clara con ningún otro elemento.

Otras posiciones sin relación con la textura relicta ígnea.

Aparece otro tipo de anfíboles que reemplazan al granate en su borde y tienen una composición muy peculiar con Al^{IV}>2 a.f.u., Cl % 0.5-1, suma de

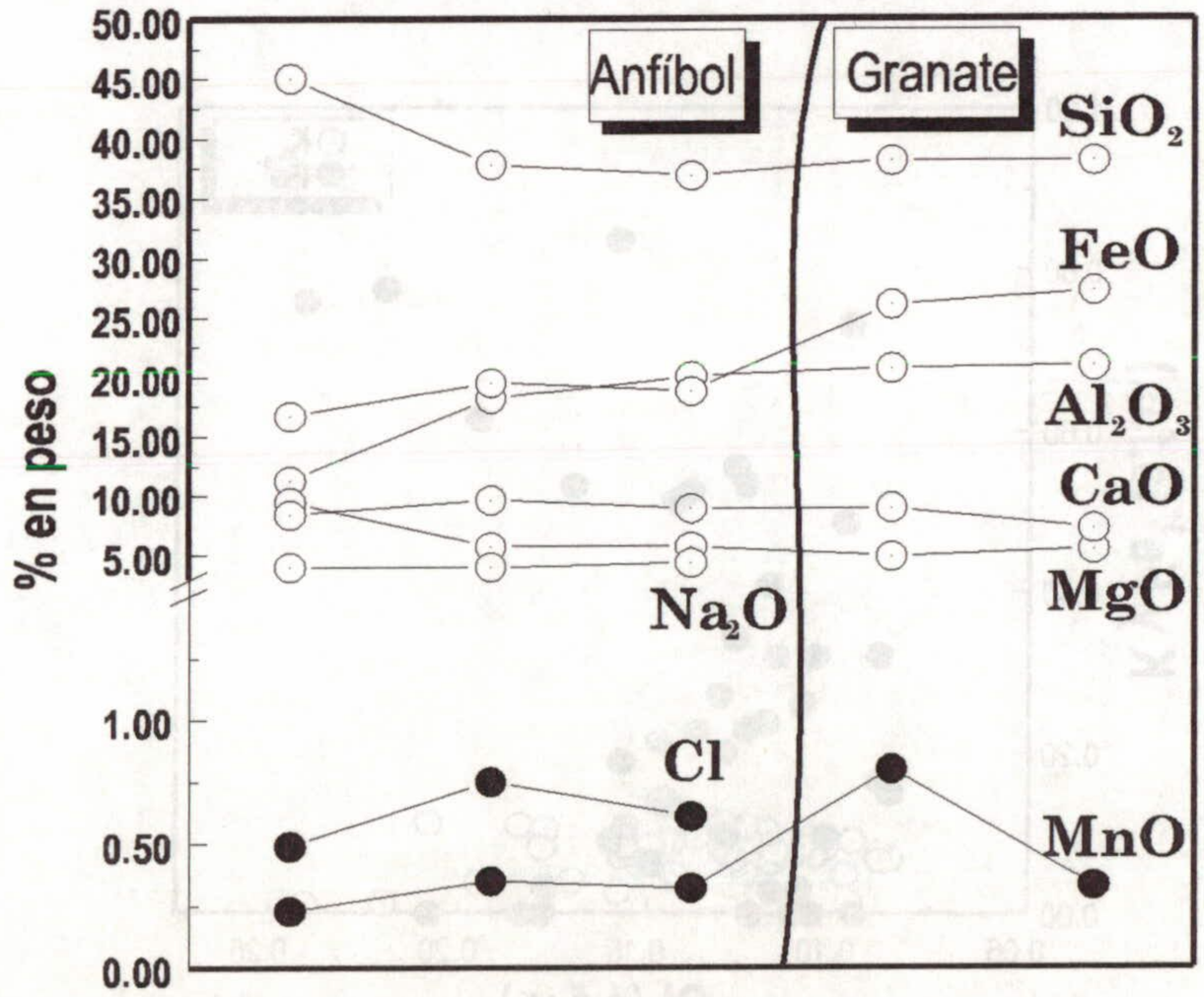


***Figura 2.4.1.H**. Esquema de la zonación del anfibol que substituye al granate. Se ha representado un ejemplo con análisis reales de anfíbol y granate. La distancia enter puntos es de 5μm.*

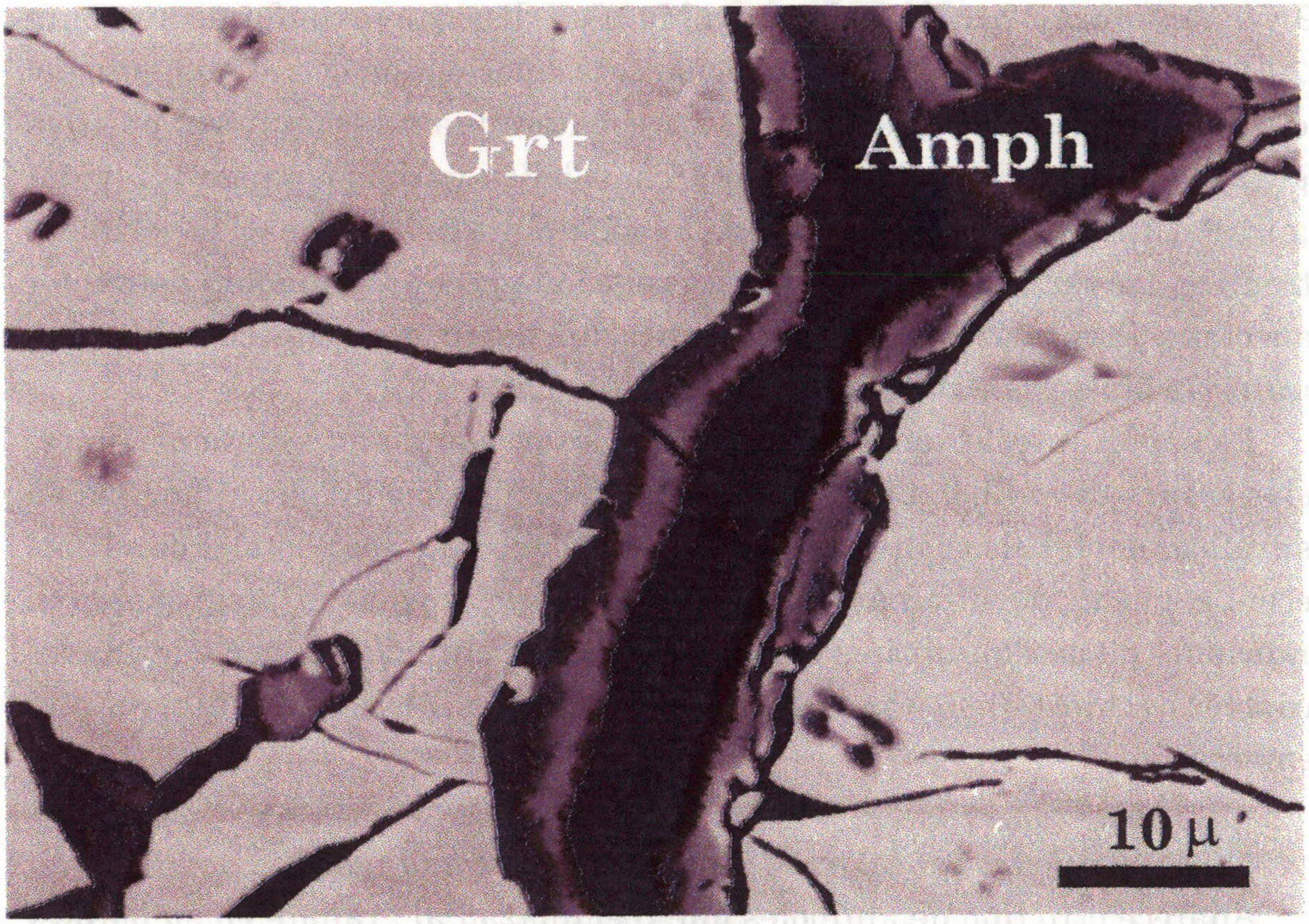


Figura 2.4.1.I. *Imagen de BSE del contacto entre anfíbol (oscuro) y granate (claro). El anfíbol está zonado en contacto con el granate.*

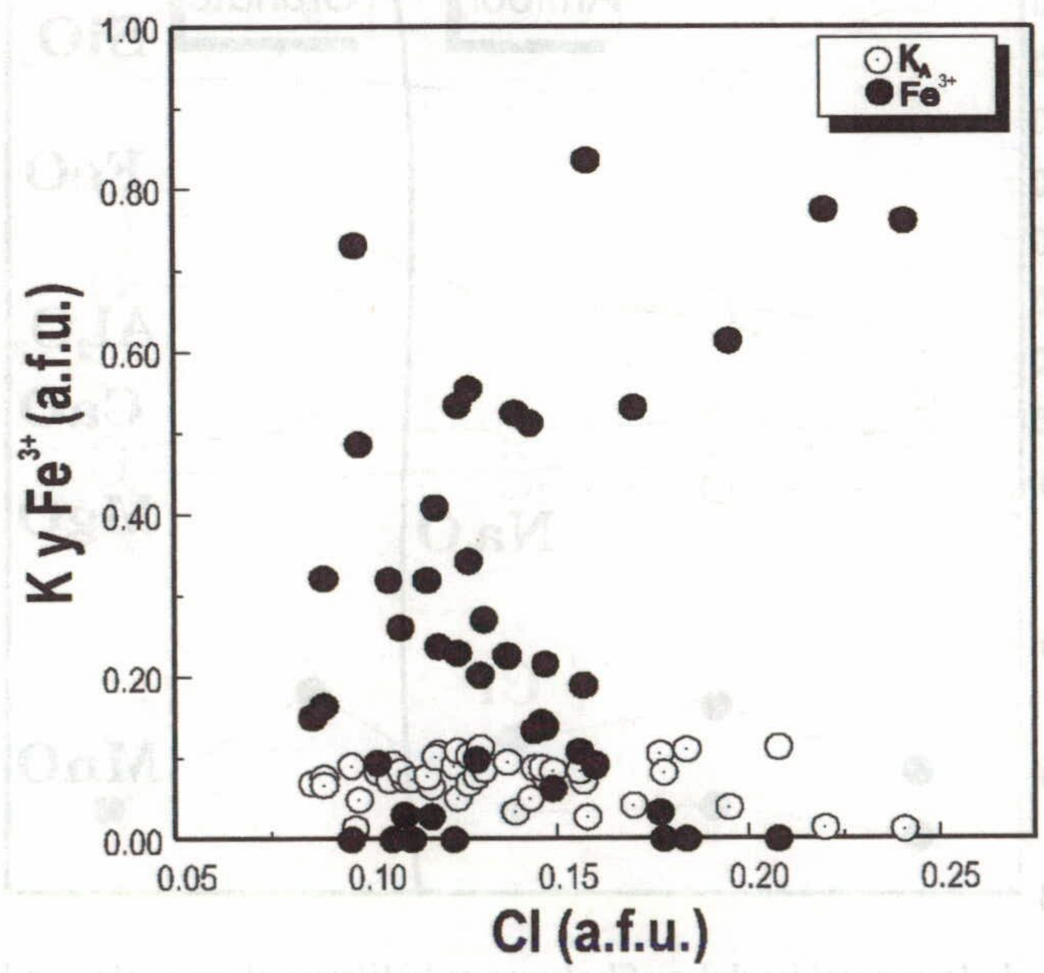


Figura 2.4.1.J. *Relación entre el contenido en Cl y K y Fe^{3+} en los anfíboles del Grupo-1*

trivalentes en huecos M1 a M3 de 1.7 a 2.0 a.f.u., y un hueco A casi completo. Se trata de *ferro-pargasitas* según la clasificación de Leake (figura 2.4.1.G.a). Son pobres en Na en posición M4 (0.4-0.6 a.f.u.)(figura 2.4.1.G.b). Son característicos por su intenso color verde-azul y aparecen a modo de corona en el borde del granate. Otras veces los cristales en contacto con granate muestran una fuerte zonación en pocas μm pasando de barroisitas en los núcleos a ferro-pargasitas en los bordes en contacto con el granate (figuras 2.4.1.H. y I.).

Los anfíboles de las simplectitas que junto con albita pura se desarrollan a partir de onfacita, son un poco más ricos en sílice (Si > 6.5 a.f.u.) y con el hueco A un poco más vacío, pero esencialmente se parecen a los anfíboles en los sitios de clinopiroxeno y plagioclasa ígneos (figura 2.4.1.D.).

-Contenido en Cl de los anfíboles del Grupo-1.

La concentración de Cl en los anfíboles presenta una mala correlación positiva con el Fe^{3+} y no presenta correlación con el K (figura 2.4.1.J.) a diferencia de lo que describen Volfinger *et al.* (1985). Tampoco se encontró correlación positiva entre la razón $Si/(Si+Al^{IV})$ y el Cl como encontraron dichos autores.

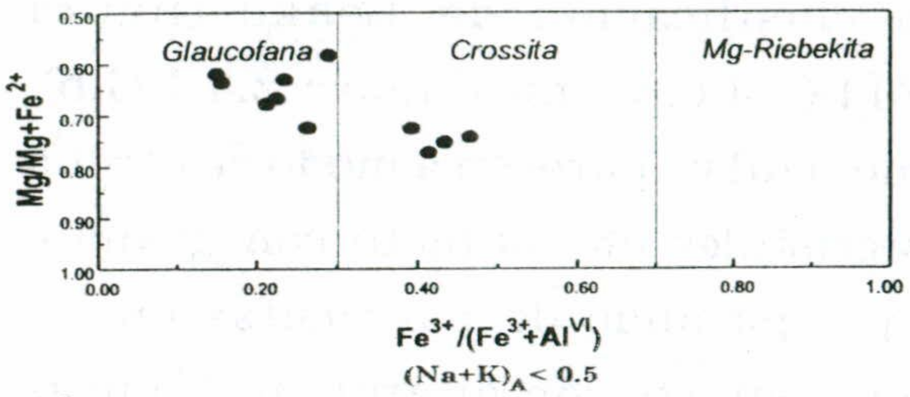
Grupo-2

Presentan variabilidad química entre anfíboles cálcicos, sodo-cálcicos y sódicos (figuras 2.4.1.K.a-j) siendo los más abundantes los sodocálcicos tipo barroisita y magnesiokatoforita. La substitución edenítica es importante, asi como la tschermakítica, alcanzandose composiciones de pargasitas y taramitas en determinadas texturas. Los anfíboles sódicos son glaucofanas con contenido variable en Fe^{3+} sin llegar a ser claramente crossitas. Es frecuente que los anfíboles de estos litotipos esten fuertemente zonados con núcleos de anfíbol sódico que pasa a sodo-cálcico y en ocasiones llega hasta anfíbol cálcico en un mismo cristal con una patron contrario a los anfíboles en los dominios de olivino en las rocas del Grupo-1.

En este grupo no consideramos los anfíboles por diferentes dominios relacionados con fases anteriores sino en función de su textura metamórfica. Así, trataremos por separado los anfíboles presentes como inclusiones en

a

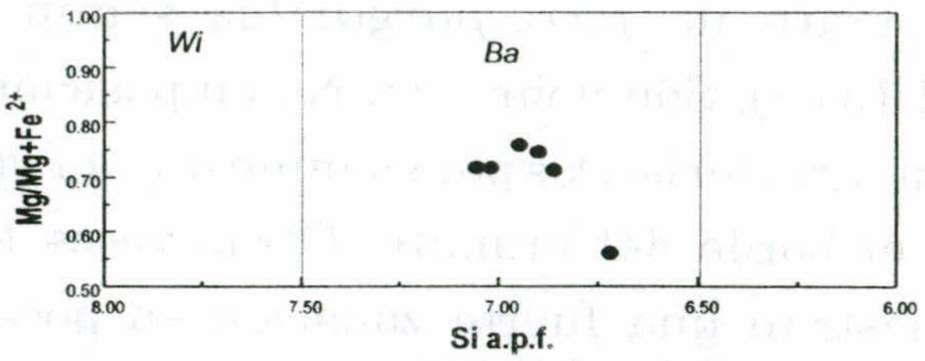
$(Ca+Na)_{M4}$ >1.34; Na_{M4} > 1.34



$(Na+K)_A$ < 0.5

b

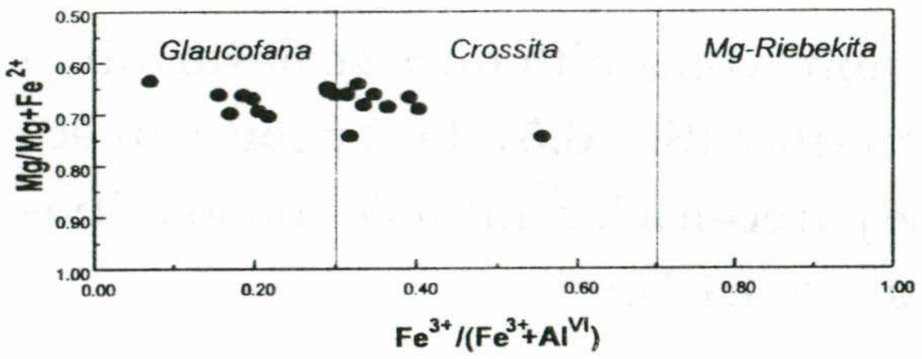
$(Ca+Na)_{M4}$ >1.34; Na_{M4} entre 0.67 y 1.34



$(Na+K)_A$ < 0.5

c

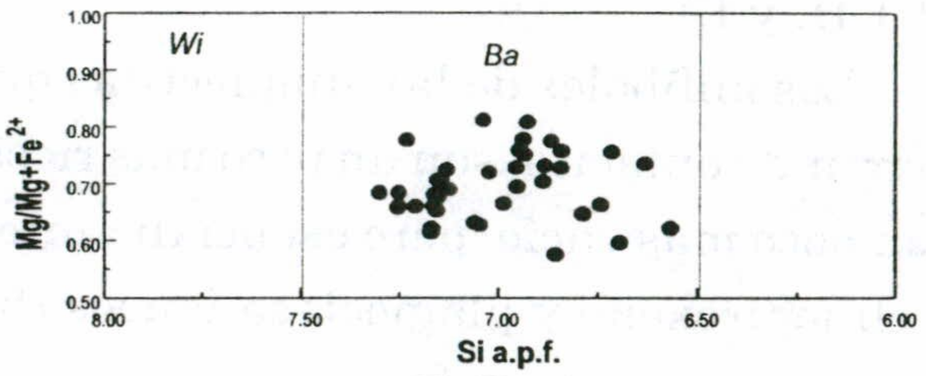
$(Ca+Na)_{M4}$ >1.34; Na_{M4} > 1.34



$(Na+K)_A$ < 0.5

d

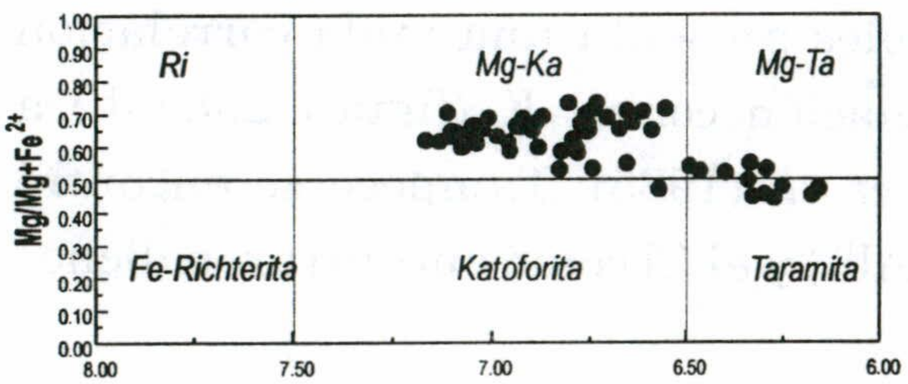
$(Ca+Na)_{M4}$ >1.34; Na_{M4} entre 0.67 y 1.34



$(Na+K)_A$ < 0.5

e

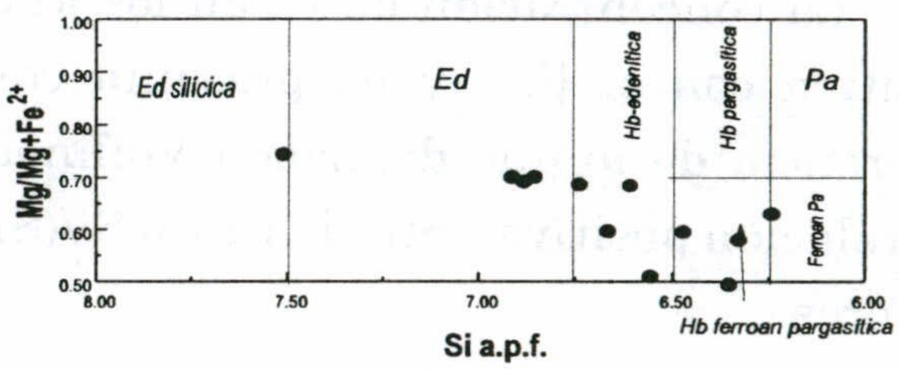
$(Ca+Na)_{M4}$ >1.34; Na_{M4} entre 0.67 y 1.34



$(Na+K)_A$ > 0.5

f

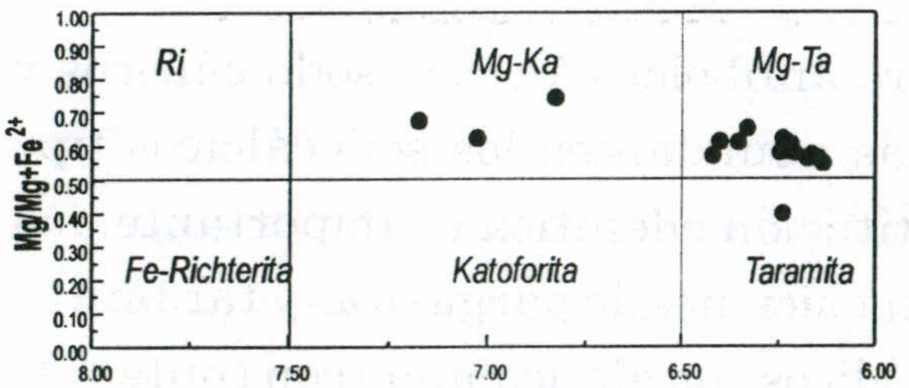
$(Ca+Na)_{M4}$ >1.34; Na_{M4} <0.67



$(Na+K)_A$ > 0.5

g

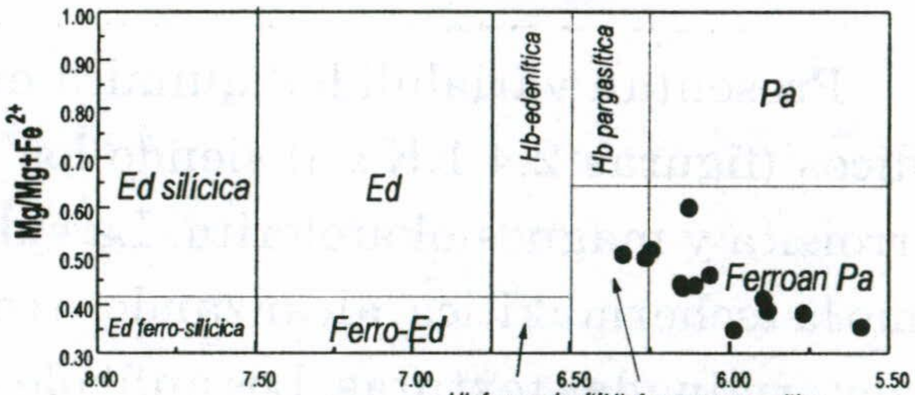
$(Ca+Na)_{M4}$ >1.34; Na_{M4} entre 0.67 y 1.34



$(Na+K)_A$ > 0.5

h

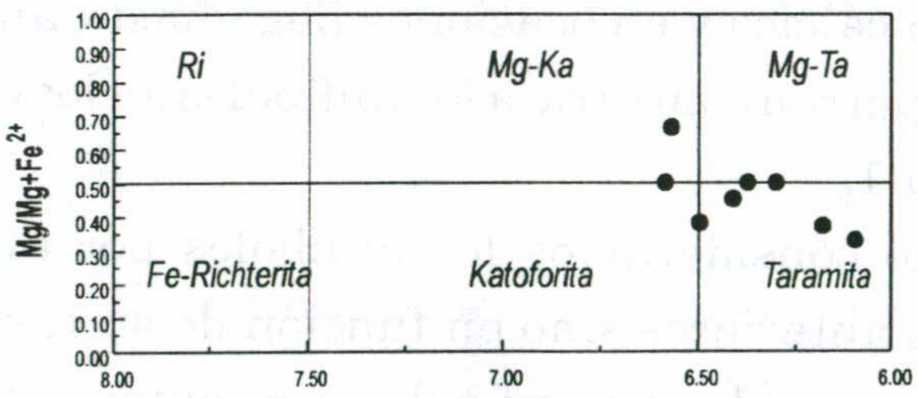
$(Ca+Na)_{M4}$ >1.34; Na_{M4} <0.67



$(Na+K)_A$ > 0.5

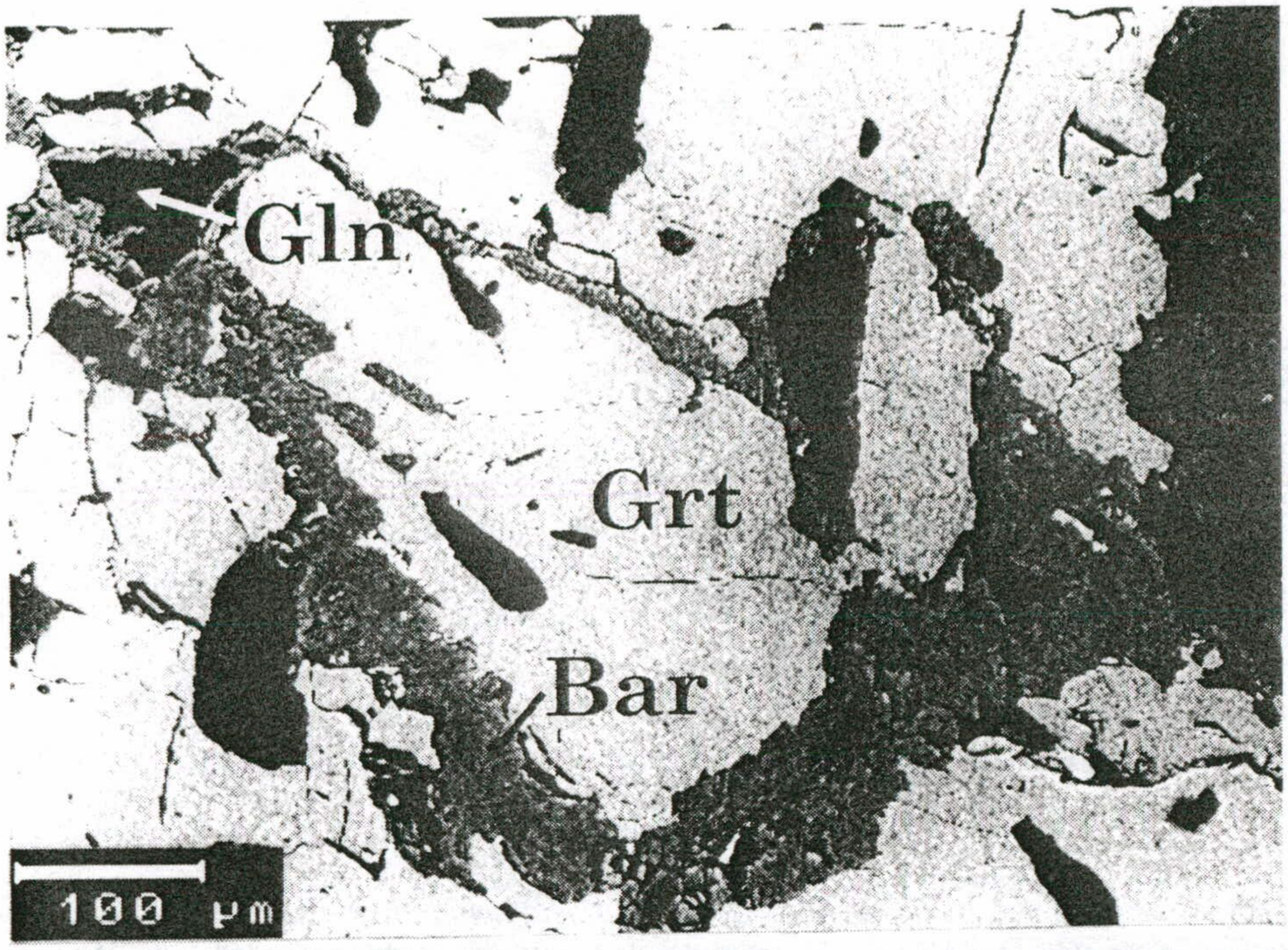
i

$(Ca+Na)_{M4}$ >1.34; Na_{M4} entre 0.67 y 1.34



$(Na+K)_A$ > 0.5

a



b

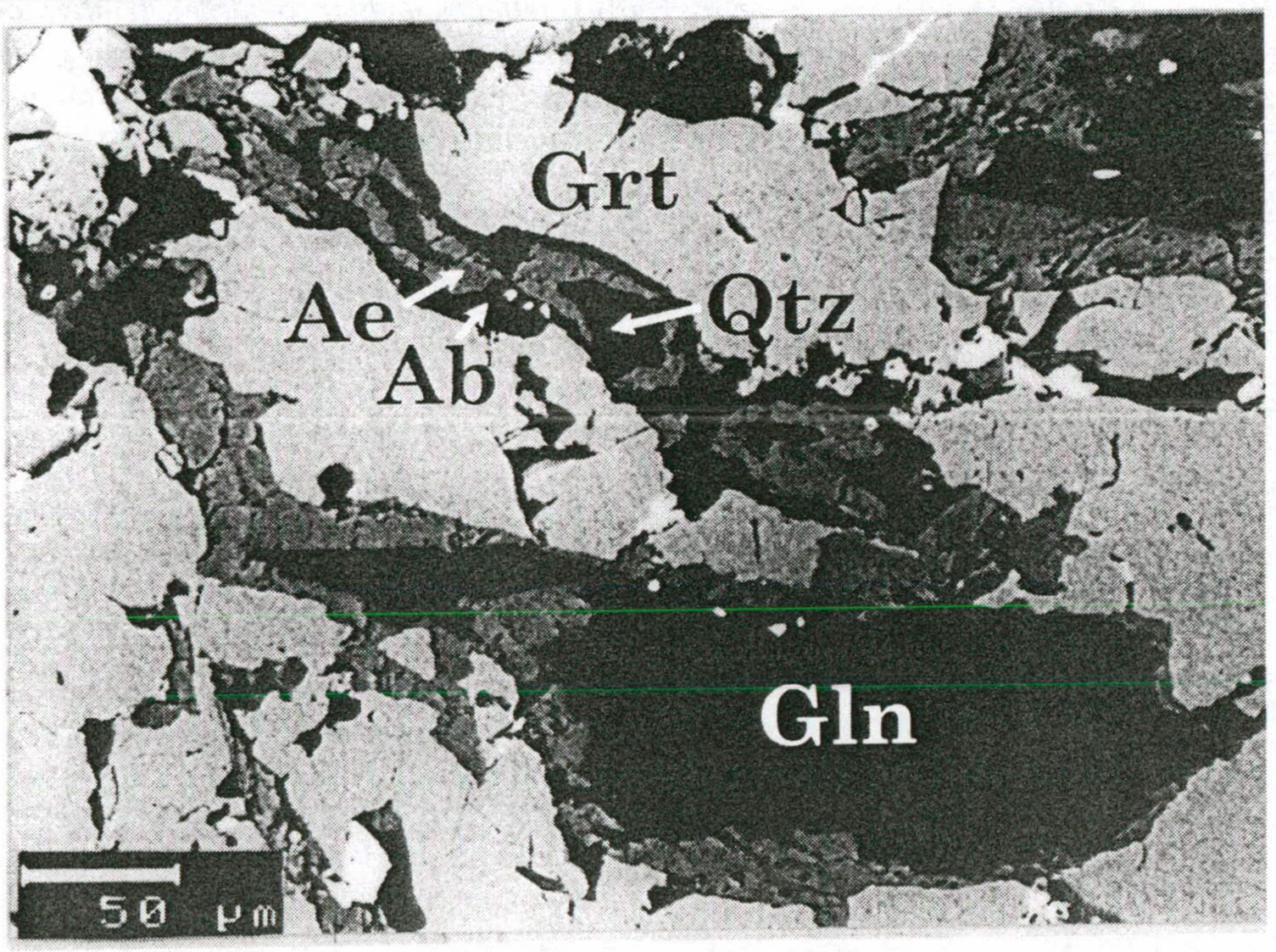


Figura 2.4.1.L*.a. y b. Imágenes de BSE de fracturas en granate rellenas de anfíbol que lo reemplaza. Las fracturas conectan con las inclusiones de glaucofana en el granate produciendo zonaciones al tiempo que las inclusiones de onfacita se desestabilizan a Ae + Qtz +Ab con una textura muy peculiar (b).*

Figura 2.4.1.K*. En la página anterior. Diagramas de clasificación de anfíboles de Leake (1978) para los anfíboles presentes como inclusiones en granates (a y b), los granos en la matriz zonados (c, d, e y f), anfíboles que reemplazan onfacitas (g) y anfíboles que reemplzan a granates (h e i).*

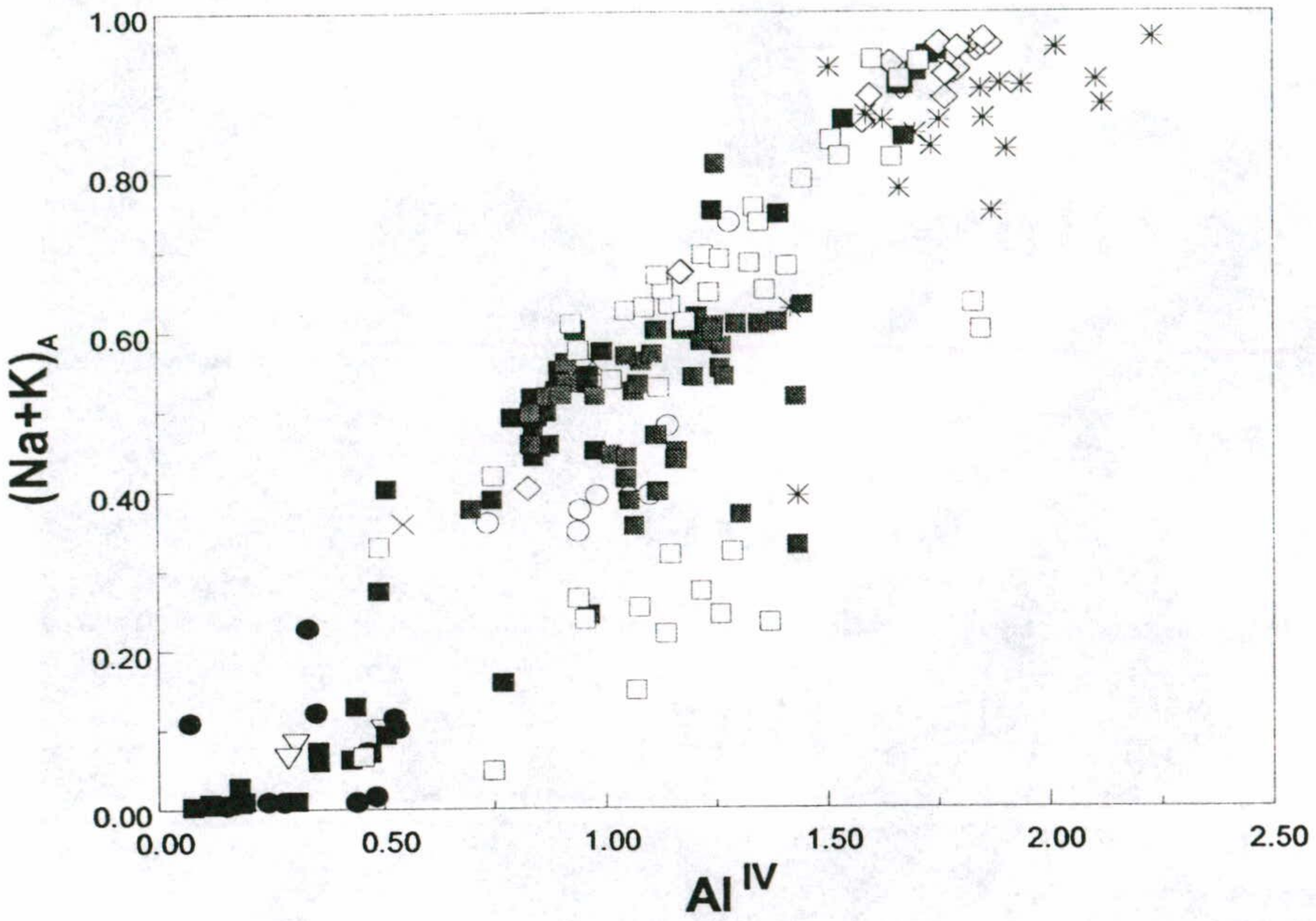


Figura 2.4.1.M. *Variación del Al tetraédrico frente a la ocupación en A en los anfíboles del Grupo-2. Círculos inclusiones en granate(rellenos de negro centro, rellenos de blanco borde); triángulos blancos anfíboles tardíos en venas: cuadrados anfíboles en la matriz (negros:centros de granos; grises: zona intermedia o granos pequeños; blancos: bordes); asteriscos: reemplazando bordes de granate; cruces: simplectitas; rombos: substituyendo onfacitas.*

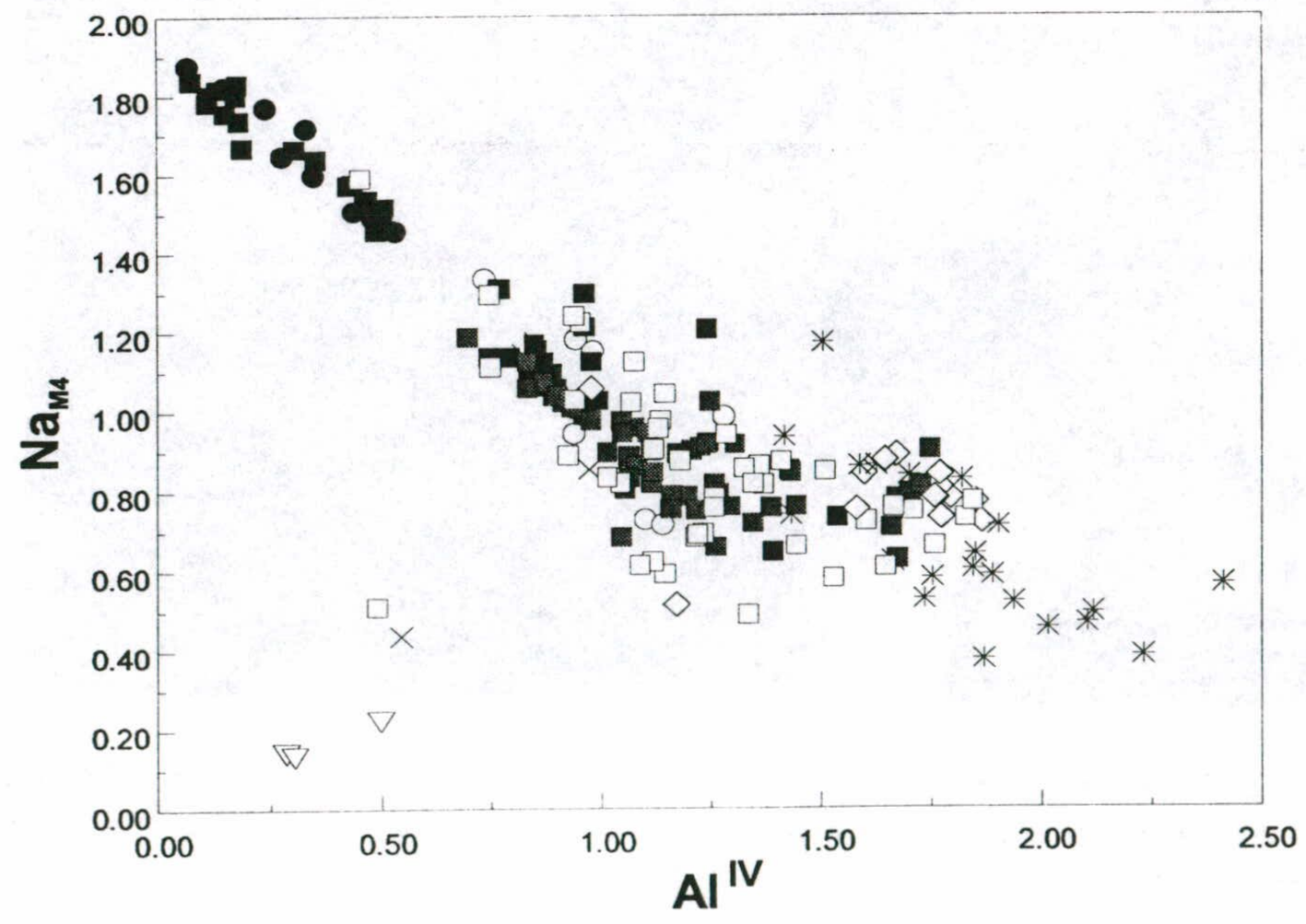


Figura 2.4.1.N. *Representacióndel Al tetraédrico frente al Na en M4 en los anfíboles del Grupo-2. Símbolos igual que en la figura 2.4.1.O.*

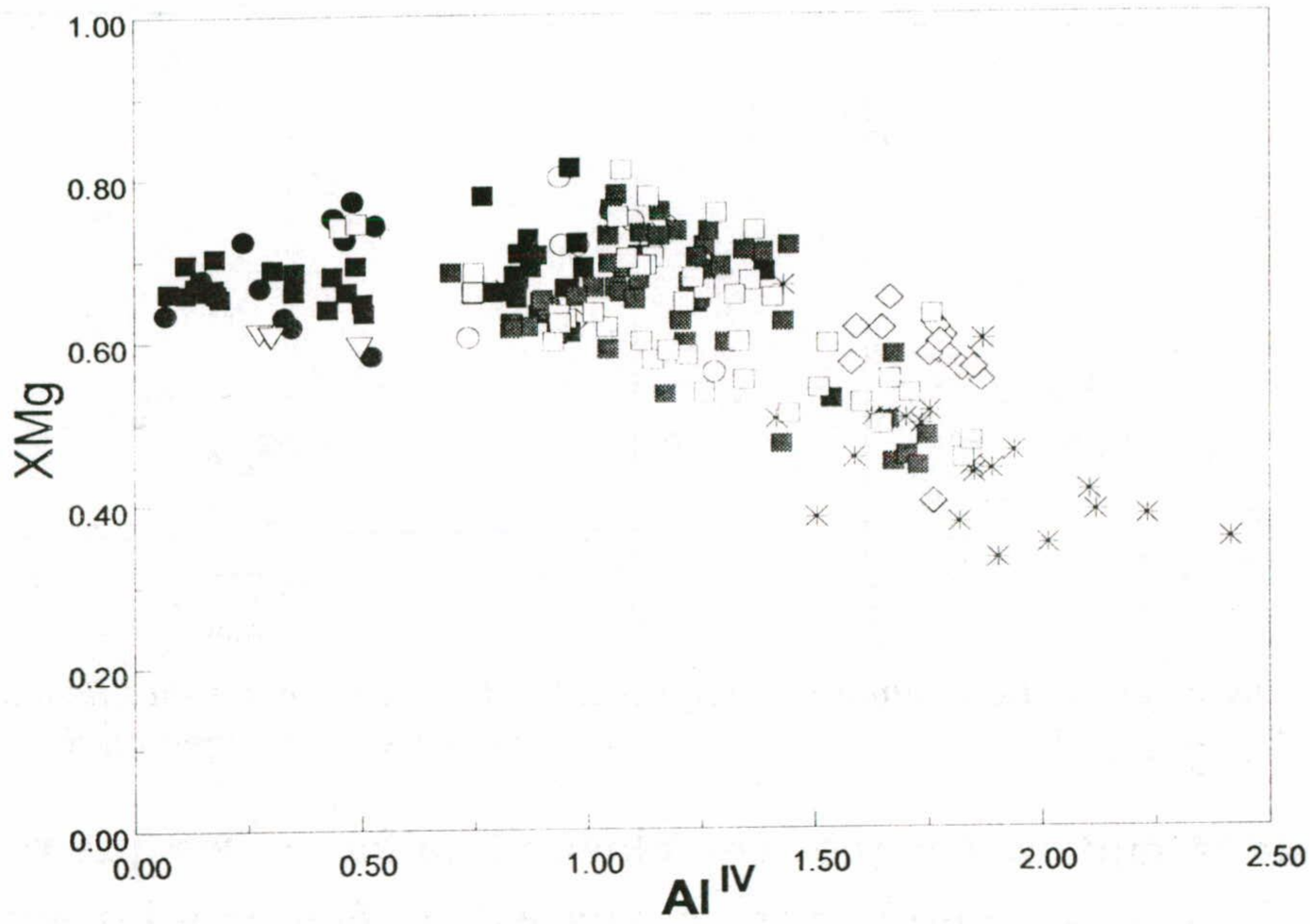


Figura 2.4.1.O. *Relación entre el Al tetraédrico y el XMg en los anfíboles del Grupo-2. Simbolos igual que en la figura 2.4.1.Q.*

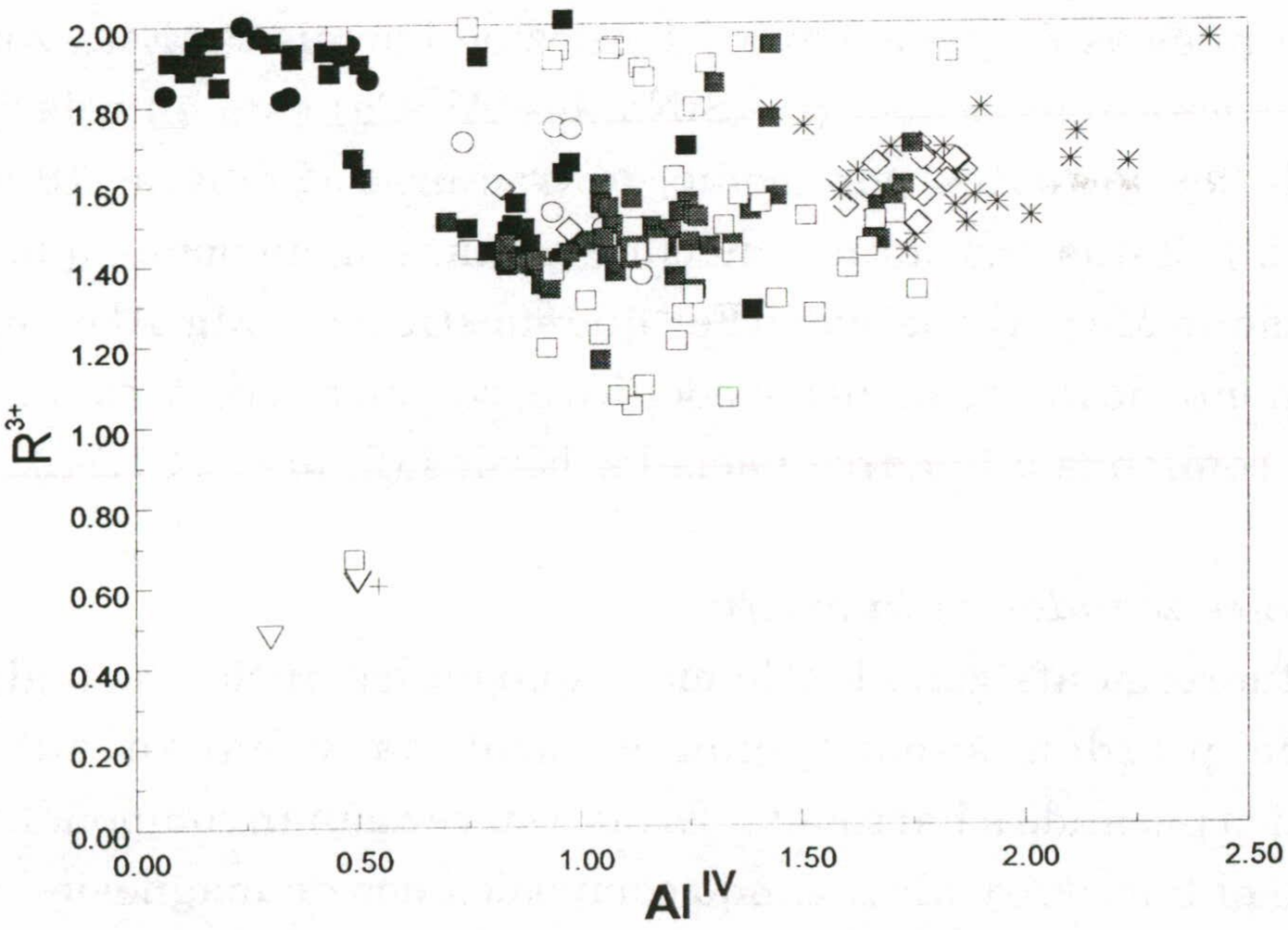


Figura 2.4.1.P. *Relación entre el Al tetraédrico y el XMg en los anfíboles del Grupo-2. Simbolos igual que en la figura 2.4.1.Q.*

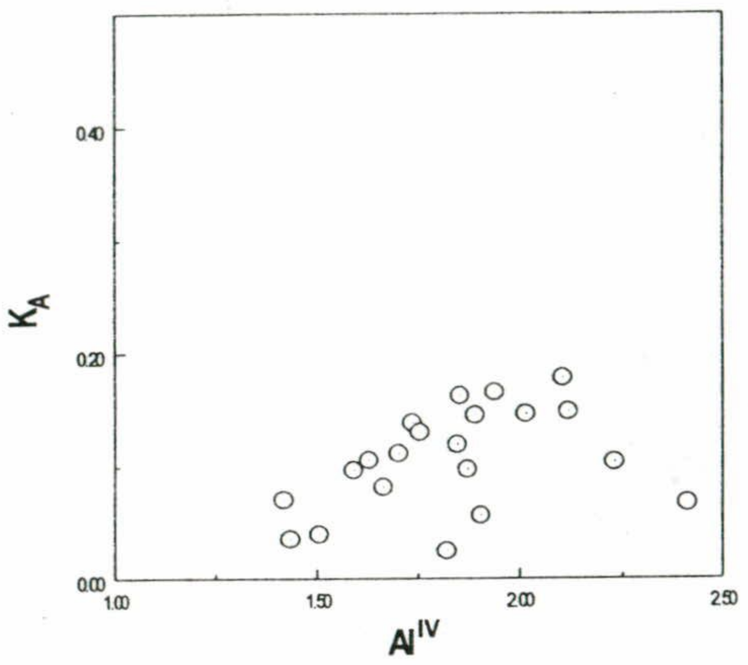


Figura 2.4.1.Q. *relación entre el contenido en Al^{IV} y en K en A.*

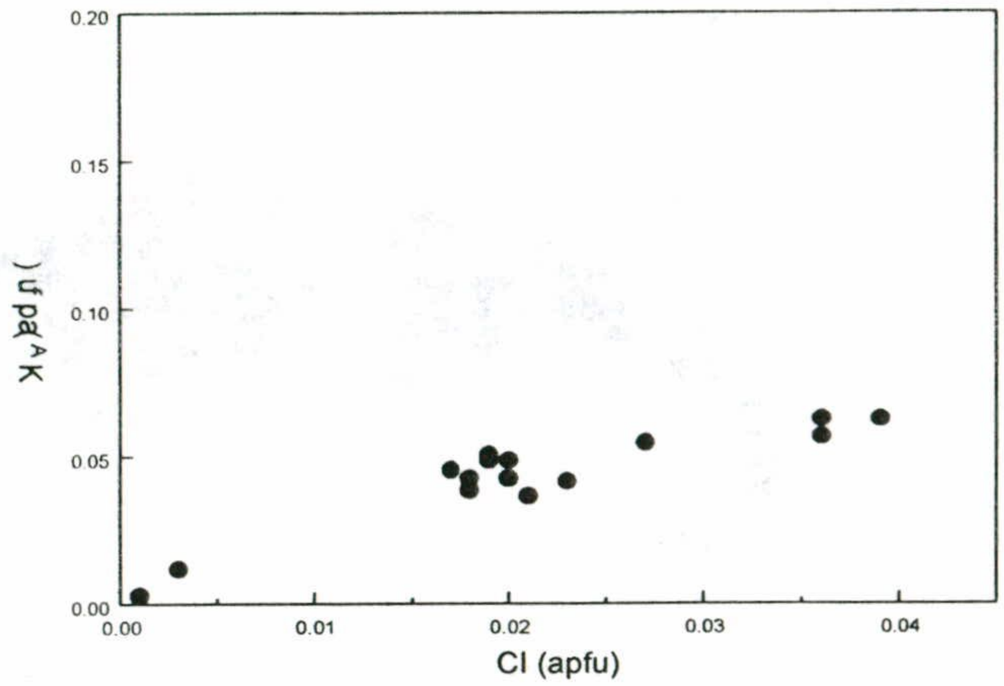


Figura 2.4.1.R. *Relación entre el contenido en Cl y el K en los anfíboles que reemplazan los granates.*

granate, los de la matriz, los que reemplazan a onfacita, los que reemplazan granate, los que forman simplectitas a partir de onfacitas y los presentes en venas tardías.

- Inclusiones en granate

Estos anfíboles son sódicos (figuras 2.4.1.K.a. y b.). Son glaucofanas-crossitas sin llegar a alcanzar $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Al^{VI}) > 0.5$. Algunos están algo zonados, con núcleos de glaucofana y bordes de barroisita. Esta zonación de aumento de vector plagioclasa (Pl; $SiNaM4 \Rightarrow Al^{IV}Ca$) está en relación con la alteración de los granates por medio de fracturas (Cámara, 1994) (figura 2.4.1.L.a. y b.). Estas fracturas conectan algunas inclusiones que se zonan ganando calcio en M4 y Al^{IV} así como Fe^{2+} que substituye al Mg. Al mismo tiempo se da un aumento de la substitución edenítica, con un hueco A, casi vacio en los centros, que comienza a llenarse hacia los bordes (figura 2.4.1.M.).

- Anfiboles zonados en la matriz

Están fuertemente zonados de modo que en los núcleos son glaucofana-crossita que pierden substitución glaucofana y ganan substitución tschermakitica pasando a barroisita. Estas a su vez ganan componente edenita completando el hueco A y alcanzando composiciones de magnesio-katoforitas y magnesio-taramitas (figuras 2.4.1.K.c, d, y e). En ocasiones llegan a perder gran parte del sodio en M4 (< 0.67) llegando a ser edenitas y hornblendas edeníticas/ferro-pargasíticas (figura 2.4.1.K.f). La zonación presenta siempre

la misma tendencia: nucleos ricos en NaM4, A casi vacío y $Al^{IV} < 0.5$; bordes enriquecidos en Ca y NaA, con $Al^{IV} > 0.75$ y una ligera tendencia al final a que disminuya X_{Mg}. (figuras 2.4.1.N. y O.). Las glaucofanas del núcleo presentan cantidades significativas de substitución cummintonitica (Fe^{2+}M4 hasta 0.22 a.f.u.) que tiende a desaparecer conforme comienzan aumenta la substitución pagioclasa.

Esta disminución del vector glaucofana y aumento de edenita es interpretable en términos de disminución de la presión y aumento de temperatura (Laird y Albee, 1981b; Spear, 1981) por lo que la zonación de estos anfíboles representa la evolución posteclogítica de estas rocas.

Anfíboles que reemplazan onfacitas

Son magnesio-katoforitas y magnesio-taramitas (figura 2.4.1.K.g). Se corresponden químicamente con los bordes de los anfíboles zonados de matriz. Las tendencias de variación química que presentan son equivalentes a éstos, es decir, aumento del vector edenita y tschermakita y ligera disminución de XMg.

Anfíboles que reemplazan granates

Al igual que en las eclogitas del Grupo-1, los granates son reemplazados en sus bordes por un anfíbol subsilícico, que se enriquece en Fe, CaM4 y K co respecto a los granos de la matriz, resultando en magnesio-taramitas y taramitas, equivalentes a las que reemplazan onfacitas y a los bordes más externos de los anfíboles zonados de la matriz. Estos finalmente se zonan hasta dar ferro-pargasitas (figura 2.4.1.K.h e i). Es característico el enriquecimiento en Cl y K (figuras 2.4.1.Q. y R). En el caso del K se alcanzan los 0.2 a.f.u. (figura 2.4.1.Q.) al igual que en los anfíboles que reemplazan a los granates en el Grupo-1 (ver las figuras 2.4.1.H. y I.).

Anfíboles en simplectitas a partir de onfacitas

Son poco frecuentes en los afloramientos de Camarate y Lugros pero muy abundantes en la mayor parte del afloramiento de la Caldera donde no se encuentran apenas relictos de onfacita y sólo se puede reconocer su presencia a partir de las simplectitas de anfíbol y albita recristalizadas. Su composición

es cálcica a sodo-cálcica, de hornblendas actinolíticas a magnesio-katoforitas (figura 2.4.1.K.j). Son más pobres en edenita y tschermakita que los anfíboles que reemplazan a los granates. Su composición esta influida por la blastesis simultánea de albita en las simplectitas. La albita fracciona el Na y el Al^{IV}.

Anfíboles tardíos en venas

Se desarrollan en venas con clorita, albita y cuarzo, en los lugares donde corta un anfíbol previo. Son actinolitas y zonan a las barroisitas de la matriz cortadas por la vena ganando componente tremolita y perdiendo glaucofana, tschermakita y edenita.

Anfíboles en las rocas de Bacares.

Los anfíboles se presentan en diferentes texturas como se describe en el apartado 2.3.4. Los análisis de anfíboles en estas rocas estan incluidos en la tabla A.1.XIII y A.1.XIV.

En relación con la augita ígnea aparece un anfíbol marrón obscuro rico en Ti (0.194-0.376 a.f.u.; tabla A.1.XIV). Se trata de Ti-magnesio-hastingsitas. Estas son recrecidas por pargasitas subsilícicas con coloraciones verde y verde azuladas.

El anfíbol también está presente reemplazando a la plagioclasa con composiciones de pargasitas. Cuando reemplaza al clinopiroxeno ígneo presentan composición de tremolita y actinolita.

Otro anfíbol que aparece en estas rocas está en relación con las dobles coronas de anfibol-ortopiroxeno. El anfíbol radial de la parte externa de la corona es una ferro-pargasita subsilícica con variables proporciones de substitución cummingtonítica (0.328-1.064 a.f.u. FeM4). Otras veces el anfíbol reemplaza a los ortopiroxenos de las coronas y los que reemplazan los cristales de olivino, con composiciones de ferro-pargasitas y magnesio hastingsitas. En algunas ocasiones en ralción con el ortopiroxeno que reemplaza al olivino se encuantran tremolitas. Estas presentan una composición muy similar a los centros de granos de del anfíbol de los *dominios A* en las rocas de Lugros del Grupo-1.

Discusión.

A partir de las composiciones encontradas en los anfíboles de ambos grupos de rocas se puede establecer que los anfíboles de cada grupo representan diferentes evoluciones quimicas que estan relacionadas con una evolución P-T diferente.

En el Grupo-1, la composición de los anfíboles está controlada pos la composición del dominio textural donde crecen. El desequilibro textural se muestra en la composición de los anfíboles. Los anfíboles en dominios de olivino presentan una evolución compatible con un ligero aumento y posterior disminución de presión durante un aumento continuo de temperatura. Estos anfíboles son los más ricos en sílice a pesar de crecer en los dominios mas subsaturados en sílice. Esto puede explicarse por comparación con lo observado en los gabros de Bacares donde se aprecia que los olivinos son reemplazados por ortopiroxeno y magnetita. Posteriormente el ortopiroxeno es reemplazado por anfíbol rico en sílice. La transformación de olivino a ortopiroxeno supone la aparición de una fase más rica en sílice. Este aumento en sílice se produce como consecuencia de la descomposición del olivino en ortopiroxeno y magnetita. Además, entre olivino y plagioclasa existe un gradiente de sílice que está relacionado conla formación de la doble corona de ortopiroxeno y anfóbol de modo que esta tiende a reducir este gradiente. Conforme progresa el reemplazamiento en los dominios de olivino estos primero ganan silice y posteriormente aluminio, calcio y sodio. No obstante la formación de una corona de granate a partir de la corna de anfibol reduce el flujo de estos cationes y limita la posibilidad de intercambio del vector glaucofana. Asimismo, la coexistencia de onfacita en estos dominios de olivino limita la substitución glaucofanitica en el anfíbol.

Los anfíboles del Grupo-2 representan una evolución post-eclogítica partiendo de anfíboles de alta presión (glaucofanas) que paulatinamente pierden su componente glaucofana a tiempo que ganan tschermakita y edenita conforme disminuye la presión y aumenta la temperatura. El intercambio de glaucofana cesa en un momento dado a partir del cual la zonación viene dada por incremento de tschermakita y edenita lo cual es interpretable en términos de un aumento de temperatura isobárico. Durante la desestabilización de la

asociación eclogítica, mientras que el anfíbol se zona acomodando con cambios químicos los cambios en presión y temperatura los minerales eclogíticos (onfacita y granate) son reemplazados por anfíbol cuya composición se corresponde con la zonación en los bordes de los cristales de anfíbol en la matriz de modo que este reemplazamiento ocurre durante el aumento tardío de temperatura. En el caso de las simplectitas a partir de onfacitas la composición del anfíbol es compatible con una disminución de la presión y de la temperatura por lo que posiblemete la onfacita se mantenga estable hasta que comienza el enfriamiento de las rocas. Por último, durante el enfriamiento de las rocas los anfíboles sonreemplazado por otro anfíbol de baja presión y temperatura que acompaña a fases en facies de esquistos verdes.

Cronología de los anfíboles.

La cronología de las transformaciones cristalquímicas y estructurales aquí descrita está basada en criterios petrográficos. Por tanto, al no disponerse de datos cronológicos concretos y completos de estos minerales, la misma tiene un carácter relativo. La datación de un cristal de barroisita de una dolerita no deformada de la Sierra de Baza, mediante K-Ar en 48-50 Ma (Eoceno Inferior) (Moniè *et al.*, 1991) supone una estimación que correspondería a la evolución intermedia o tardía (los autores no presentan un análisis del anfíbol estudiado o de cristales similares y por ello no es posible establecer con seguridad un valor absoluto de tiempo en la evolución que se pretende describir en este trabajo). Un trabajo publicado recientemente (Puga *et al.*, 1995) menciona una datación de mediante el método de K/Ar en una glaucofana con alto contenido en NaM4 y Al^{VI} proveniente del área de Cóbdar (Sierra de Filábres oriental). La edad mencionada es de 72±1 Ma pero este dato aparece sólo como referencia a un trabajo enviado a publicar ("*submitted*") por lo que no se presentan más datos sobre el cristal analizado. Por tanto, tampoco en este caso se conoce la composición del cristal, pero parece razonable que, dado que estos autores mencionan que es glaucofana con un alto contenido en NaM4, este cristal sea relacionable con las glaucofanas-winchitas de Lugros y por ello una edad de alrededor de 70 Ma sería posible para el clímax de alta presión. No obstante, conviene tomar con cautela el dato ya que implicaría que la exhumación parcial

de las rocas de alta presión habría durado unos 20 Ma (la barroisita descrita por Monié *et al.* habria cristalizado probablemente a los 50 Ma). No obstante, el dato proviene del área oriental de la Sierra de Filabres a unos 200 km de las rocas estudiadas y que como se sugería en la sección 1.1.6., los datos cronológicos parecen indicar un desfase de los procesos entre el área oriental y la occidental del Complejo Nevado-Filábride.

2.4.2. Clinopiroxenos

Los clinopiroxenos son inosilicatos de cadena simple que presentan una fórmula tipo

$$M_2M_1T_2O_6$$

donde M_2=Ca, Na, Mn, Fe^{2+}, Mg, ❑ (❑ se refiere a vacancia), M1=Mg, Fe^{2+}, Al, Fe^{3+}, Cr, Ti y T=Si, Al. Para más detalles sobre la estructura de estos minerales, su clasificación y su quimismo el lector es referido al apartado 3.1.donde se hace una revisión detallada de estos aspectos.

La fórmula estructural ha sido calculada sobre la base de 4 cationes calculando Fe^{2+} y Fe^{3+} para alcanzar balance de carga, teniendo en cuenta que la suma de carga catiónica ha de ser equivalente a la aniónica. La suma de cationes que apaortan un defecto de carga, Na + Al^{IV}, debe estar compensada con los cationes qua aportan un exceso de carga, R^{3+} + Ti. Este método no funciona bien en piroxenos con vacancias en M_2 pero, como se verá en el apartado 3.1.4., en estos piroxenos no se ha detectado la presencia de vacancias. Alternativamente, el método basado en número de oxígenos ha producido un total catiónico ligeramente superior a 4, imposible desde el punto de vista estructural y un acuerdo peor con el número de electrones obtenido para los huecos en el refinamiento de cristal único, como se comentará en el apartdo 3.1.3.

Dado el caracter zonado de la mayoría de los cristales, o el pequeño tamaño de grano, no es posible contrastar por vía húmeda, u otros métodos que requieran la separación de los piroxenos, los valores de Fe^{3+} obtenidos. No obstante las formulas calculadas cumplen los requerimientos cristalquímicos de los piroxenos sódicos (Rossi, 1989).

El cáculo de la fórmual a 4 cationes produce una suma Na+Ca < 1 en muchos cristales analizados. Por ello se consideró la entrada de Mg y Fe^{2+} en M2. El reparto de estos cationes en el hueco M2 es un problema que no puede resolverse a partir de un simple normalización.

Los contenidos de los componentes extremos han sido calculados como se indica a continuación:

1) Ca-Ti-Tschermakita	Ti
2) Ca-Tschermakita	(2-Si)-Ti
3) Jadeita	Al^{VI} (Al_{tot} - (2-Si))
4) Kosmocloro	Cr
5) Aegirina	Fe^{3+} (Na - Cr - Al^{VI})
6) Johansenita	Mn
7) Enstatita	Mg/2
8) Ferrosillita	Fe^{2+}/2
9) Wollastonita	(Ca - Al^{IV}- 2·Ti - Mn)/2

Este esquema de cálculo de las diferentes moléculas está modificado a partir del esquema de Cawtrhon y Collerson (1974) y está diseñado de modo que no se sobreestime la cantidad de Ae y suponiendo que no existen vacancias en M2. Las moléculas Ca-Tschermakita ($CaAlAlSiO_6$) y Ti-Ca-Tschermalita ($CaTiAlSiO_6$) son calculadas antes de la Jadeita ($NaAlSi_2O_6$) para descontar el Al^{VI} correspondiente a la Ca-Tschermaita, y Ca-Ts, Ca-Ti-Ts y Johansenita ($CaMnSi_2O_6$) se calculan antes que Wollastonita ($CaCaSi_2O_6$) para descontar el Ca correspondiente. La suma de las moléculas 1 a 9 debe ser 100. Dado que en las representaciones se emplea el componente Augita definido como Di +Hd se han calculado los componentes Diópsido (Ca-Al^{IV}-2·Ti-Mn)·XMg_{tot} y Hedenbergita Di·XFe^{2+}_{tot}. Los componentes más abundantes en los clinopiroxenos en eclogitas son Jd, Di, Hd y Ae por lo que la composicoón y la variación química de los piroxenos será expresada en términos de estos 4 componentes.

Grupo-1

Son onfacitas y presentan una variación similar en todas las muestras ($Jd_{60-30}Ae_{20-0}Di_{60-17}Hd_{16-0}$) (figura 2.4.2.A.; Tabla A.1.III.). Se presenta en varias

posiciones texturales como se ha descritio en el apartado 2.2. No obstante, al contrario que con los anfíboles no presentan diferencias sistemáticas de composición entre las diferentes posiciones texturales.

Los granos son pequeños y en general presentan zonación. Los valores de Ae se agrupan en torno a dos grupos, uno de 0-4% y otro de 7-12%. aunque existe continuidad de composición (figura 2.4.2.B.a). En los cristales de onfacita que reemplazan al clinopiroxeno ígneo la cantidad de jadeita baja y aumenta la de Aug (la composición más pobre en Jd encontrada es $Jd_{20}Ae_{15}Di_{56}Hd_{10}$ en la muestra MTF-11, punto 14-2; se trata de un cristal de onfacita que reemplaza a un cristal de clinopiroxeno ígneo).

Los componentes Jd y Aug presentan menor dispersión, ya que la mayor parte se agrupa en torno al punto medio del rango antes mencionado (Jd45 y Aug40; figuras 2.4.2.B.b y c).

Cuando el piroxeno se encuentra reemplazando a un clinopiroxeno ígneo, se observa una zonación característica de enriquecimiento en los bordes en componente jadeítico, mientras que el componente Ae se mantiene más o menos constante o, en todo caso, con una ligera tendencia a disminuir (figura 2.4.2.C.)

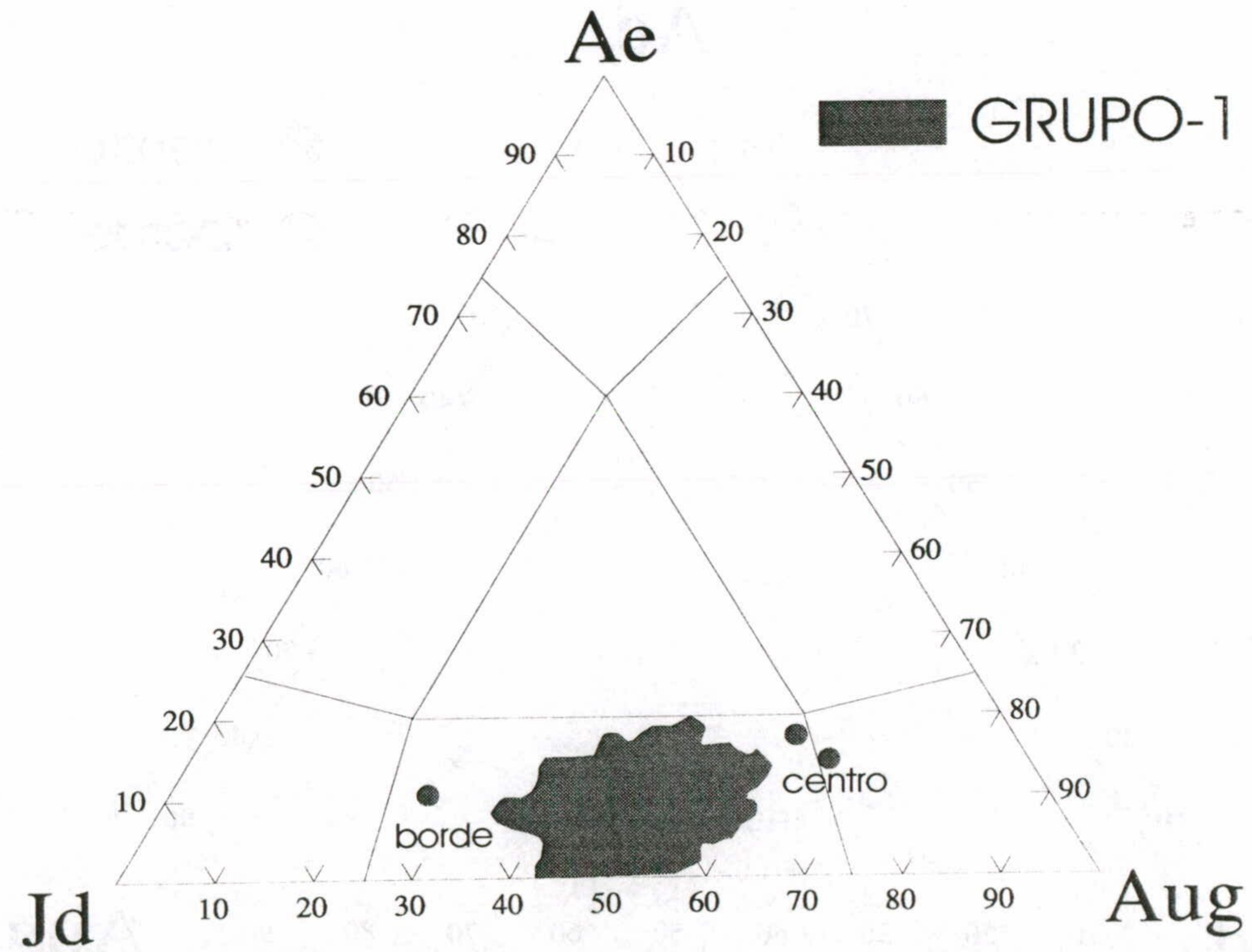


Figura 2.4.2.A. Representación de las composiciones de los piroxenos de las rocas del Grupo-1, en el grafico de Clark y Papike (1969).

Un estudio detallado permite comprobar que el cambio de composición comienza a partir de un nucleo rico en inclusiones que delimita los antíguos clinopiroxenos ígneos. A partir del límite de dicha zona aumenta el componente Jd a costa del componente Aug (figura 2.4.2.D).

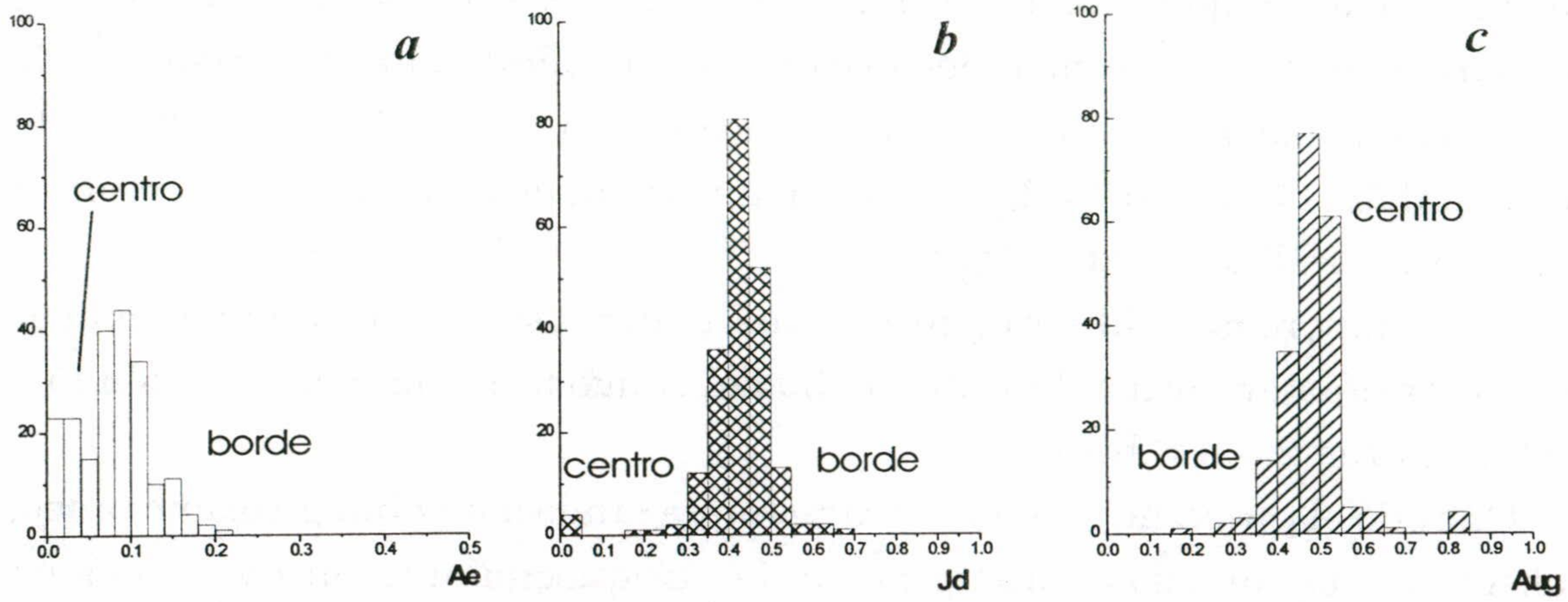


Figura 2.4.2.B. *Histogramas de los contenidos en las moléculas Ae (a) Jd (b) y Aug (c) de los piroxenos del Grupo-1.*

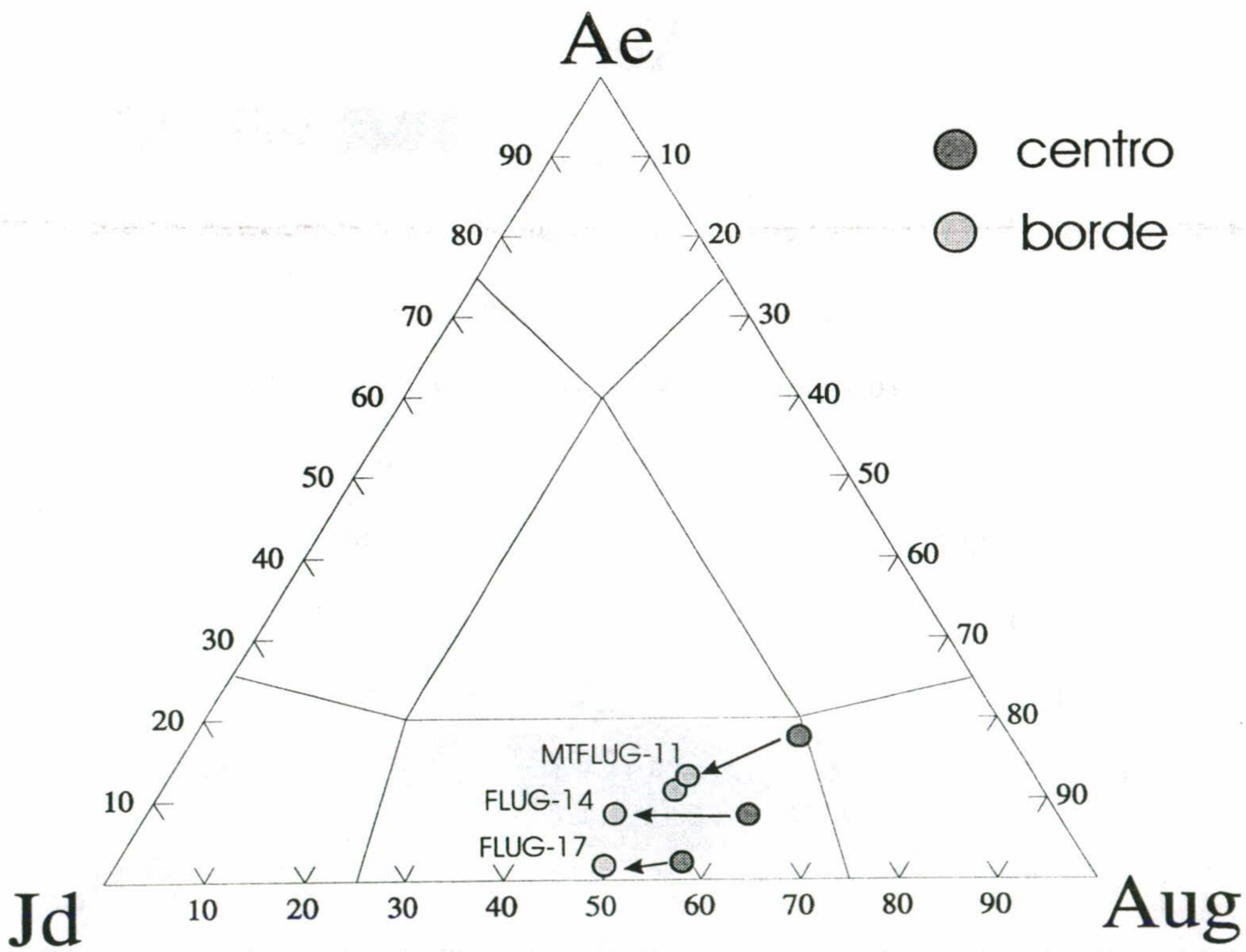


Figura 2.4.2.C. *Esquema de las zonaciones en los piroxenos del Grupo-1 en dominios de olivino (FLUG-14 y17) y en dominios de plagioclasa (MTFLUG.11).*

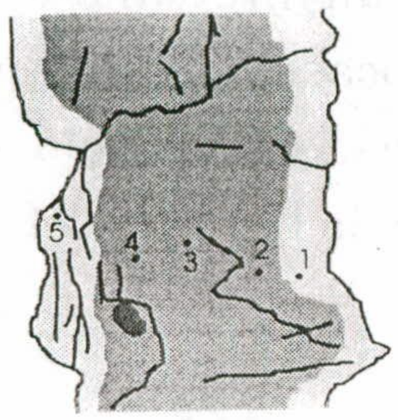
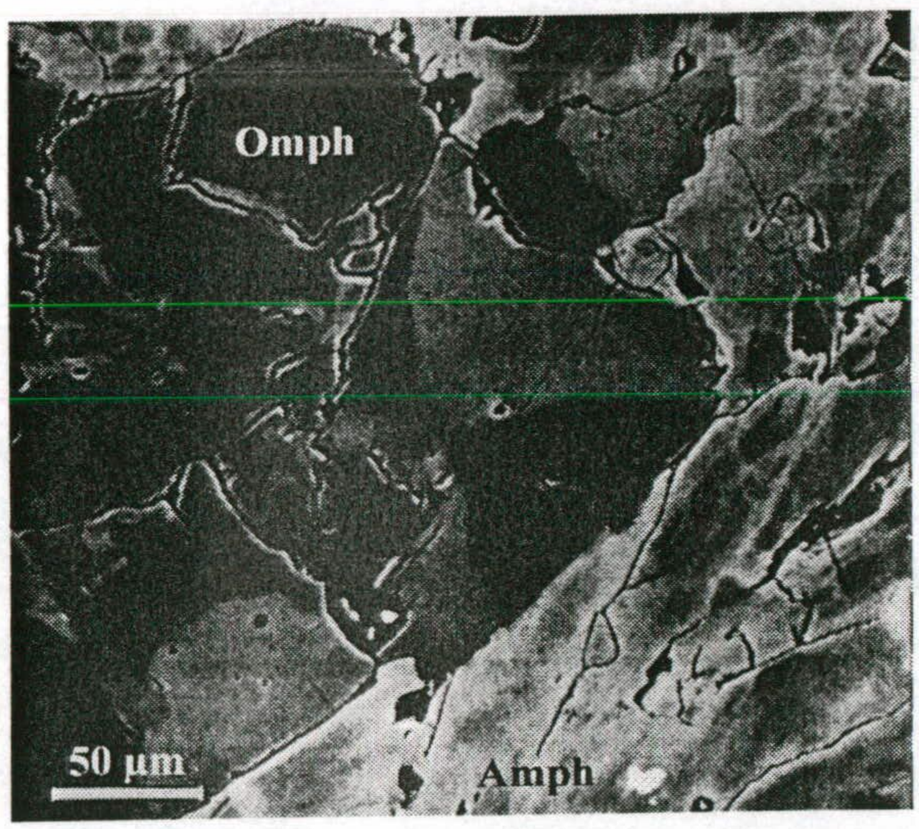
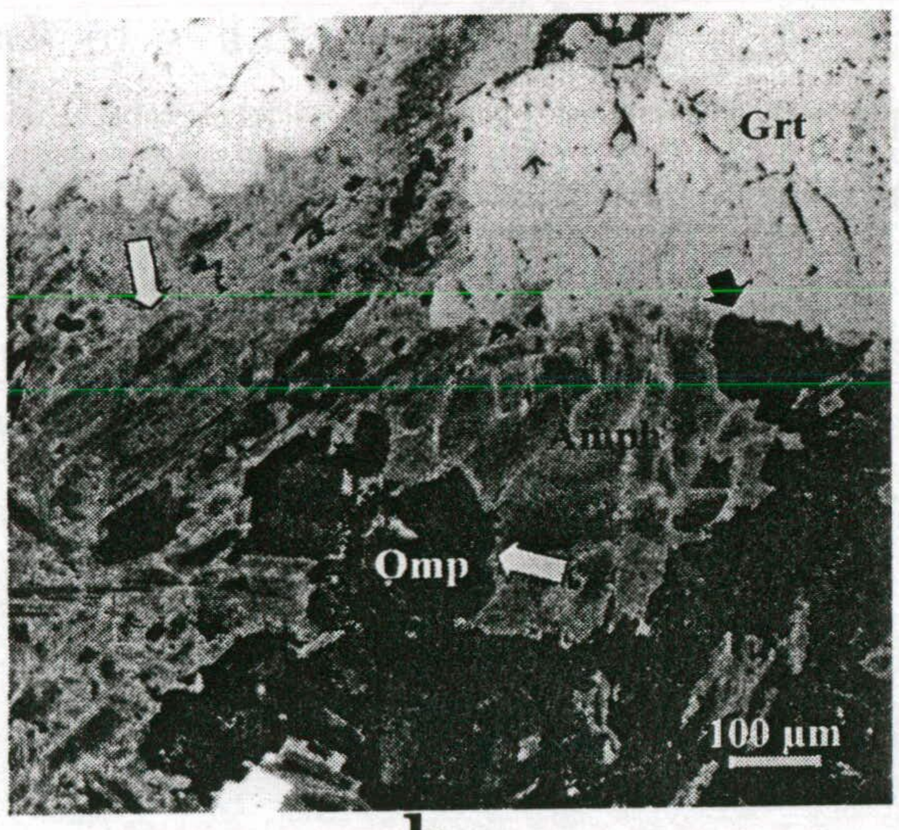


***Figura** 2.4.2.D. Esquema de la zonación registrada en los piroxenos sódicos que reemplazan antiguos clinopiroxenos ígneos. La zonación no es gradual sino que manifiesta un diferencia neta de composición entre el borde libre de inclusiones y el centro, rico en ellas, que representa la zona ocupada por el antíguo clinopiroxeno ígneo.*



a



b

***Figura** 2.4.2.E.a y b. Imágenes de BSE de piroxenos en dominios de Olivino o Dominios A. En (a) se observa una zonación en relog de arena. Los contrastes más claros corresponden a las composiciones más ricas en componente Aug.Las flechas en (b) Indican la zonación en los anfíboles de los mismos dominos.*

Al igual que en los domínios de clinopiroxeno, los cristales de onfacita presentes en los *dominios de olivino* la zonación consiste en un intercambio Jd-Aug principalmente con bordes enriquecidos en Jd. En ocasiones aparecen zonaciones en reloj de arena características de onfacitas, y que sólo son reconocibles por medio de BSE (figura 2.4.2.E.; ver también la figura 2.3.1.E.a y b).

Grupo-2

Son onfacitas y cloromelanitas en el sentido de Essene y Fyfe (1967)(aunque esta nomenclatura no se corresponde con las recomendaciones de la IMA aún es frecuente en muchos textos). Presentan una variación similar en todas las muestras del Grupo-2 ($Jd_{55-28}Ae_{44-8}Di_{50-16}Hd_{14-0}$) (figura 2.4.2.F.; Tabla A.1.IV.). Presentan cantidades trazas de Mn, Ti y Cr.

Los valores de Ae varían en su mayor parte entre 10 y 30% con algunos valores por encima (44%; FLUG-137, inclusión en granate) (figura 2.4.2.G.a). Los valores de Jd se agrupan en torno a Jd_{35-45} (figura 2.4.2.G.b) y los de Aug en torno a Aug_{35-50} (figura 2.4.2.G.c).

En general presentan una zonación de Ae frente a Jd con núcleos enriquecidos en Ae y bordes enriquecidos en Jd, mientras que Aug se mantiene constante (figuras 2.4.2.H.a y b). Las variaciones en el contenido en Aug aparecen entre diferentes muestras. Como se puede ver en las figuras 2.4.2.H. la zonación es concéntrica, salvo en el caso de cristales reemplazados por anfíbol o por una simplectita de Ab y anfíbol. Asi mismo, la zonación presenta un cambio brusco que se observa a veces en el microscopio óptico. Otras veces la zonación se observa gradual en el microscopio pero químicamente sigue siendo brusca.

Los cristales de onfacitas incluidos en granate siempre son más ricos en Ae, registrándose una disminución de este componente conforme las inclusiones son más externas.

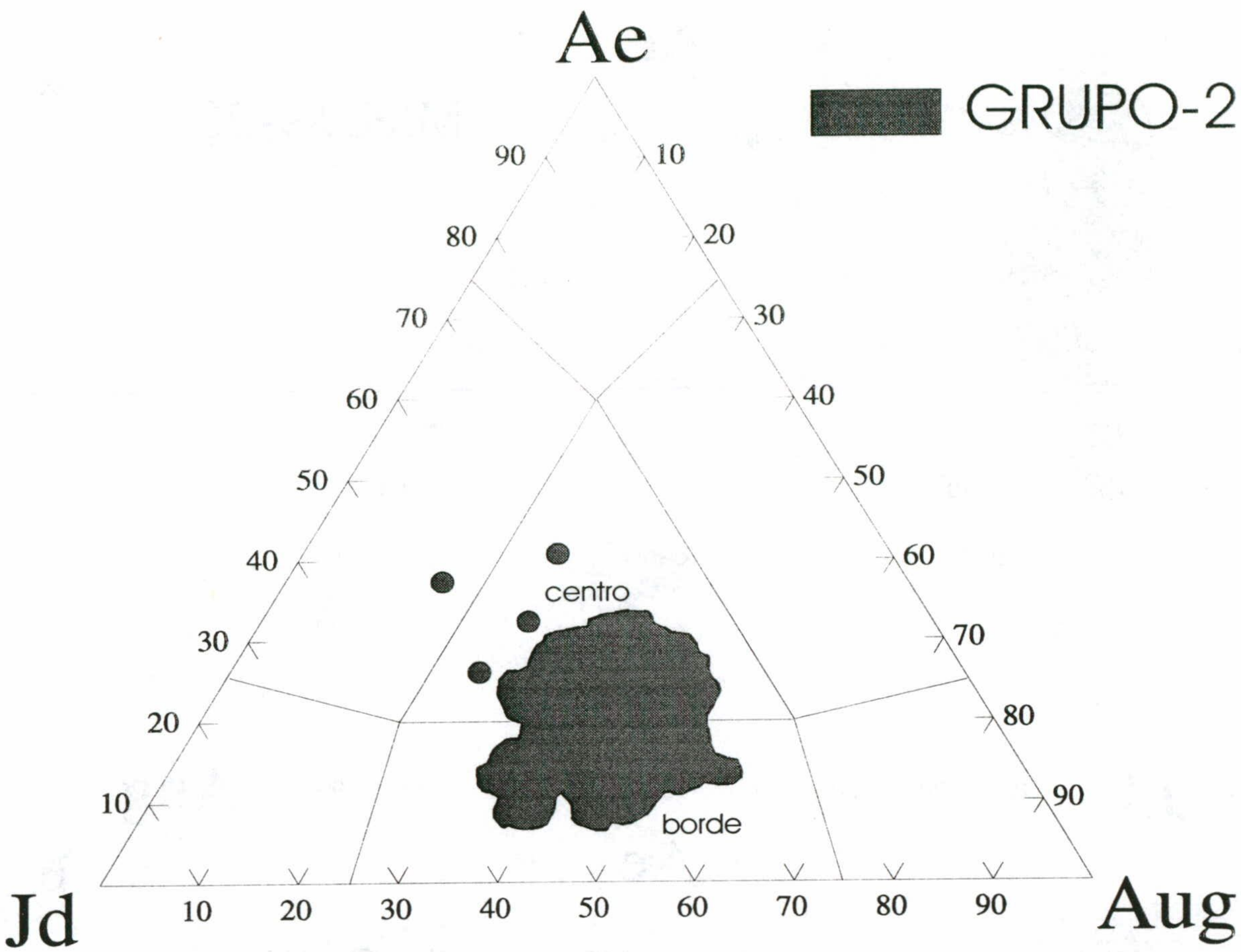


Figura 2.4.2.F. *Composición de los piroxenos del Grupo-2, representados en el diagrama de Clark y Papike (1969).*

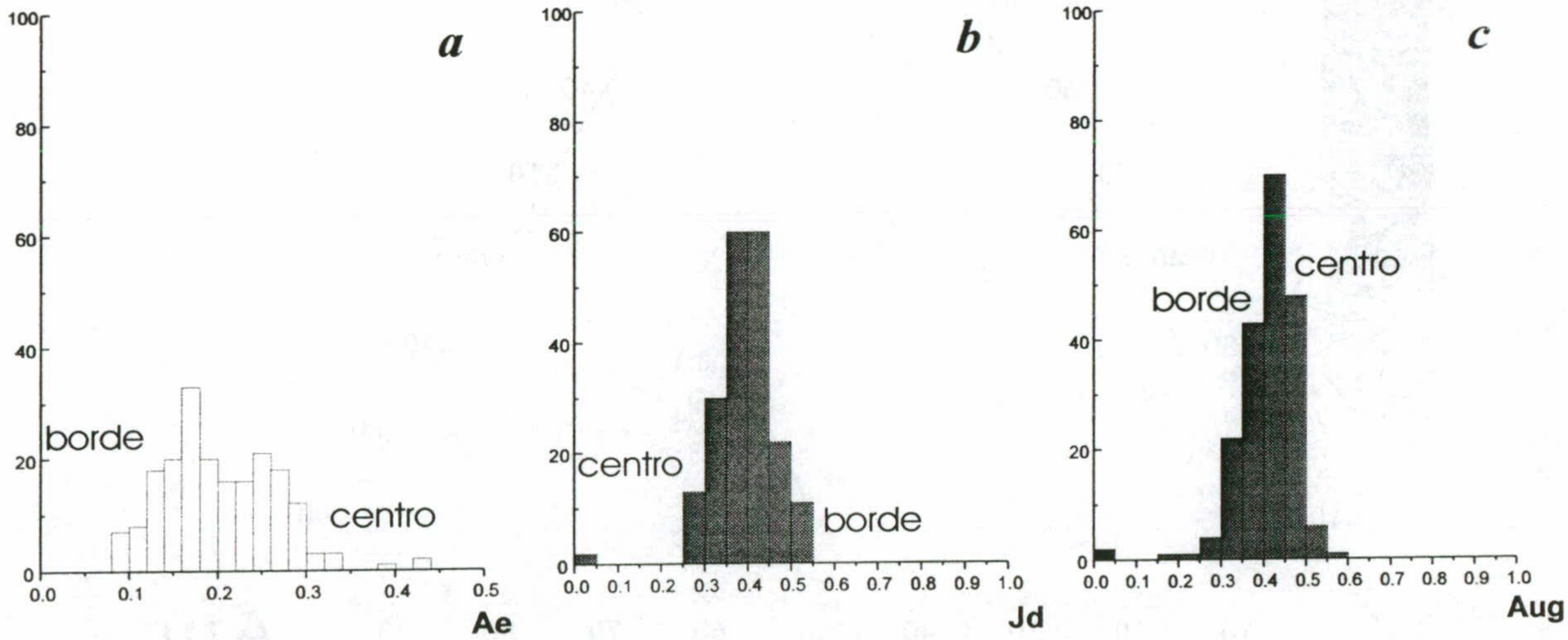


Figura 2.4.2.G.a, b y c *Histogramas de frecuencia de los contenidos en las moléculas Ae (a), Jd (b) y Aug (c).*

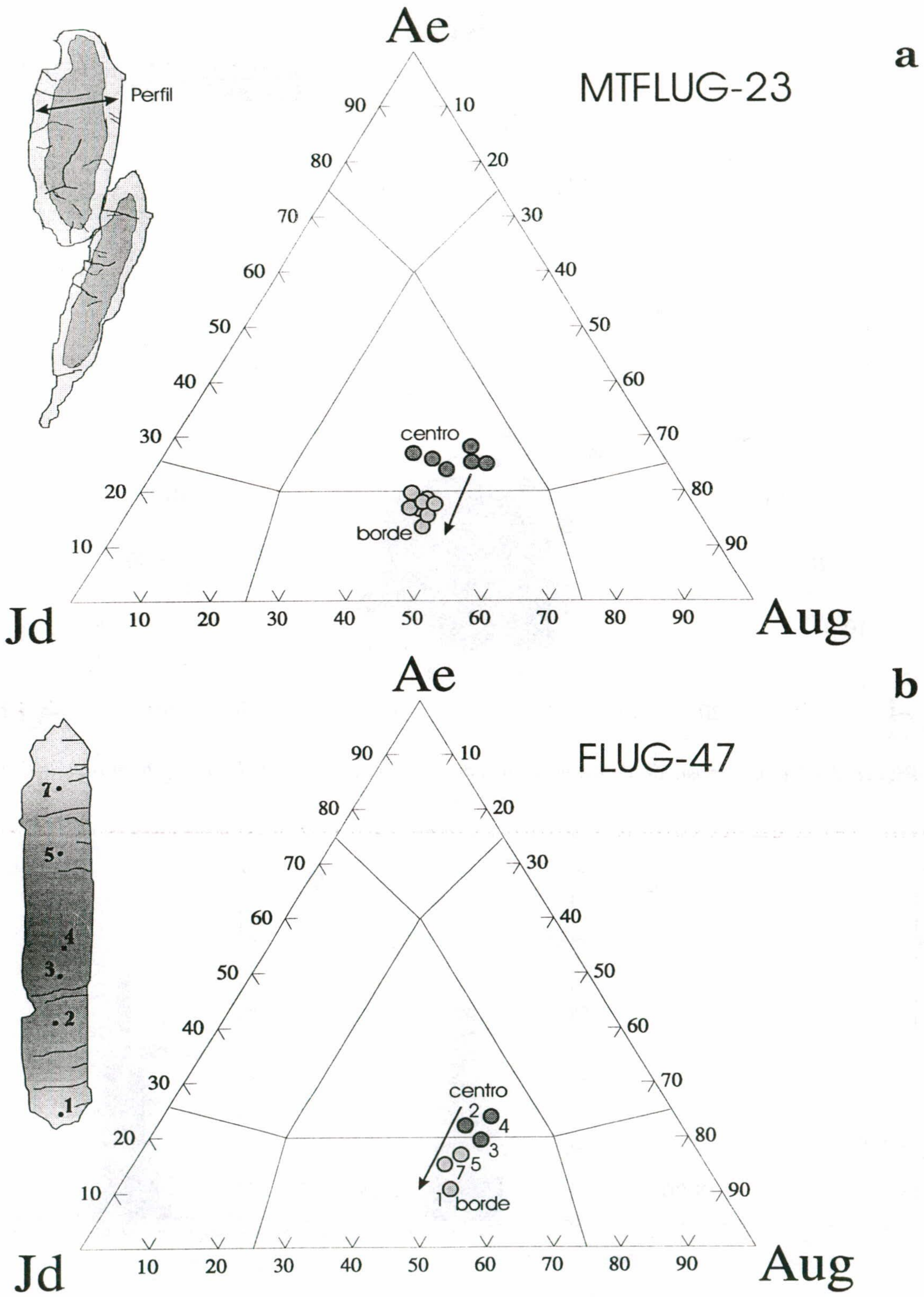


Figura 2.2.3.2.H. *Esquemas de las zonaciones de los piroxenos del Grupo-2 en dos cristales de dos muestras de este grupo, MTFLU-23 y FLUG-47.*

Piroxenos en las rocas de Bacares.

Se trata de piroxenos ígneos (tabla A.2.XIV). Las rocas presentan augita ($Di_{73-78}Hd_{3-8}$) ricas en Ti (0.029-0.039 a.f.u.) con composiciones homogéneas. Presentan substitución tetraédrica de 0.11 a 0.15 a.f.u. de Al^{IV}.

Como fase procedente de la desestabilización de las paragénesis ígneas aparece ortopiroxeno (En_{70-73}), con cantidades trazas de Mn (0.31-0.48% en peso) y de Ti (0.003-0.038% en peso). Estos presentan substitución tetraédrica de 0.054 a 0.189 a.f.u. de Al^{IV}. En los análisis suelen obtenerse contaminaciones de Na y Ca que pueden deberse a intercrecimientos con el anfíbol radial de la doble corona entre Ol y Pl, por lo que los contenidos en Al^{IV} más alto pueden ser la consecuancia de análisis mezcla.

Discusión.

De lo expuesto en los dos apartados anteriores se puede generalizar que los piroxenos del Grupo-1 son más pobres en Ae y que la variación que presentan es principalmente Jd-Aug, mientras que los del Grupo-2 son claramente más ricos en Ae presentando una variación de centro a borde de Ae a Jd. Por lo tanto se desprende que los dos tipos de rocas presentan un comportamiento diferente en la evolución química de sus onfacitas. El incremento de Jd en los piroxenos de ambos grupos es interpetable como un aumento de la presión durante la blastesis del piroxeno. No obstante, en los piroxenos del Grupo-2 el intercambio Ae ⇨ Jd es también interpretable como un cambio de la fugacidad de oxígeno (f_{O2}) de modo que a presión constante el incremento de Jd sería consecuencia de una disminución de f_{O2}. Sin embargo la relación $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+})$ (O.S. en las tablas A.1.III. y IV.) se mantiene constante mientras que el piroxeno se zona por lo que no puede suponerse un cambio en la f_{O2} responsable de la zonación. El intercambio $AlFe_{-1}$ (Al^{VI} y Fe^{3+}) en el piroxeno con otras fases coexistentes también puede esplicar la zonación de los piroxenos del Grupo-2. Como se verá en el apartado 2.4.4., las epidotas presentan una zonación gobernada por el intercambio $AlFe_{-1}$ contraria a la de los piroxenos.Es ente caso el intercambio de $AlFe_{-1}$ está relacionado con un aumento de temperatura indicado por la reacción

$$Cz + Ae \Rightarrow Ps + Jd$$

que implica un escaso incremento de volumen y un cambio importante de entropía. Esta reacción será tratada en el apartado 2.5.

Utilizando con fines comparativos unos análisis del clinopiroxeno ígneo del afloramiento de Bacares en unos gabros que representan los posibles protolitos ígenos, se puede proponer una evolución química a partir de los posibles cristales originales. Las onfacitas del Grupo-1 podrían resultar del enriquecimiento progresivo en Jd en clinopiroxenos que reemplazan al antiguo clinopiroxeno ígneo o nuclear a partir de éste. Estos comenzarían el reemplazamiento del piroxeno ígneo en condiciones de presiones moderadas-altas dado que la cantidad de Jd más baja encontrada en un piroxeno que reemplaza a un clinopiroxeno ígneo es de Jd_{20}. No obstante, como se discute en el apartado 2.4.8., es porbable que el reemplazamiento de augita por piroxeno sódico no haya sido mediente la introducción progresiva de componente Jd en la augita sino por la nucleación del piroxeno sódico en condiciones de temperatura media y presiones moderadas.

Los piroxenos de las rocas del Grupo-2 no presentan evidencias de proceder del reemplazamiento de antiguos cristales de clinopiroxeno ígneo. De hecho no se presentan relictos de éste en la mayor parte de las muestras, siendo ésto la característica que las define (en algunos casos se han encontrado cristales con inclusiones de rutilo pequeñas y abundantes que podría relacionarse con antiguos clinopiroxenos ígneos; ver descripción en el apartado 2.3.1.b). Este hecho, unido al alto contenido en Ae que los diferencia de los piroxenos del Grupo-1que es relacionable con un protolito alterado en condicione de alta fugacidad de oxígeno, permiten suponer que las rocas del Grupo-2 proceden de un protolito que sufrio una alteración preeclogítica pervasiva mientras que las del Grupo-1 procederían de un protolito escasamente alterado.

2.4.3. Granates.

Los granates responden a la fórmula general

$$X_3Y_2Z_3O_{12}$$

donde Z repesenta cationes con coordinación tetraédrica (Si, Al, P), Y

cationes en coordinación octaédrica (Al, Fe^{3+}, Mn, Cr, Ti) y X cationes en coordinación hexaédrica (Fe, Ca, Mg, Mn).

La fórmula de los granates se elaboró sobre la base de 12 oxígenos y 8 cationes y se ha estimado la cantidad de Fe^{3+} por balance de carga que ha sido asignada al hueco Y.

Grupo-1

El granate pertenece a la serie piralspitica y es almandínico aunque siempre está presente en torno a un 4% de molécula andradita (tabla A.1.V.). Se encuentra una variación en la composición en el rango de $Alm+Sps_{65-41}Gross_{35-12}Pyr_{34-9}$ (figura 2.4.3.A.a y b).

Los granos de granate suelen estar zonados mostrando un aumento de Pyr hacia los bordes y una disminución de Alm, Grs y Sps (figura 2.4.3.B.). No obstante, esta zonación no es siempre evidente pues en algunas muestras no se presentan grandes variaciones.

Las coronas de granate están zonadas. Se registra el aumento de Pyr hacia los dominios A (de olivino) acompañado de una disminución de Grs. Simultáneamente Pyr disminuye y aumenta Grs hacia los dominios B (de plagioclasa) (figura 2.4.3.A.a.). En la figura 2.4.3.C. se muestra un perfil tipo. La flecha indica donde pudo comenzar la nucleación del granate (marcada por el máximo del componente Sps), es decir, el antíguo límite Pl-Ol.

Un estudio de BSE demuestra que las variaciones en los análisis de EPM se deben a la distribución de zonas fuertemente enriquecidas en Grs dentro del granate (tabla 2.4.3.I.; figura 2.3.1.E.), mientras que otras lo están en Pyr.

En la figura 2.3.1.E. se muestra un cristal de plagioclasa entre dos de olivino que fue substituido por granate al formarse la corona entre olivino y plagioclasa. Como consecuencia, un núcleo rico en inclusiones de las fases que habían reemplazado a la plagioclasa (anfíbol, Ky, Ab) y con una composición rica en componente Grs, aparece rodeado por una banda libre de inclusiones enriquecida en Pyr, que crece hacia el dominio A o de olivino (ver análisis en Tabla 2.4.3.I.).

Grupo-2.

Como en el caso del Grupo-1, el granate pertenece a la serie piralspítica y es almandínico aunque siempre está presente en torno a un 4% de molécula andradita (tabla A.1.VI.). Se encuentra variación en la composición en el rango de Alm+$Sps_{72-56}Gross_{28-9}Pyr_{29-8}$, (figura 2.4.3.D.a. y b.).

En comparación con los granates del Grupo-1, los del Grupo-2 son más ricos en Alm, mientras que son más pobres en Grs y Pyr. Los valores de Sps son similares, no llegando a superar Sps_{10}.

Tabla 2.4.3.I.

Analisis mediante EDS en granate en dominio A que substituye a un antiguo cristal de plagioclasa englobado en el ganate. Las composiciones de borde corresponden al contacto con el olivino mientras que las de nucleo corresponden a la antigua plagioclasa.

	FLUG17-8 borde	FLUG17-9 centro	FLUG17-11 borde	FLUG17-12 centro
Mg	4.28	0.35	3.79	0.47
Al	9.52	9.54	9.57	9.59
Si	14.83	14.73	14.91	14.68
Ca	2.35	5.82	3.36	5.05
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.27	0.62	0.27	0.58
Fe	8.87	9.10	8.14	9.86
Suma	40.11	40.15	40.03	40.22
n cargas	24	24	24	24
Si	2.980	2.963	2.995	2.951
Al^{IV}	0.020	0.037	0.005	0.049
Al^{VI}	1.894	1.882	1.918	1.878
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe^{3+}	0.106	0.118	0.082	0.122
Fe^{2+}	1.676	1.712	1.553	1.860
Mn	0.055	0.125	0.054	0.116
Mg	0.861	0.069	0.761	0.095
Ca	0.472	1.171	0.675	1.014
Σ X	3.063	3.077	3.044	3.085
Suma cation	8.063	8.077	8.044	8.085
XAlm	54.71	55.64	51.02	60.29
XGrs	10.19	32.29	18.14	26.94
XPyr	28.10	2.26	25.00	3.08
XSps	1.79	4.06	1.79	3.76
XAndr	5.32	5.91	4.11	6.10

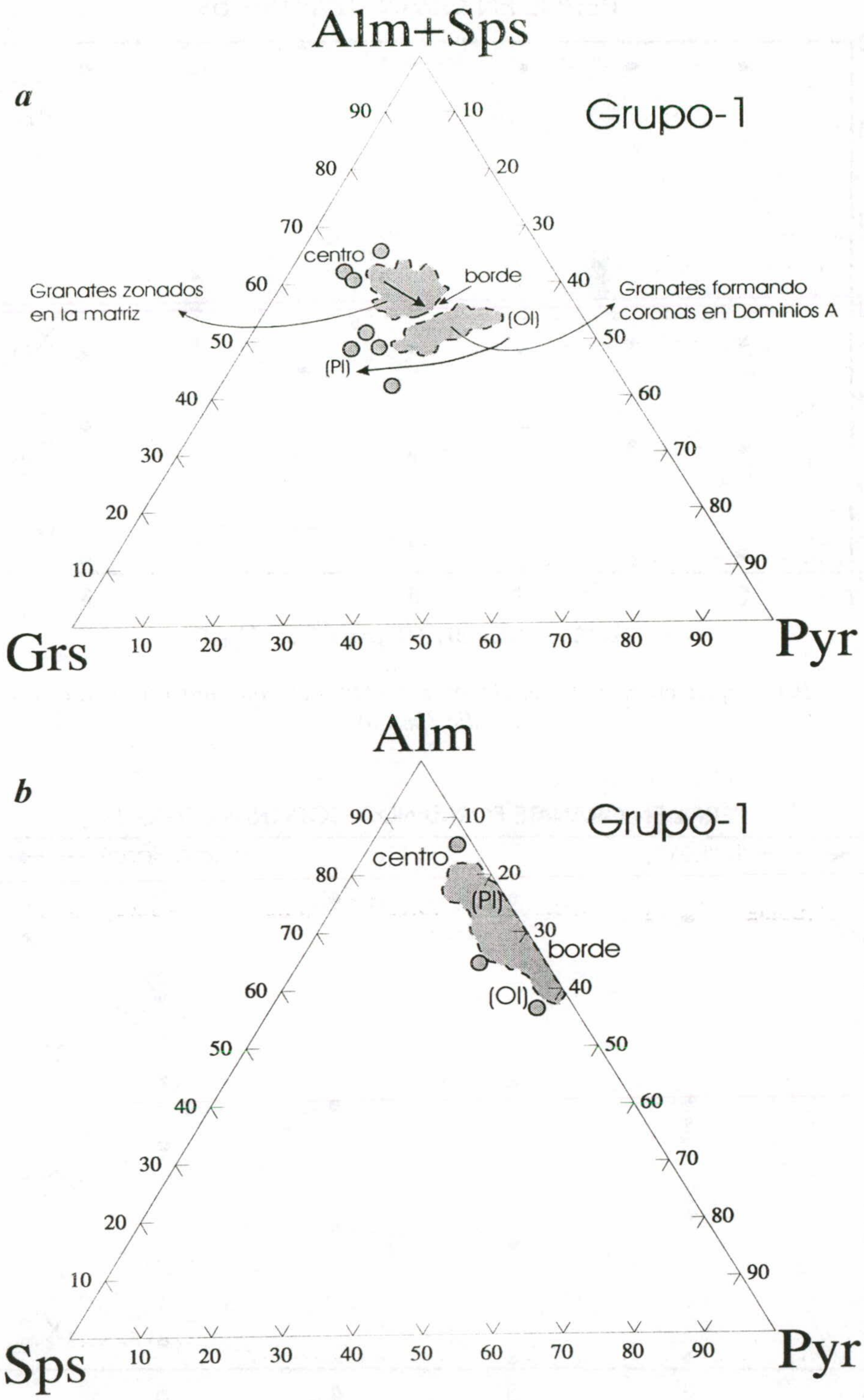


Figura 2.4.3.A.a y b *Composición química de los granates del Grupo-1 en términos de Grs-Alm+Sps-Pyr (a) y de Sps-Alm-Pyr (b). En los grantes del Dominio A, la flecha azul indica la variación de composición desde los granates próximos a Ol a aquellos cercanos a Pl.*

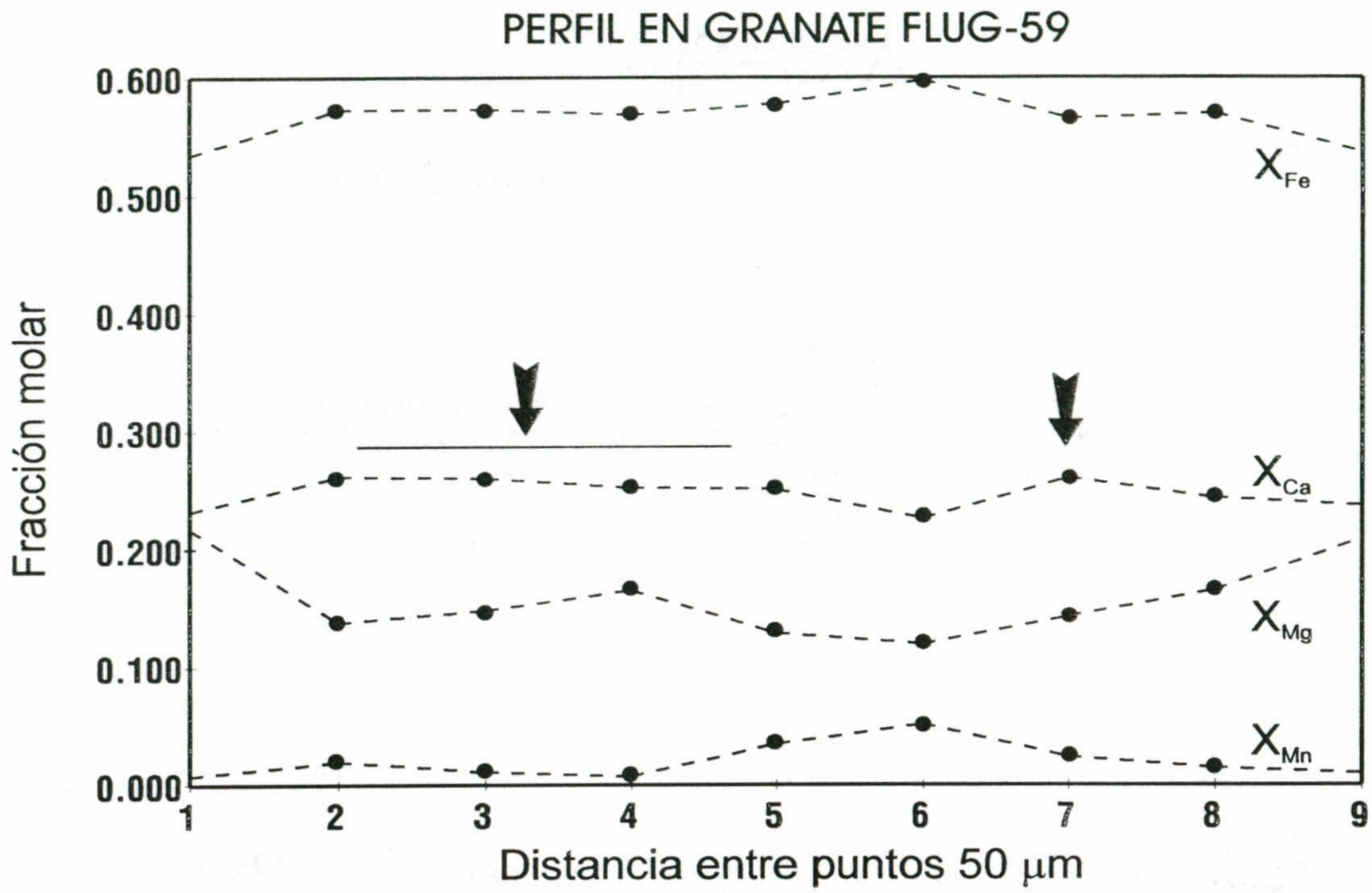


Figura 2.4.3.B. *Perfil típico en granate del Grupo-1. Notar el enriquecimiento en Ca en una zona intermedia (flecha).*

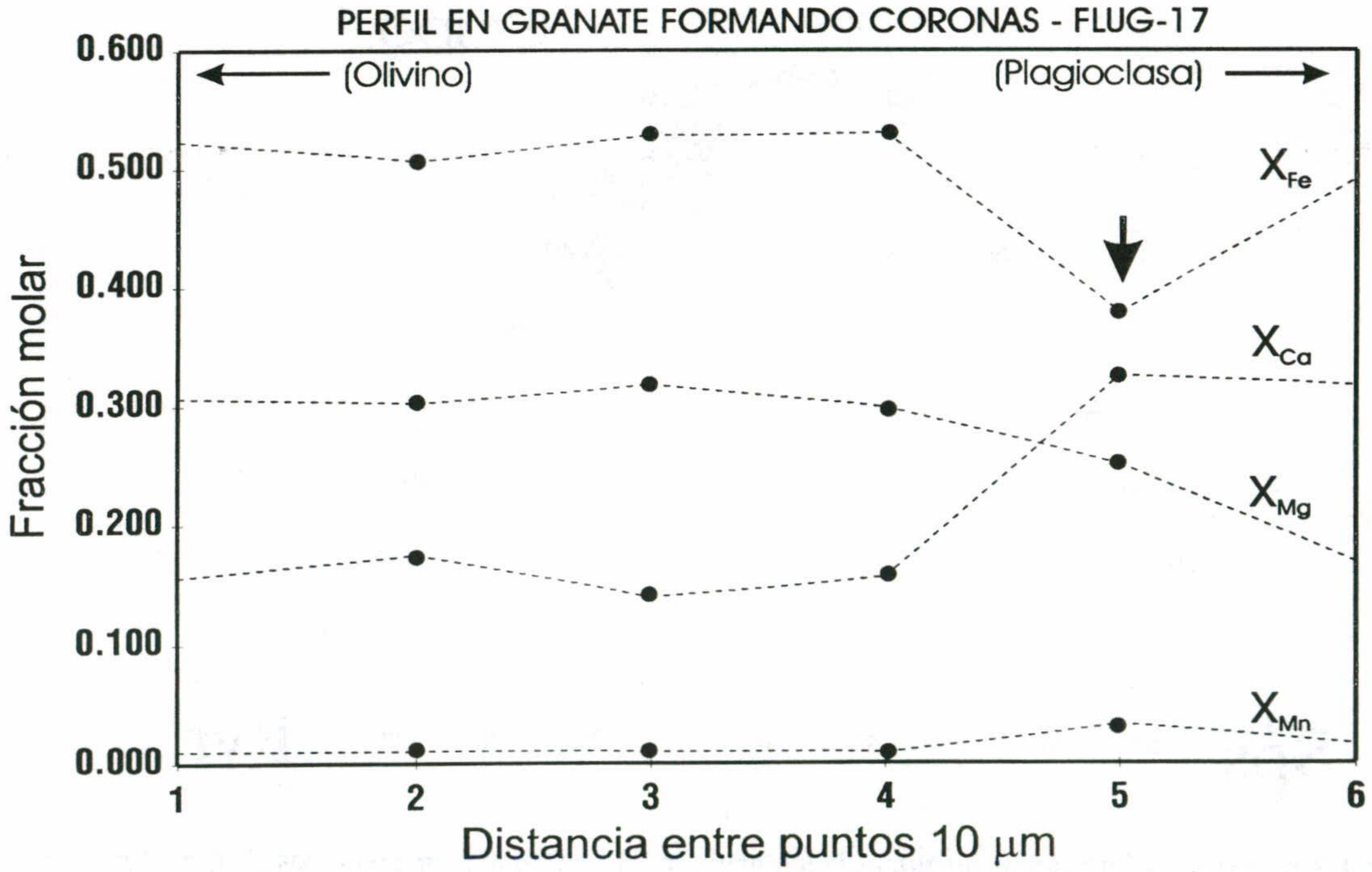


Figura 2.4.3.C. *Perfil tipo de una corona de granate alrededor de un dominio A. La flecha indica donde pudo comenzar a crecer el granate.*

Los patrones de zonación son similares a los cristales de granates en la matriz del Grupo-1. Los cristales idioblásticos o subidiomorfos de granate presentan núcleos enriquecidos en Sps y Alm y conforme crecen se empobrecen paulatinamente en Grs y Sps a favor de Pyr, y presentan en los bordes los contenidos más altos de XMg.

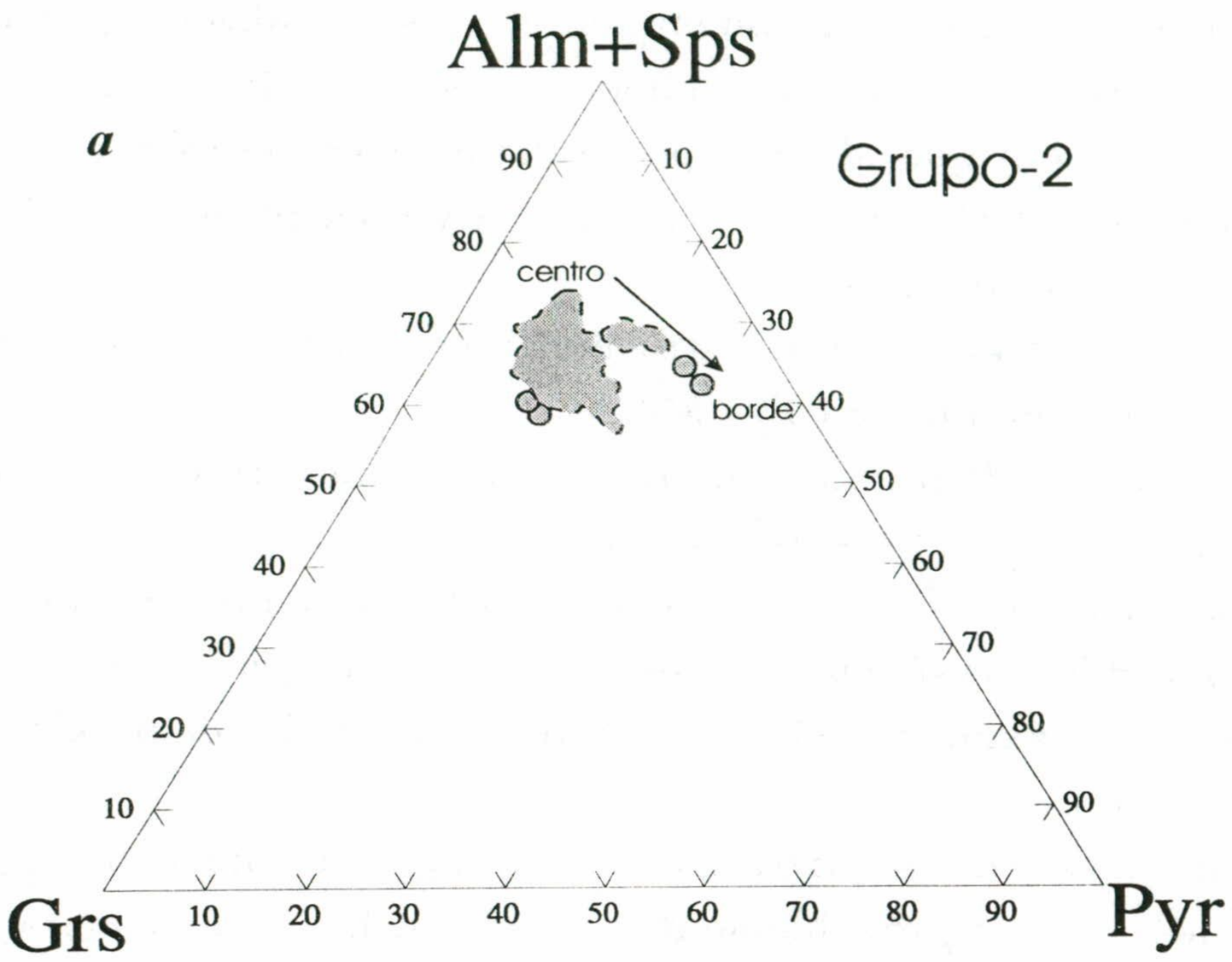
En la figura 2.4.3.E. se muestra una representación triangular de un granate zonado en la muestra FCAM-23.

Otros ejemplos de perfiles (figuras 2.4.3.G.) muestran el mismo tipo de zonación, característica de estos granates.

Un rasgo característico es un ligero empobrecimiento en Ca de centro a borde. Estos perfiles son simétricos considerando todo el grano (figuras 2.4.3.G.a y b). A veces, los máximos de Grs pueden ir acompañados de máximos de Sps (figura 2.4.3.G.b.).

En cualquier caso se distinguen dos etapas de blastesis claramente diferenciables aunque probablemente contínuas. En una primera etapa el granate crece rico en inclusiones y en Grs y Sps. En una segunda etapa, el granate crece libre de inclusiones, produce bordes idioblásticos y se enriquece en Pyr y Alm, mientras que los otros componentes se empobrecen (figura 2.4.3.G.c.). La relación entre Fe y Mg es tal que XMg aumenta suavemente.

Este tipo de zonación parece estar relacionada con una evolución prograda similar a la descrita por Krogh (1982) en las eclogitas de la Region del Gneis basal Occidental noruego. El aumento de XMg y disminución de Ca está relcionado con la evolucion prograda hacia facies de eclogitas atemperaturas inferiores a 700°C (Raheim, 1975; Raheim y Green, 1975; Tracy et al., 1976; Krogh, 1977; Thompsom et al., 1977; Krogh, 1977; Medaris, 1980). La ausencia de incrementos de Mn o Fe en los bordes indicaría que el granate no fue reabsorbido durante el desarrollo de reacciones retrograsivas (Woodswotrh, 1977) de modo que el Mn se retiene en el granaate mietras que este es reabsorbido. Por encima de 700°C el granate no presentaría zonación como resultado de su homogenización por difusión intracristalina aunque esto depende en gran medida del tamaño del granate (Crank, 1975). Spear (1989) propone que como regla general los granos grandes de granate (radio superior a 1 cm) que hayan alcanzado temperatura inferiores a 740°C deben reflejar las composiciones del pico metamórfico sin presentar problemas de homogenización.



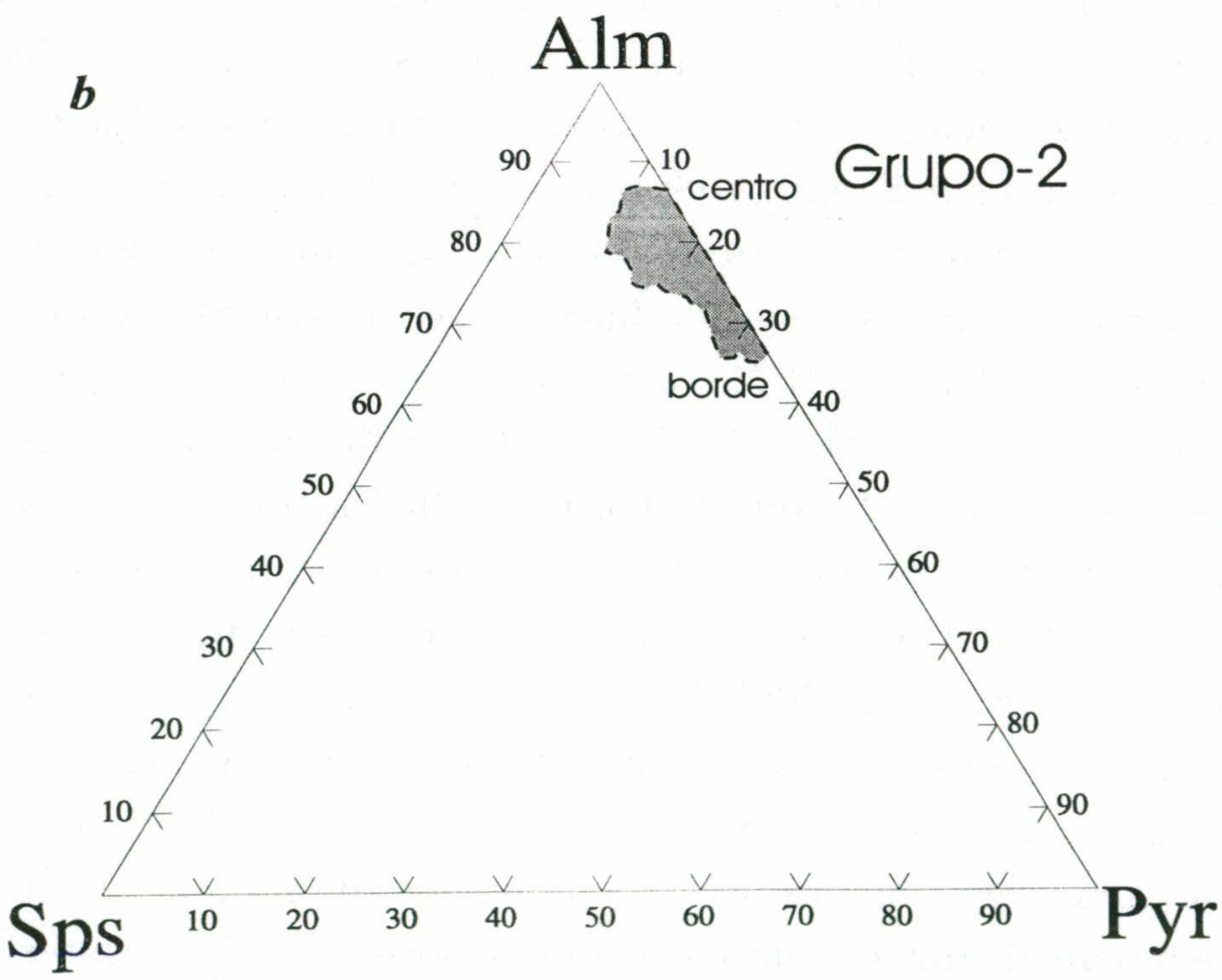


Figura 2.4.3.D.a y b *Composición de los granates del Grupo-2 en términos de Grs-Alm+Sps+Pyr (a) y Sps-Alm-Pyr (b).*

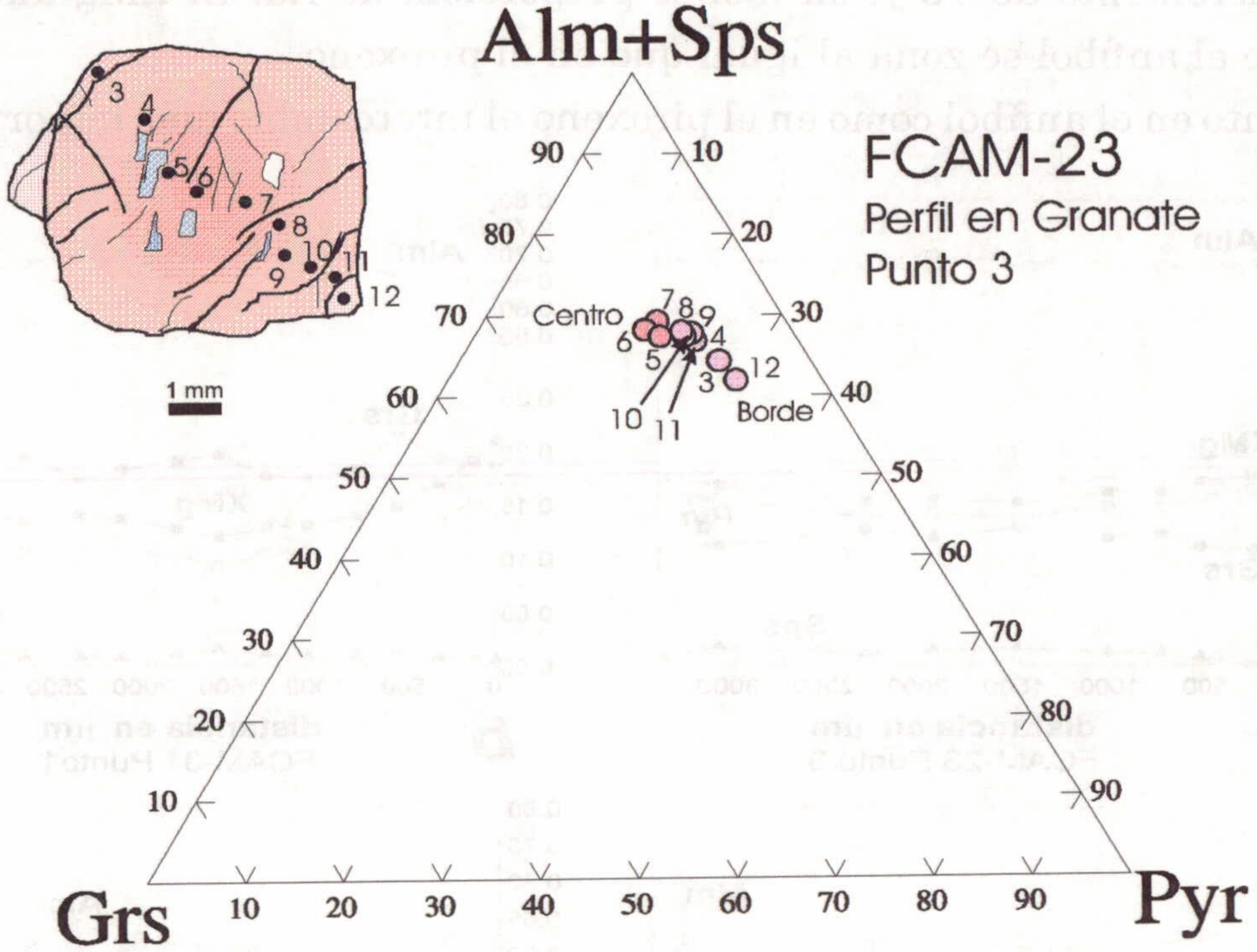


Figura 2.4.3.E. Ejemplo de zonación en granate en la muestra FCAM-23

Muchos de los granates estudiados presentan un tamaño inferior a 1 cm pero presentan patrones de zonaciónes comparables entre diferentes granos en la misma roca y en diferentes rocas. Por lo que no perece probable que se hayan dado problemas de homogenización.

Un estudio de BSE en los granates reveló que las inclusiones minerales están zonadas o resultan inestables y dan lugar a paragenesis retrogresivas peculiares, como la desestabilización de granos de onfacita para dar lugar a piroxeno rico en Ae y pobre en Jd + cuarzo + albita + anfibol de modo que el cuarzo aparece como un nucleo rodeado por aegirina y esta a su vez englobada por albita (figuras 2.4.1.N.a y b). En la tabla 2.4.3.II. se muestran las composiciones de las fases implicadas. La onfacita pierde gradualmente su contenido en Jd aumentando su contenido en Ae y disminuye asi mismo el contenido en Di. La plagioclasa es albita casi pura (Ab_{98}). El anfíbol, presente junto con la onfacita como inclusiones en el granate, cambia su composición desde glaucofana a ferri-ferro-pargasita subsilícica. El vector glaucofana no varía apreciablemente, dentro del margen de error asociado al análisis (los análisis de EDS presentan el mayor error en la determinación de Na), mientras que presenta un

fuerte incremento de Ts y, en menor proporción, de Ed. El XMg disminuye conforme el anfíbol se zona al igual que en el piroxeno.

Tanto en el anfíbol como en el piroxeno el intercambio más importante es

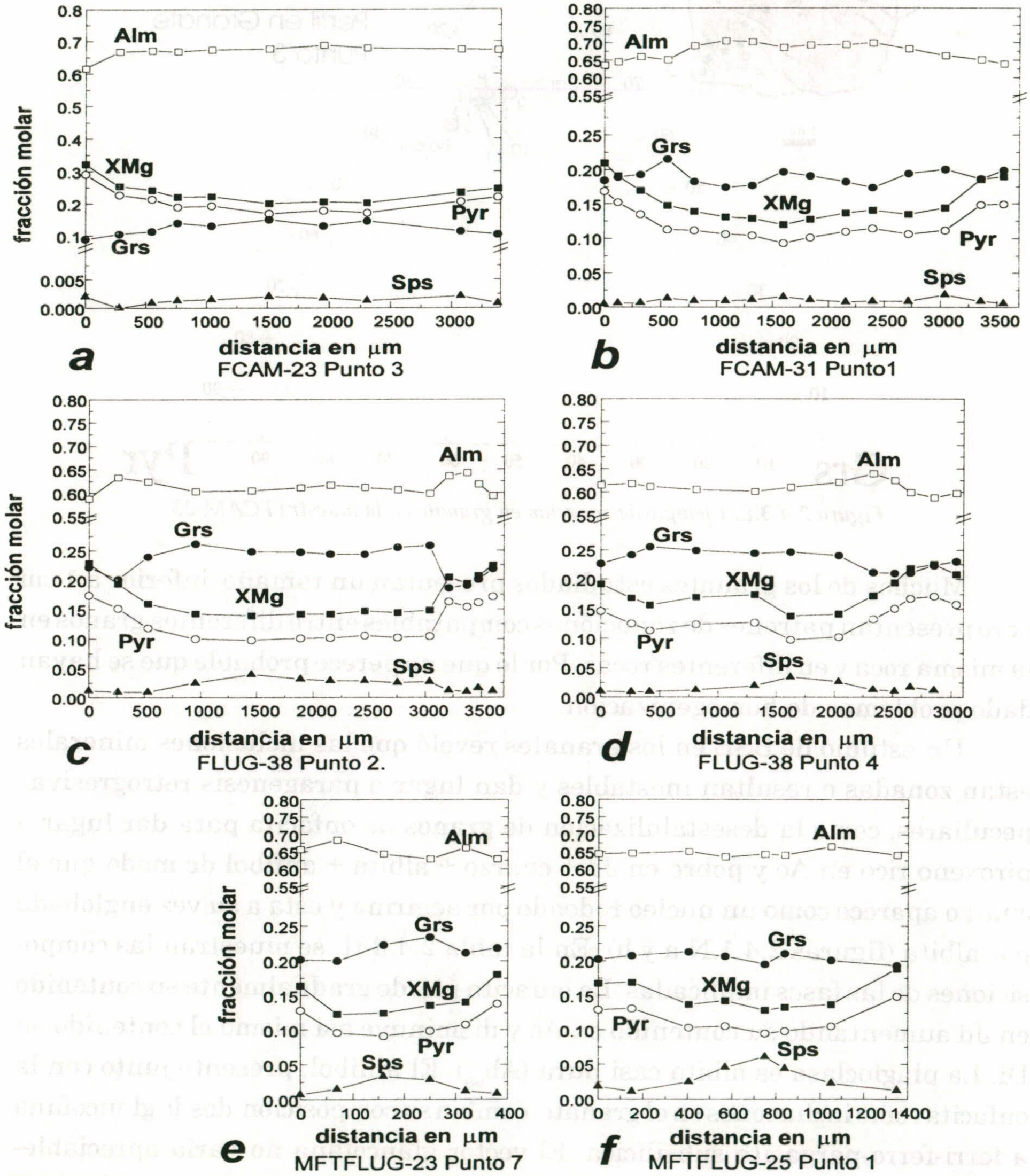


Figura 2.4.3.G. *Varios ejemplos de perfiles en granate del Grupo-2. En general se observa una disminución de Sps y Grs y un aumento de Pyr hacia los bordes.*

$[Fe^{3+}Al_{-1}]^{VI}$. En los análisis de EDS no se ha podido estimar la cantidad de Fe^{3+} en los anfíboles dado que la propia naturaleza del análisis impone una normalización a cargas y la presencia de vacancias en el anfíbol no permite un recalculo del estado de oxidación del Fe. Sin embargo, por comparación con los análisis de EMP realizados sobre anfíboles de la misma muestra en la misma disposición textural (reemplazando al granate bien sea en el borde o en grietas), que presentan unas características composicionales muy similares (tabla A.1.II; muestra MTFLUG-25; código 7), se puede suponer que la proporción de Fe^{3+} es alta en el anfíbol y que aumenta conforme este se zona pasando de 0.40 a 0.94 a.f.u., mientras que el Al^{VI} disminuye simultáneamente. Pero al tiempo que disminuye el Al^{VI} en el anfíbol aumenta la substitución tetraédrica en éste (Si ⇨ Al^{IV}). El resultado es que Al_{tot} en el anfíbol aumenta. Por lo tanto parte del Al^{VI} del piroxeno y del anfíbol pasan a Al^{IV} en el anfíbol y otra parte es consumido como Al^{IV} en la Ab. La relación Fe^{3+}/Fe^{2+} aumenta con la zonación tanto en piroxeno como en el anfíbol.

Con el Fe sin embargo no es posible estblecer un balance de masas con

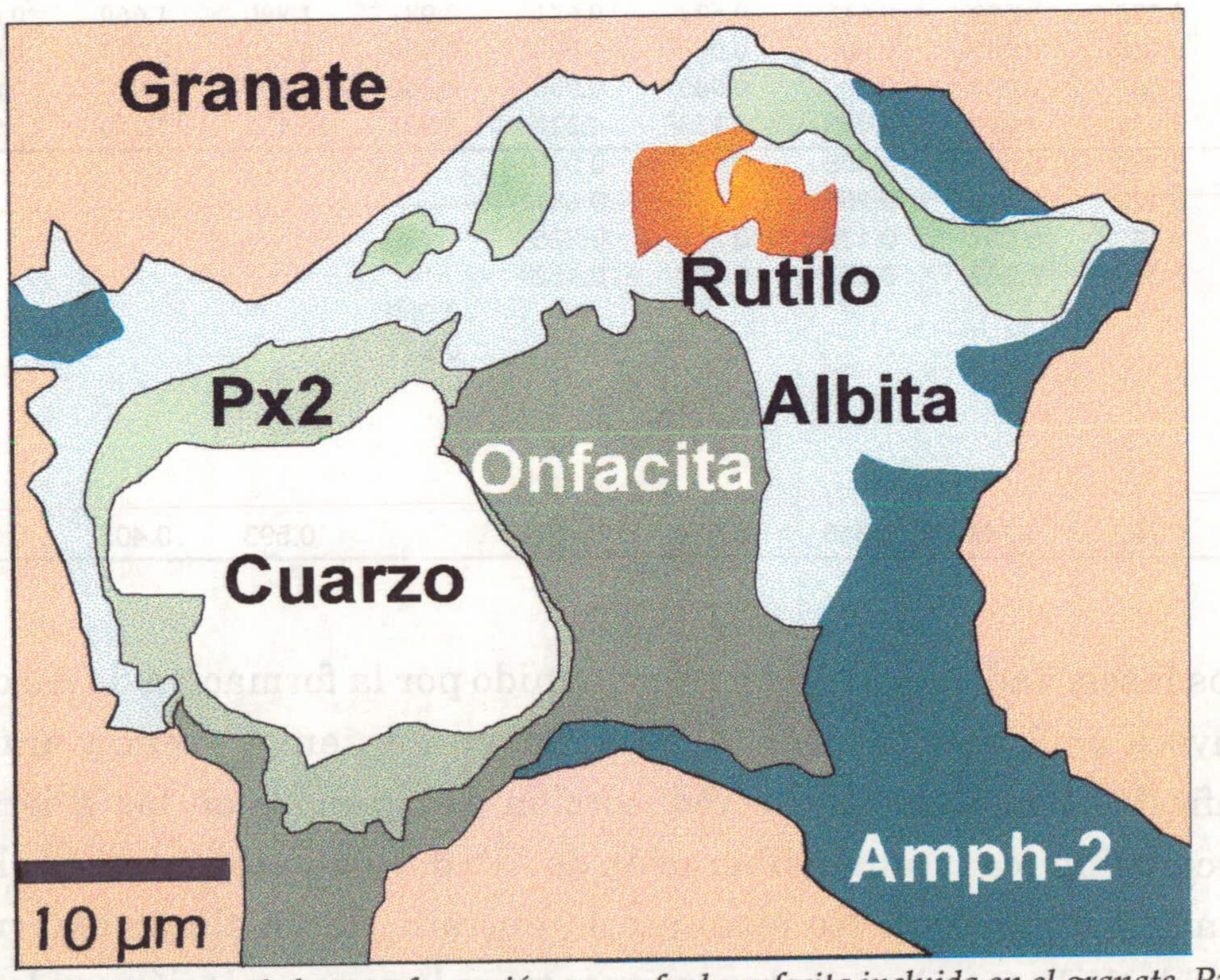


Figura 2.4.3.F. *Esquema de la transformación que sufre la onfacita incluida en el granate. Px-2 se refiere al piroxeno aegirínico.*

Tabla 2.4.3.II.
Análisis mediante EDS en las inclusiones en granates.
Análisis normalizados a partir de cargas.

Mineral	*Piroxeno*	*Piroxeno*	*Piroxeno*	*Piroxeno*	*Piroxeno*	*Albita*	*nf núcleo*	*Anf borde*	*Anf borde*	*Granate*
Punto	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10
Na	5.724	6.239	6.113	6.145	6.645	7.535	4.951	4.25	1.69	
Mg	3.085	2.795	2.486	1.893	1.488		5.428	4.168	1.951	1.659
Al	4.505	4.074	3.569	0.364		7.447	4.107	5.755	8.64	9.451
Si	20.217	20.215	20.534	21.292	20.689	23.084	21.025	17.46	14.621	14.776
K								0.184	0.089	
Ca	4.22	3.896	3.626	3.7	3.51	0.083	0.418	2.656	3.788	2.764
Ti								0.053		
Cr										
Mn				0.099				0.086	0.221	0.804
Fe	2.407	3.131	3.909	7.228	8.848	0.27	3.72	6.116	9.832	10.684
Cl								0.12	0.09	
Σ	40.158	40.35	40.237	40.721	41.18	38.419	39.649	40.848	40.922	40.138
n cargas	*12*	*12*	*12*	*12*	*12*	*16*	*46*	*46*	*46*	*24*
Si	2.030	2.039	2.071	2.161	2.120	3.005	8.026	6.818	5.711	2.973
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.021	0.000	0.000
Al	0.452	0.411	0.360	0.037	0.000	0.969	1.568	2.247	3.375	1.902
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.242	0.316	0.394	0.734	0.907	0.035	1.420	2.388	3.840	2.150
Mn	0.000	0.000	0.000	0.010	0.000	0.000	0.000	0.034	0.086	0.162
Mg	0.310	0.282	0.251	0.192	0.152	0.000	2.072	1.628	0.762	0.334
Ca	0.424	0.393	0.366	0.375	0.360	0.011	0.160	1.037	1.480	0.556
Na	0.575	0.629	0.616	0.624	0.681	0.981	1.890	1.660	0.660	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.072	0.035	0.000
Cl	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.047	0.035	0.000
Σ cation	4.032	4.070	4.058	4.133	4.220	5.001	15.135	15.950	15.984	8.076
Jd	0.452	0.411	0.360	0.037	0.000					
Ae	0.122	0.218	0.257	0.587	0.681					
Hd	0.119	0.097	0.138	0.147	0.226					
Di	0.310	0.282	0.251	0.192	0.152					
Ab						0.989				
An						0.011				
Alm										0.664
Grs										0.178
Pyr										0.107
Sps										0.052
XMg	0.722	0.743	0.646	0.567	0.403		0.593	0.405	0.166	0.138

estas dos fases, dado que este no es consunido por la formación de Ab o Qtz. Si no se invoca un fuente externa, el aumento en Fe_{tot} en piroxeno y anfíbol sólo es justificable considerando la reabsorción del granate en las grietas. Esta reabsorción implica también liberación de Al^{VI} del granate que se emplearía en la formación de anfíbol. No obstante la entrada de un fluido externo no es descartable dado que el reemplazamiento tiene lugar en relación con las grietas

de grante y, tal como se vio en el apartado 2.4.1 (figura 2.4.1.N.a y b) la zonación del anfíbol está en relación con el sistema de fracturas. Ademas el anfíbol secundario muestra siempre cantidades apreciables de Cl y contenidos ligeramente mayores en K. Ademas el incremento de la relación Fe^{3+}/Fe^{2+} indica un aumento de la fugacidad de oxígeno ligada a la entrada de fluido.

Un proceso similar ha sido decrito y denominado por otros autores desjadeitización (Indares y Rivers, 1993), que lo han descrito en la Provincia Oriental de Greenville en Canada. En estas rocas los autores hablan de la desjadeitización del Cpx de la matriz en eclogitas durante la etapa de retrogresión de las paragénesis de alta presión.

En las muestras de este estudio las inclusiones de piroxenos onfacitico pueden mantenerse estable incluidas dentro del granate durante la descompresión de la roca de modo que una vez dentro del campo de inestabilidad del piroxeno marcado por la reacción Jd_{40} + Qtz ⇨ Ab, la fracturación del granate durante la deformación que acompaña la retrogradación por descompresión permitiría el acceso de fluidos, el reemplazamiento del granate y la descomposición de las inclusiones de piroxeno en el grante. Este proceso tiene lugar en condicones de desequilibrio como lo muestran la zonación gradual en el piroxeno y en el anfíbol y la disposición del Qtz (cuando está presente) dentro del piroxeno.

- *Granates en las rocas de Bacares*

En rocas correspondientes al afloramiento de Bacares se han analizado granates que comienzan a nuclear en la interfase entre anfíbol y ortopiroxeno (tabla A.2.2.XIV.), ambos formando una doble corona que crece entre plagioclasa y olivino (anfíbol reemplazando plagioclasa; ortopiroxeno reemplazando olivino). Los granates analizados mostraron contenidos significativamente altos en Sps (hasta un 14%). Por ello, por comparación con estas rocas parece bastante probable que el punto con mayor contenido en Sps marque el comienzo de la blastesis del granate

- Discusión.

De los expuesto en los apartados anteriores sobre el quimismo de los granates en estas rocas se desprende que una vez más, el granate presentan características quimica distintivas entre las rocas de los dos grupos (Grupo-1 y 2). En las rocas del Grupo-1 el granate es más pobre en Fe que en las rocas del Grupo-2 y su zonación depende de la relación con otras fases y el dominio textural donde ha crecio. Así, su zonación está influida pos la presencia previa de plagioclasa u olivino y en las coronas de granates la norma es una zonación asimétrica. Los granos de granate que crecen en los dominios de plagioclasa presentan una zonación simétrica respecto del núcleo de los granos cuyo patrón es un incremento en Pyr y disminución de Alm, Grs y Sps hacia los bordes de grano con respecto a los núcleos. En las rocas del Grupo-2 los granates presentan zonaciones simétricas respecto del núcleo de los granos y son mas ricos en componente Alm respecto a los el Grupo-1. Sin embargo los patrones de zonación son similares a los del Grupo-1, con un incremento hacia los bordes de grano de Pyr y una disminución de Alm, Grs y Sps.

Estas zonaciones indican una blastesis con temperaturas inferiores a los 700°C y registran un evolución prograda. De hecho, los núcleos de los granos de mayor tamaño presentan frecuentes y abundantes inclusiones de epidota, anfíbol y paragonita, mientras que los bordes estan libres de inclusiones o engloban cristales de onfacita. Estos pueden estar también contenidos en los nucleos.

La presencia de incrementos de Sps y Alm en zonas intermedias de algunos granos de mayor tamaño puede indicar episodios de reabsorción de granate que pueden estar ligados a una etapa de retrogresión intermedia pero de ser así esta no habría progresado mucho antes de la restauración de condiciones eclogíticas.

2.2.3.4. Epidotas.

Los minerales del grupo de la epidota tienen una estructura consistente en cadenas de octaedros que comparten aristas y que se disponen paralelos al eje Y. Estas cadenas de octaedros están unidas por grupos de tetraedros simples o dobles según la dirección del eje Z. En esta estructura existen grandes

cavidades que están ocupadas pos cationes de gran tamaño (generalmente Ca) en coordinación IX o X. Las epidotas presentan la fórmula general

$X_2Y_3Z_3(O,OH,F)_{13}$

donde X representa a los cationes en coordinación IX o X (Ca, Ce, La, Y, Th, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}), Y representa los cationes octaédricos (Al, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ti) y Z los cationes en coordinación tetraédrica (Si, Be) (Deer et al. 1992).

Las fórmulas han sido calculadas sobre la base de 12.5 oxígenos y se ha calculado el Fe^{3+} considerando $Fe^{3+}=3-(Al^{VI}+Cr+Ti)$. El Fe restante se ha considerado Fe^{2+} en coordinación IX.

En las rocas estudiadas la variación composicional encontrada en la epidota es la substitución Al ⇨ Fe^{3+} (incremento de pistacita; Ps) (tabla A.1.VII.).

Las epidotas en las rocas del Grupo-1 están presentes en los *dominios de plagioclasa* y se muestran zonadas con un nucleo pobre en Fe^{3+} que progresivamente se hace más rico en Ps ($Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Al)$)(figura 2.3.1.F.). Generalmente se pasa de Ps_2 a $Ps_{15\text{-}17}$.

Las epidotas del Grupo-2 presentan mayores contenidos en Ps siendo el mínimo de $Ps_{14.5}$ y el contenido máximo $Ps_{25.5}$.

El contenido en Ps de una epidota ($Ps_{5.64}$) correspondiente a la muestra BA-20 procedente de un gabro transformado del afloramiento de Bacares, es

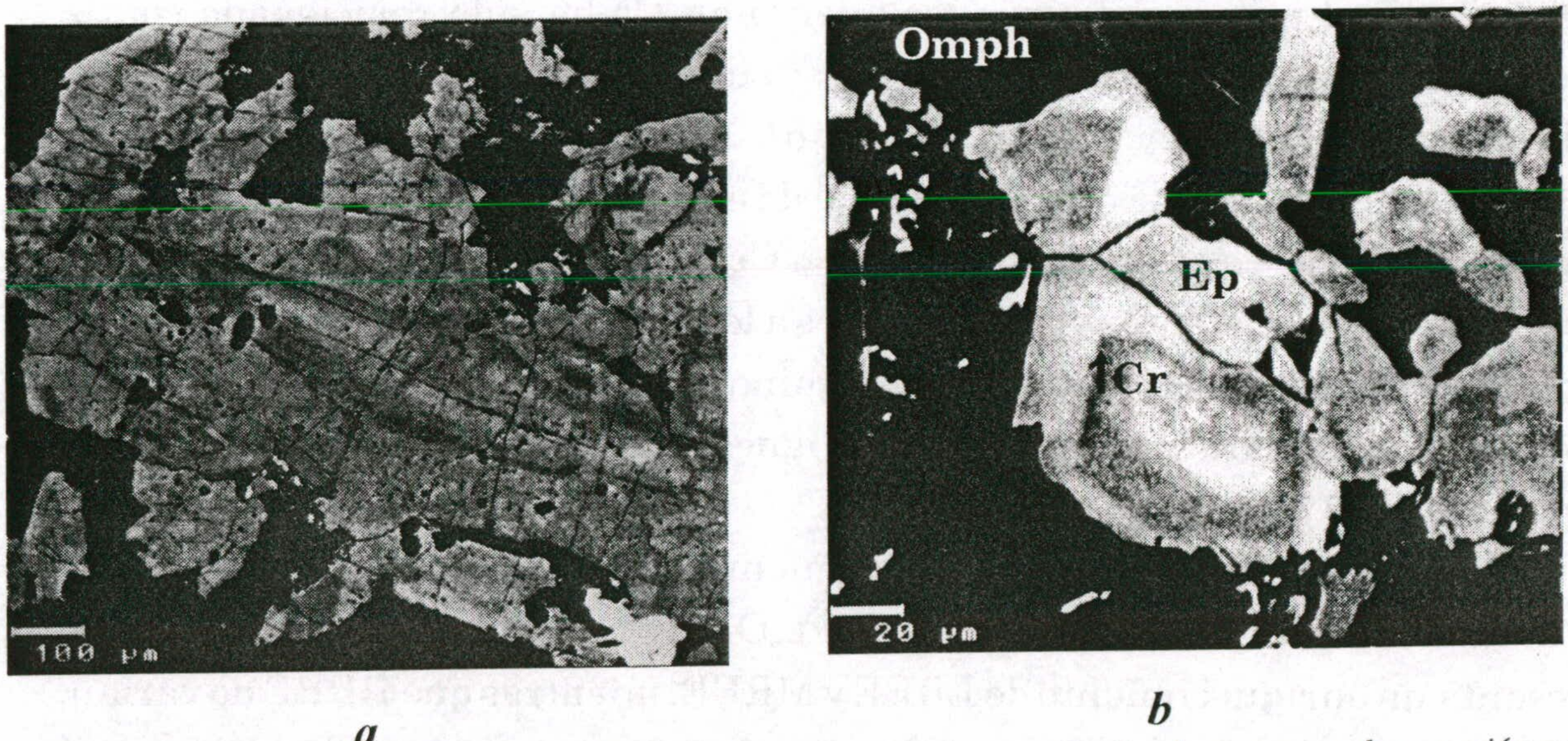


Figura 2.4.4.A. a y b *Imágenes de BSE de epidotas zonadas ricas en Cr. Se observa como la zonación es oscilatoria. La epidota esta en contacto con onfacita.*

similar al que se registra en los núcleos de las epidotas del Grupo-1 (tabla A.1.VII).

En general, presentan cantidades trazas de Cr pero en una muestra del Grupo-2 (MTFLUG-18) se encontraron epidotas ricas en Cr que presentan zonación alternante (figura 2.4.4.A.a y b). El Cr entra en la estructura mediante una substitución isovalente de Cr por Al en los huecos Y. En la clinozoisita se distinguen 3 huecos Y:M1, M2 y M3. Estos se disponen configurando dos tipos de cadenas una formada por octaedros M2 que comparten una arista y otra formada por octaedros M1 que comparten una arita y octaedros M3 dispuestos alternativamente a ambos lados de la cadena. El aluminio se ordena en el hueco menos distorsionado M2 y los cationes que lo substituyen se situan en el hueco más distorsionado M3. Es entonce probable que el Cr se sitúe en el hueco M3 pero no existen determinaciones estructurales que permitan confirmar este supuesto. Los cristales de la muestra MTFLUG-18 se presentan interesante para poder resolver este problema aunque este estudio no ha sido llevado acabo en este trabajo. En estos cristales la cantidad de la substitución Al^{3+} por Fe^{3+} corresponde a $Ps_{15\text{-}25}$.

Se han descrito previamente epidotas cromíferas, las cuales se denominaron *tawmawitas* (Deer *et* al, 1992). En materiales del Complejo Nevado-Filábride han sido descritas recientemente epidotas cromíferas presentes en mármoles y el origen del enriquecimiento en Cr ha sido relacionado con la presencia de inclusiones de cromita que se supone de origen sedimentario como mineral heredado (Sánchez-Vizcaino *et al*, 1994b; Sanchez-Vizcaino, 1994a).

En esta roca, el enriquecimiento ha de estar relacionado con la química de roca total ya que ésta está enriquecida en Cr (2893 ppm; tabla A.2.I.) mientras que presenta unos valores de Ni similares a los del resto de las rocas analizadas. No parece pues que se trate de un término mágmático menos evolucionado, aunque podría tratarse de un término ígneo original enriquecido en cromita magmática.

Esta roca presenta un empobrecimiento en SiO_2 (36.76% en peso) acompañado de un enriquecimiento de CaO, Fe_2O_3 y H_2O (apartado 2.2.). Asi mismo, presenta un enriquecimiento de LREE y MREE, mientras que HRRE no varían. Por ello, como ya se ha indicado en el apartado 2.2. parece más probable que esté ligada a un proceso de alteración que justifique esta composición anómala.

2.4.5. Micas.

Las micas son filosilicatos en los que su estructura básica esta compuesta por una capa de cationes en coordinación octaédrica (Y) dispuestos entre dos capas de tetraedros (Z) indénticas y contrapuestas. Los ápices de estos tetraedros comparten sus oxígenos con los catione octaédricos y la coordinación de estos últmos se completa con grupos OH. Dependiendo que los capa octaédrica esté compuesta por una capa tipo gibsita ($Al_2(OH)_6$) o una tipo brucita ($Mg_3(OH)_6$) las micas se diferencian en dioctaédricas y trioctaédicas, respectivamente. Estas capas compuestas de tetraedros y octaedros (capas TOT) presentan un balance de cargas negativo que viene compensado por cationes X (K, Na, Ca) situados entre cada capa TOT. Estos cationes X presentan coordinación XII y son denominados cationes interlaminares.

Las micas dioctaédricas presentan según el tipo de catión interlaminar solución sólida limitada entre los términos paragonita ($NaAl_2Si_3AlO_{20}(OH)_4$), moscovita ($KAl_2Si_3AlO_{20}(OH)_4$) y margarita ($CaAl_2Si_2Al_2O_{20}(OH)_4$). Además pueden presentar proporciones variables de substitución fengítica ((Mg,Fe)Si ⇨ $Al^{IV}Al^{VI}$) que en su valor máximo lleva al componente celadonita ($(K,Na)(Mg,Fe)_2Si_4O_{20}(OH)_4$).

Las micas trioctraédricas más frecuentes son las biotitas. Estas presentan solución sólida completa entre flogopita ($KMg_3Si_3AlO_{20}(OH)_4$) y annita ($KFe_3Si_3AlO_{20}(OH)_4$). Ambos términos presentan substitución Tschermakítica ((Mg,Fe)Si ⇨ $Al^{IV}Al^{VI}$) (llamada fengítica en las dioctaédricas) que lleva a los términos extremos eastonita ($KMg_2AlSi_2Al_2O_{20}(OH)_4$) y siderofilita ($KFe_2AlSi_2Al_2O_{20}(OH)_4$). Asi mismo pueden presentar substitución de K por Na en la interlaminar.

La posibilidad de solución sólida entre micas dioctaédricas y trioctaédricas es discutida, pero es frecuente que las biotitas presenten una suma de cationes en Y inferior a 3 indicando la presencia de vacancias en Y y con ello aproximandose a una mica dioctaédrica (Y=2).

La fórmula general de las micas viene dada por

$$X_2Y_{4-6}Z_8O_{20}(OH,F)_4$$

donde X está ocupado por Na, K, o Ca, Y está ocupado por Al, Mg, Fe y Z esta

ocupado por Si y Al.

Las micas presentes en las rocas estudiadas son micas dioctaédricas (paragonita, fengita, margarita) y trioctaédricas (biotita) (tabla A.1.VIII.). La fórmulas han sido normalizadas a 22 cargas negativas. No se ha recalculado el Fe^{3+}.

La *paragonita* es casi pura con escasas proporciones de margarita y

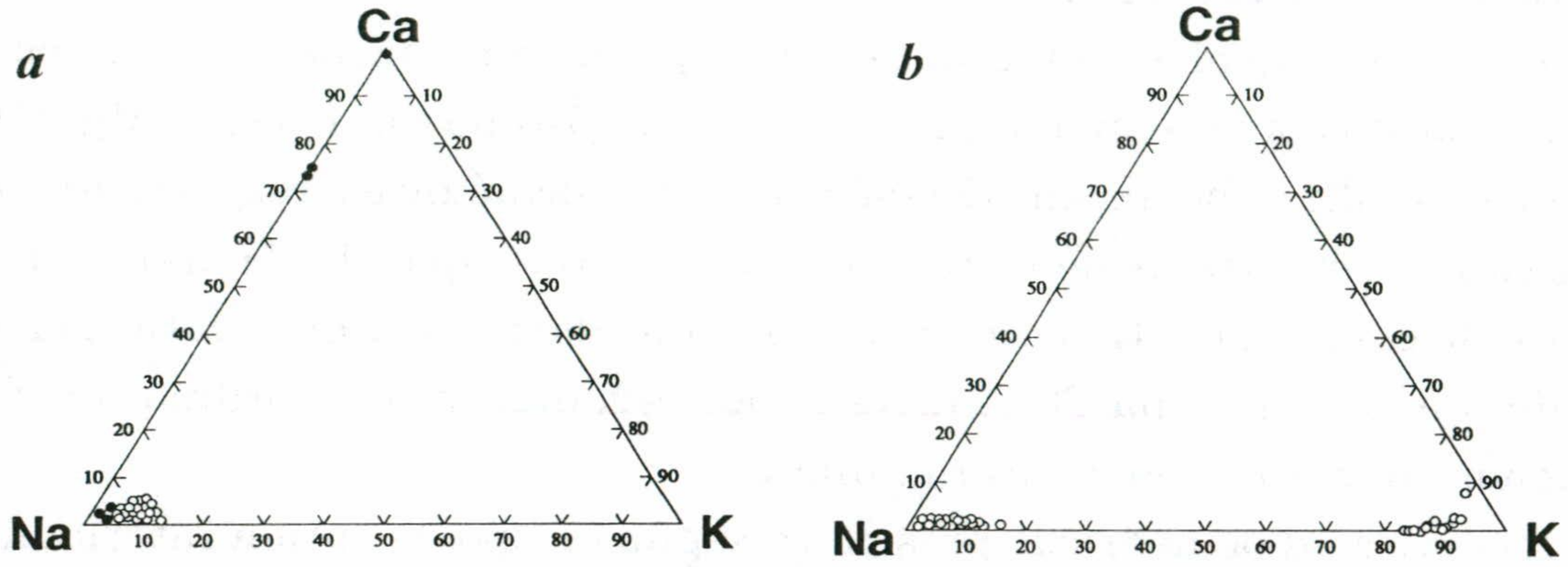


Figura 2.4.5.A.a y b *Composición química de las micas en las rocas del Grupo-1 (a) y del Grupo-2 (b). Los análisis corresponden a muestras diferentes. En negro se han indicado los análisis de paragonita y margarita en las coronas alrededor de distena en las rocas del Grupo-1*

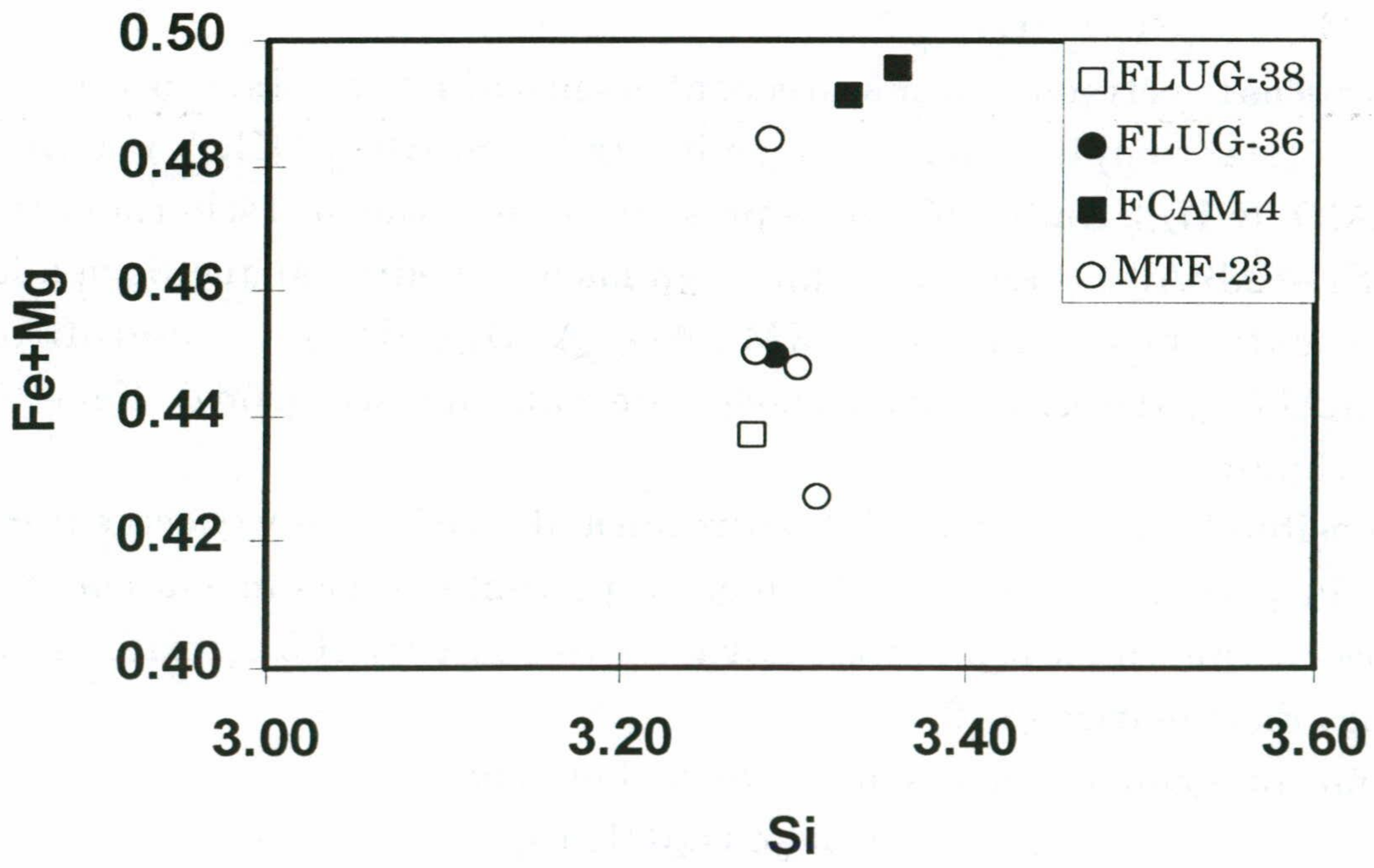


Figura 2.4.5.B.*Relación Si-(Fe+Mg) en las fengitas del Grupo-2.*

cantidades pequeñas de moscovita (figura 2.4.5.A.). No presenta substitución fengítica.

En algunos litotipos pertenecientes al Grupo-1, donde no se reconoce la preexistencia de olivino se han observado coronas de *margarita* casi pura alrededor de la distena. Estos relictos de distena con coronas de margarita estan a su vez englobados por monocristales de paragonita que en el contacto con cristales de anfíbol presenta una corona de zoisita. Texturas similares se han descrito en metapelitas de alta presión con distena en los Alpes Occidentales (Borghi, 1991) y en metabasitas en los Alpes Centrales (Biino 1994).

Respecto a la *fengita*, esta aparece en rocas foliadas del Grupo-2. Presenta una solución de paragonita que oscila dese 0.1 hasta 0.16 a.f.u. de Na. El grado de fengitización varía desde Si=3.28 a Si=3.36 a.f.u. en diferentes cristales (figura 2.4.5.B.). Algunas veces aparece como coronas alrededor de la paragonita en relación con el granate. Otras veces, en los esquistos anfibólicos, aparece como cristales independientes de la paragonita orientada según la foliación.

La fengita es reemplazada por *biotita* en sus bordes. Esta biotita es ligeramente más rica en flogopita que en annita (XMg=0.51-0.69) y presenta contenidos bajos en Ti (0.01 a 0.08 a.f.u.). La biotita aparece sistemáticamente contaminada de clorita (poblaciones interlaminares bajas y $Al^{VI}>Al^{IV}$-1).

2.4.6. Cloritas.

Las cloritas son filisolicatos consistentes en capas TOT ($Y_6Z_8O_{20}(OH)_4$; tipo *talco*) alternantes y cargadas negativamente y compensadas por capas intercaladas tipo *brucita* ($Y_2(OH)_6$) en los que Y y Z representan cationes en coordinación octaédrica y tetraédrica respectivamente.

Presentan la fórmula general

$$[R^{2+},R^{3+}]^{VI}{}_6[Si_{4-x}R^{3+}{}_x]^{IV}O_{10}(OH)_8$$

donde R^{2+}=Mg, Fe, Mn, Ni, Zn y R^{3+}=Al, Fe, Cr. x=0.5-1.5 generalmente.

Las cloritas se presentan como resultado del reemplazamiento de cristales de granates sólo en las muestras foliadas del Grupo-2 en el afloramiento del Camarate e intercrecidas con biotita reemplazando fengita y anfíbol.

También aparecen en venas junto a albita y cuarzo y anfíbol tremolítico.

Algunos análisis de estas cloritas están incluidos en la tabla A.1.IX. Los

análisis ha sido normalizados a 14 oxígenos siguiendo las recomendaciones de Laird (1988). Las composiciones encontradas representan un término intermedio entre clinocloro y chamosita siendo ligeramente más ricas en Mg (0.62-075). Presentan un grado bajo de solución dioctaédrica y valores se substitución Tschermak normales para cloritas metamórficas (1.14-131 a.f.u. de Al^{IV}).

2.4.7. Otras fases minerales.

La *distena* se presenta bastante pura con trazas de Fe^{3+}.

El *rutilo* aparece en cristales de diferentes tamaños según su posición textural con pequeñas exsoluciones de ilmenita (tabla A.1.X.). Al igual que la ilmenita ígnea es reemplazada por rutilo, este es reemplazado por ilmenita durante la retrogresión. La diferencia entre ambos tipos de ilmenitas es que la ígnea presenta una cantidad mayor de molécula geikilita (0.186 a.f.u. de Mg), mientras que la metamórfica que reemplaza al rutilo presenta mayor proporción (aunque también en trazas) de pirofanita (0.125 a.f.u. de Mn).

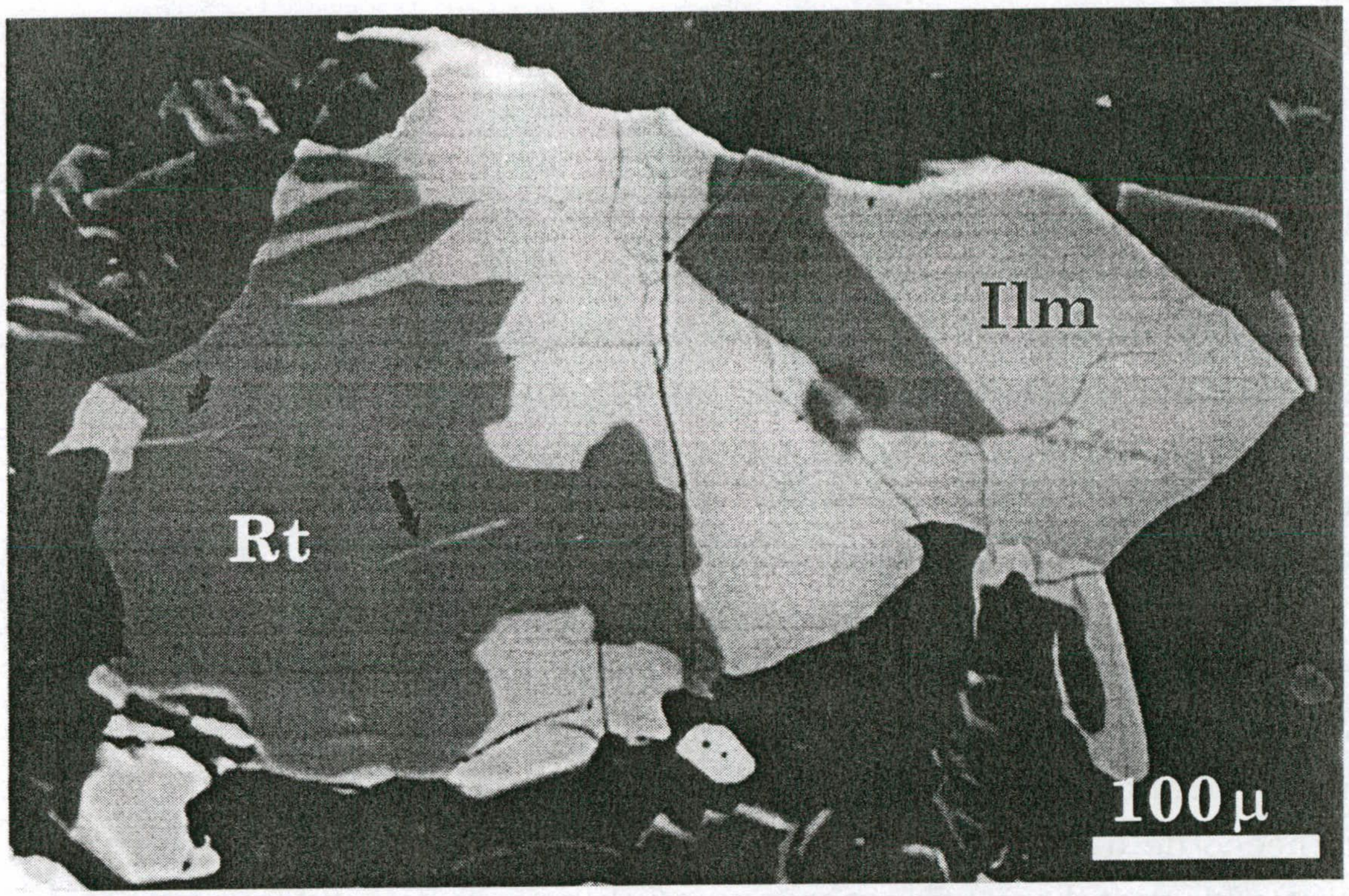
La substitución de rutilo por ilmenita comienza con pequeñas exoluciones de ilmenita y pirofanita dentro del rutilo (figuras 2.4.6.A.a), que progresivamente se engrosan y reemplazan al cristal de rutilo.

Otras veces el rutilo es reemplazado a partir de sus bordes, por ilmenita (figura 2.4.6.A.b). Estos reemplazamientos han sido registrados en cristales de rutilo presentes como inclusiones en granates o en onfacitas.

Puede aparecer también rodeado por coronas incompletas de titanita asociada a albita.

La *titanita* aparece reemplazando a los cristales de rutilo en las muestras más retrogradadas y también en venas en las muestras de la Caldera. Estas titanitas presentan substitución de Ti por Al (1 a1.6 % de Al_2O_3). No tienen substitución de OH por F. Algunos análisis representativos han sido incluidos en la tabla A.2.2.X. Presenta substitución variable de Ti por Al y Fe^{3+} compatible con altas presiones (Oberti *et al.*, 1991) pero la substitución no es significativa, lo que está de acuerdo con el carácter retrogresivo de la titanita en estas muestras.

El *apatito* está siempre presente como accesorio. En estos apatitos se han observado cantidades variables de halógenos (Cl y F) mientras que no presen-



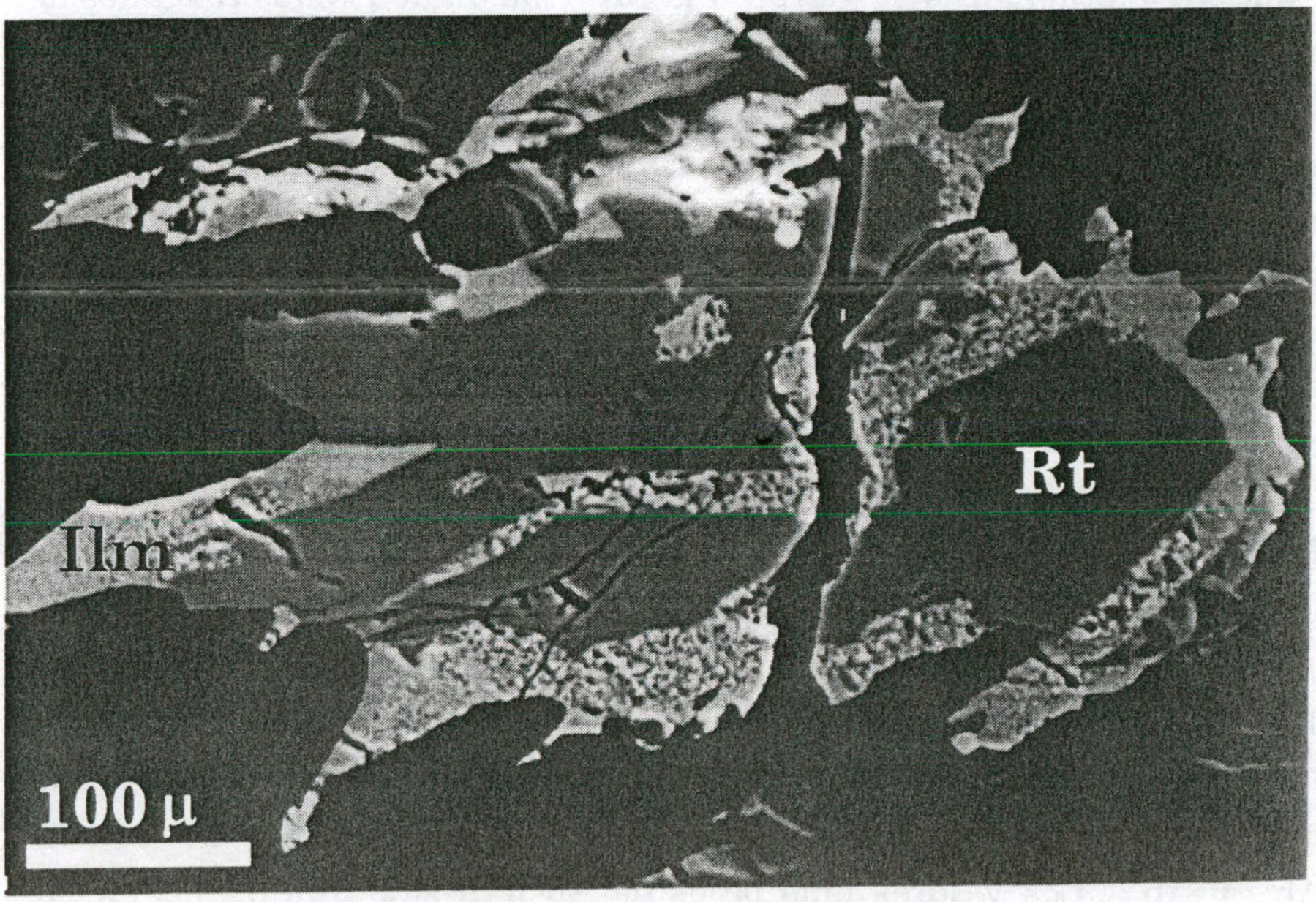


Figura 2.4.6.A.a y b Imágenes de BSE de rutilos. Se observa como el rutilo es reemplazado por ilmenita que aparece a modo de pequeñas exsoluciones (a) o bien la substitución comienza por los bordes. (b).

tan contenidos en REE apreciables mediante esta técnica de análisis. Para cada muestra el contenido en halógenos en constante y los granos no presentan zonaciones. Algunas de las muestras presentan apatitos con contenidos muy elevados en Cl, alcanzando valores de 6 % en peso, y en F con contenidos de 2.5% en peso (tabla A.1.XI). Presentan cantidades de SrO importantes de 0.2-0.5% Asimismo, el Fe también está presente como traza. El Sr está relacionado con el Cl estando más enriquecido en los apatitos más ricos en Cl.

De los dos grupos OH en la fórmula del apatito siempre se haya substituido al menos 1. Asi pues, la cantidad de halógenos es más o menos constante en los apatitos de una misma roca pero es variable entre diferentes muestras. Las rocas del Grupo-1 presentan apatitos más ricos en Cl y también muestran concentraciones apreciables de Cl en los anfíboles. Los apatitos de las rocas del Grupo-2 tienen contenidos más ricos en F y sus anfíboles no presentan contenidos apreciables de halógenos.

El hecho de que los apatitos presenten cantidades trazas de Sr parece indicar que las metabasitas sufrieron una infiltración de fluidos cargados de halógenos cuya composición estuvo controlada externamente y que los halógenos en dichos fluidos se fraccionaron preferencialmente en los apatitos. Dicha infiltración parece ligada a la hidratación de las rocas durante la etapa retrogresiva en facies de anfibolitas posterior al clímax de alta presión. Los fluidos provendrían muy posiblemente de las metaevaporitas a las que aparecen ligadas las metabasitas en los afloramientos (Gómez-Pugnaire y Cámara, 1990) dado los altos contenidos en Cl y a la presencia de Sr característica de sedimentos evaporíticos. Este proceso de infiltración pudo provocar alteraciones en la química global de las metabasitas como parecen indicar los patrones de REE de algunas de estas muestras (en el apartado 2.2. se comenta este hecho).

La *plagioclasa* es albita casi pura en ambos grupos de rocas. En la tabla A.1.XII. se muestran algunos análisis representativos de plagioclasas en las rocas del Grupo-1 y Grupo-2. Los análisis están normalizados a 8 oxígenos. En la tabla se muestra la proporción de los distintos términos extremos, que oscilan entre Ab_{94} y Ab_{99}. Los valores más bajos de Ab han sido analizados en las simplectitas de Ab y anfíbol a partir de onfacita (Ab_{84-88}). Algunos de estos análisis dan una suma de cationes muy baja. Aunque la súma de oxidos es

aceptable, las proporciones de estos análisis están alteradas porque se realizaron en zonas muy pequeñas ya que se pretendía analizar la albita de las simplectitas. Es por ello que presentan cantidades inferiores de Al, y algo superiores al resto en elementos como Mg y Fe.

-Fases ígeneas en las rocas de Bacares.

Se han analizado la mineralogía ígnea en las rocas básicas de Bacares. En la Tabla A.1.XIII se presentan algunos análisis representativos.

El olivino es Fo_{66-69} y presenta cantidades minoritarias de Mn (0.011 a.f.u.).

El clinopiroxeno es augita titanífera y su composición se presentó en el apartado 2.4.3.

La mena metálica es ilmenita con contenidos menores de Mg (0.186 a.f.u.).

La plagioclasa es bytownita-labradorita y presenta cantidades menores de Fe^{2+} (0.017-0.020 a.f.u.).

El anfíbol es rico en titanio y su composición fue presentada en el apartado 2.4.1.

2.4.8. Asociaciones minerales.

Las rocas estudiadas presentan asociaciones minerales correspondientes a diferentes eventos en su historia ígnea y metamórfica.

Las rocas del Grupo-1 presentan claras indicaciones de desequilibrio tanto textural como químico, por lo que se pueden reconocer asociaciones minerales correspondientes a diferentes eventos de la evolución metamórfica de estas rocas.

Las rocas del Grupo-2 por el contrario, presentan un equilibrio textural aunque no químico. Los minerales están zonados. En estas rocas se reconoce el episodio de alta presión y el inmediatamente posterior de caracter retrogresivo. No se preservan texturas ígneas relictas y sólo es posible reconocer las fases previas al evento de alta presión en las inclusiones de los granates.

Para estudiar las relaciones de fase en estos litotipos es necesario considerar un espacio composicional complejo. Habrá que contar con un espacio

de 8 componentes: SiO_2, Al_2O_3, MgO, FeO, Fe_2O_3, CaO, Na_2O y H_2O. Otros componentes como TiO_2, MnO y K_2O sólo están presentes como trazas en los minerales a proyectar o están básicamente concentrados en una fase (como es el caso de TiO_2 concentrado preferentemente en el rutilo y posteriormente en la titanita e ilmenita). El TiO_2 participa en reacciones en la fase retrogresiva en la transformación de rutilo a ilmenita y a titanita. En un espacio como este no es fácil ver las relaciones de fase y por ello se requiere una transformación de estos componentes en un nuevo conjunto mediante proyecciones. Ademas se hace conveniente una reducción de componentes.Por ello en las proyecciones no se han considerado TiO_2, MnO y K_2O. Se ha considerado el tetraedro (FeO+MgO)-(Fe_2O_3+Al_2O_3)-Na_2O-CaO (Laird y Albee, 1981; Thompson *et al.*, 1982; Heinrich, 1986; El-Shazly *et al.*, 1990). Resulta preferible trabajar con un espacio tridimensional para comprender mejor las relaciones de fase. Ello se puede llevar a cabo de varios modos:

Proyección N-AF-FM (Koons, 1987*)*, esta proyección de tres componentes consiste en proyectar desde SiO_2, H_2O y la epidota utilizando los componentes N=Na_2O, AF=Al_2O_3+Fe_2O_3-2Ca, y FM=FeO+MgO. Permite estudiar relaciones entre piroxenos, granates y anfíboles. Implica que la epidota está presente y que su composición no varía. Esto no se cumple exactamente para estas rocas ya que la epidota va desde zoisita a clinozoisita debido a una substitución de Al por Fe^{3+}, substitución acoplada con el crecimiento progrado de la onfacita. No obstante, este diagrama muestra las relaciones de fase adecuadas para el estudio de la paragénesis eclogítica.

Holland y Ray (1985) emplearon el diagrama A-Na-FM que supone una proyección desde hematites y epidota, considerando P, T y $a$$H_2O$ constante. La hematites contiene el Fe^{3+} en el diagrama.

Estas dos proyecciones anteriores adolecen de que consideran Fe^{2+} y Mg juntos y saturación de sílice que no suele estar presente en la roca en forma de cuarzo.

Holland y Ray (1985) emplean una ulterior proyección desde la albita sobre el plano A-F-M para solucionar este problema. En estas rocas esta proyección no ha aportado información adicional.

Las diferentes asociaciones que se describen a continuación han sido representadas en el tetraedro AF-FM-N-C (figura 2.4.8.?) y en el plano AF-FM-

N (figuras 2.4.8.A., C.,D.,.

OJO

Asociaciones ígneas.

Consideraremos en primer lugar las asociaciones ígneas originales deducidas a partir del estudio comparativo de las rocas del afloramiento de Bacares.

Como indicabamos en el apartado 2.1. los protolitos ígneos originales fueron gabros y gabros olivínicos o troctolíticos cuya asociación ígnea fue:

$$Aug + Pl + Fo \pm Amph \pm Ilm \pm Ap$$

Esta paragénesis ha sido previamente descrita por Morten *et al.* (1987) y Franz *et al.* (1988) en el área de Cobdar (Sierra de Filabres suroriental). Las

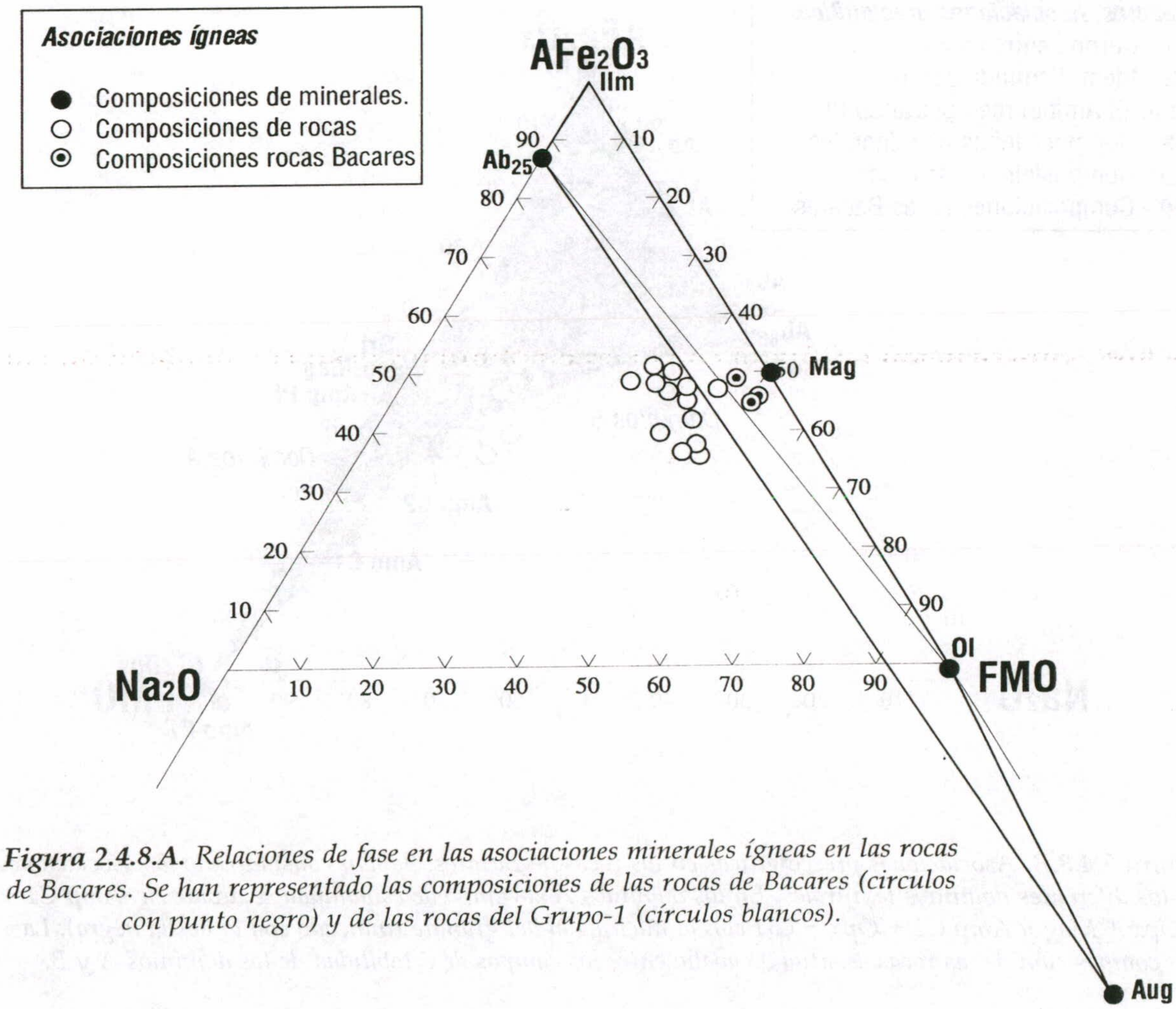


Figura 2.4.8.A. *Relaciones de fase en las asociaciones minerales ígneas en las rocas de Bacares. Se han representado las composiciones de las rocas de Bacares (circulos con punto negro) y de las rocas del Grupo-1 (círculos blancos).*

relaciones de fase de esta asociación se han incluido en la figura 2.4.8.A.

Asociaciones anfibolíticas pre-eclogíticas.

En las rocas de bacares se dasarrolla una mineralogía que reemplaza a las fases ígneas y que ha sido interpretada ligada a un proceso metamórfico prograd o. Como ya se apunto previamente (apartado 2.3.4.) la mineralogía y texturas que se desarrollan en estas rocas es fuente de discusión pues ha sido interpretada tanto como ligada al evento magmático en su fase tardia o a un evento metamórfico en rocas de otros macizos (ver referencias en 2.3.4).

La similitud textural y la distribución de fases coincide en gran medida conm las texturas encontradas en las rocas del Grupo-1 en Lugros y por ello aquí se interpretan como el resultado de un episodio metamórfico prograd o previo

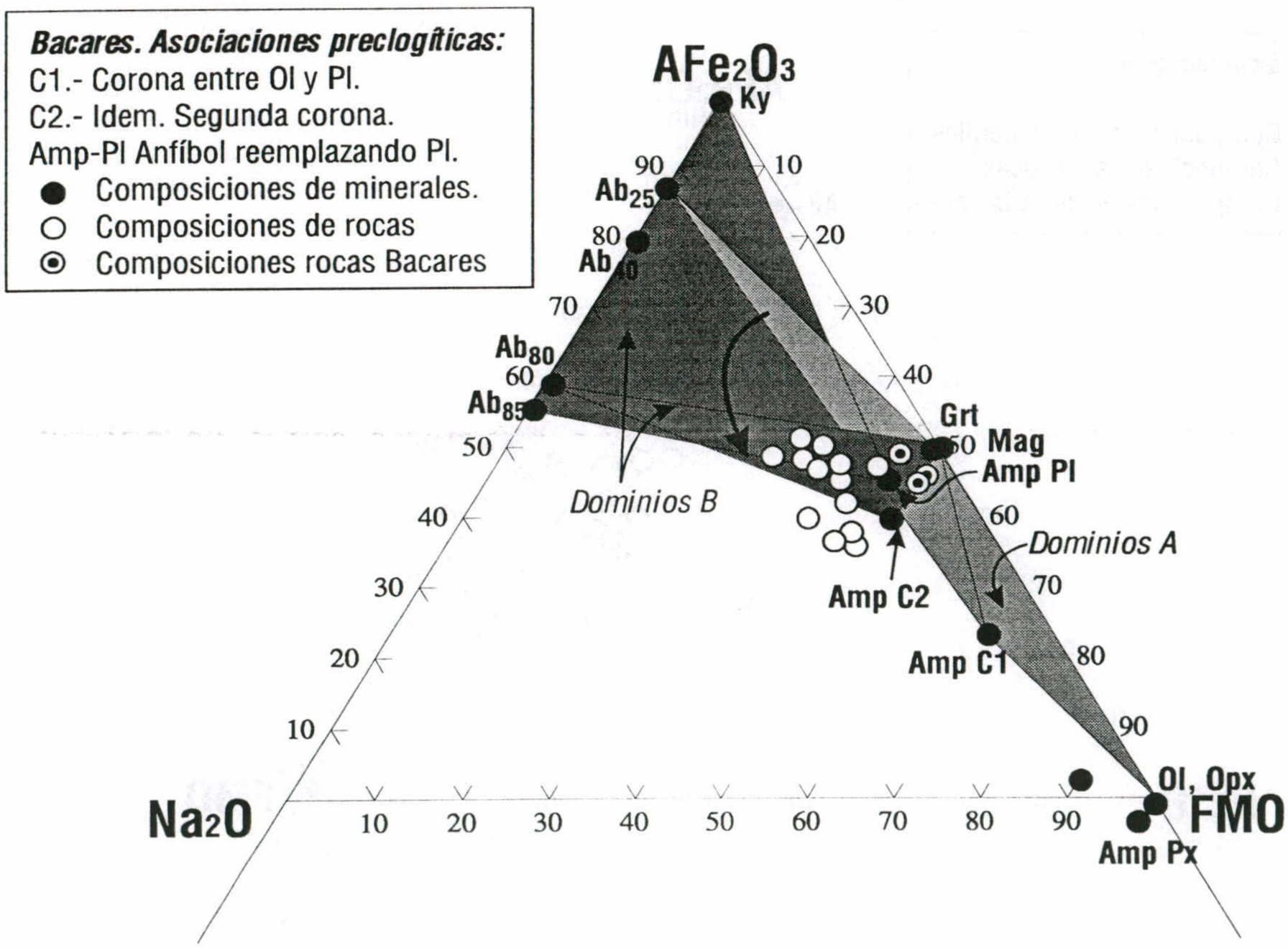


Figura 2.4.8.B. *Asociaciones preeclogíticas en las rocas de Bacares. Se han considdreado las asociaciones en los diferentes dominios texturales. En los dominios A el campo de estabilidad se divide en Amp C1 + Opx + Mag y Amp C2 + Opx + Grt con la nucleación del granate (indicado con la flecha negra). La composición de las rocas se situa a caballo entre los campos de estabilidad de los dominios A y B.*

a la formación de las eclogitas.

Las fases ígneas presentan reacciones con desarrollo de texturas coroníticas que en ocasiones son múltiples, lo que indica una blastesis en condiciones de desiquilibrio. Se observa la formación de coronas múltiples entre los cristales de plagioclasa y olivino y plagioclasa e ilmenita.

Las reacciones proceden con distintas asociaciones en diferentes dominios texturales (figura 2.4.8.B.a y b). Entre plagioclasa y olivino se desarrolla una doble corona que diferencia un dominio empobrecido en sílice y en FeO y MgO (ol) y otro enriquecido en SiO_2 Al_2O_3, CaO y Na_2O. El contacto entre piroxeno y plagioclasa se muestra estable durante el desarrollo de la corona.

La corona se forma por la reacción:

$$\text{plagioclasa} + \text{olivino} + H_2O \rightharpoonup \text{ortopiroxeno} + \text{anfibol}$$

La disposición de las fases presentandose el ortopiroxeno adyacente al olivino y el anfíbol a la plagioclasa indica un gradiente en la difusion de determinados elementos. Mientras que el domnio del olivino se enriquece en SiO_2 por la formación de ortopiroxeno, el dominio de plagioclasa se enriquece en FeO y MgO mediente la formación de anfíbol.

Esta reacción progresa independientemente a ambos lados de modo que el olivino se descompone en ortopiroxeno y hematites y la corona de anfíbol progresa hacia la plagioclasa reemplazandola.

La doble corona en ocasiones está cubierta por sucesivas de coronas radiales de alumino pargasita subcálcica. La diferentes capas de anfíbol presentan contenidos variables de K pudiendo estar éste relacionado con la composición del fluido necesario para la reacción.

A partir del anfíbol y en relación con la interfase plagioclasa-anfíbol nuclea granate almandínico rico en piropo y grosularia y con cantidades notables de espesartina (0.10-0.14 a.f.u.). La anortita de la plagioclasa da lugar a la formación de granate y anfíbol en los dominios B. Esto puede ser descrito mediante la reacción (Poli, 1993)

$$2\text{An} \rightharpoonup \text{Pyr} + 2\ \text{cm}_{\text{GRT}} + \text{Ts}_{\text{AMP}} + 2\ \text{Qtz}$$

que no implica intercambio de H_2O y que conyeva un gran incrmento de volumen (ΔV = -11.82 J/bar) comportandose como un excelente geobarómetro empleado por Kohn y Spear (1990)(cm =$CaMg_{-1}$). Esta reacción da lugar a un granate enriquecido en Grs con respecto al Pyr y un incremento de Ts en el anfíbol. Este granate se presenta lleno de inclusiones de anfíbol y puede

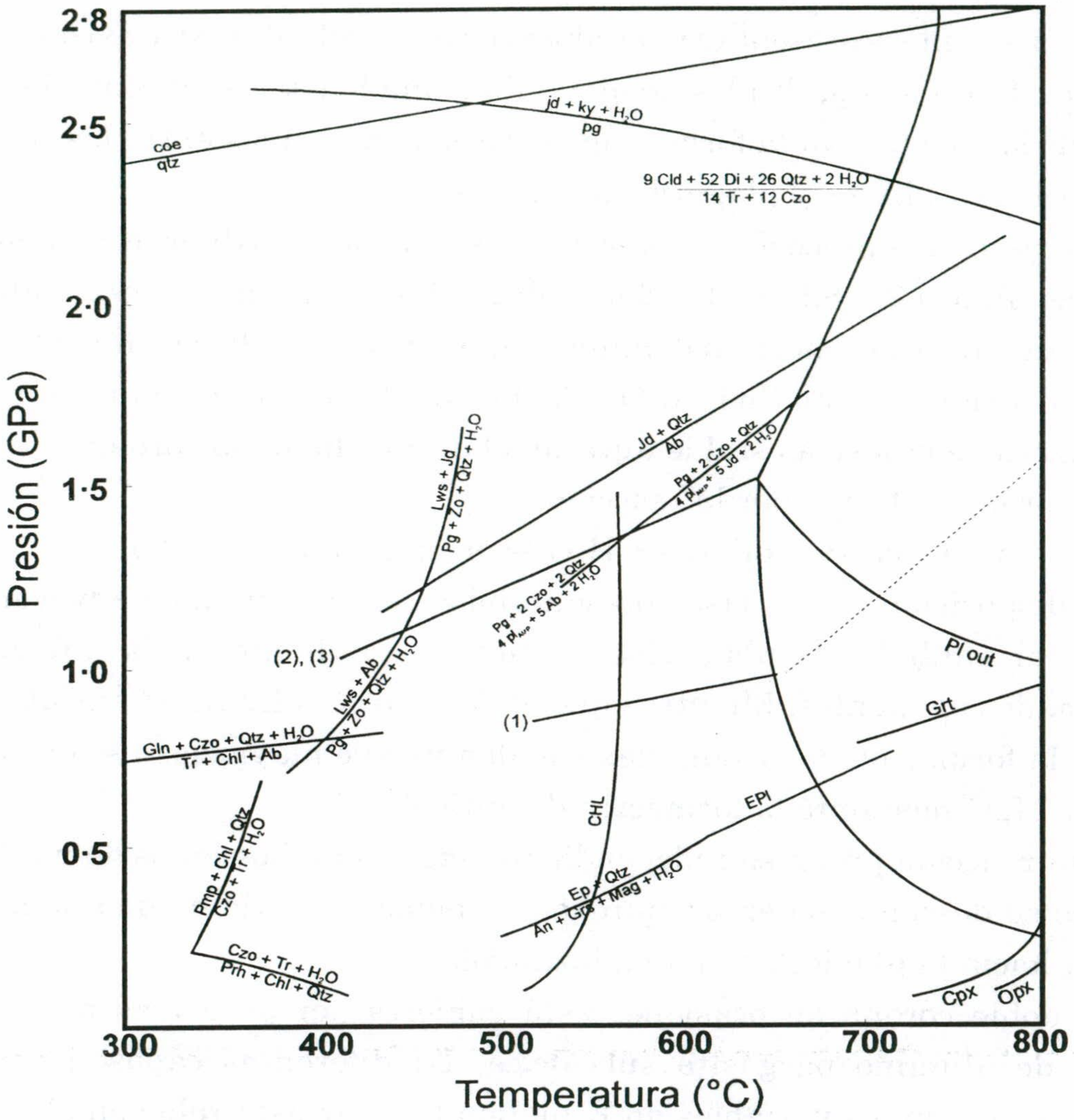


Figura 2.4.8.C. *Relaciones de fase en rocas máficas mostrando las reacciones de formación de las fases. Diagrama tomado de Poli (1993). (1) Tr + 2 Ts_{AMP} + 2 Pl_{AMP} + 2 Ab ⇨ Pyr + 2 Czo + 2 Qtz; (2) Ab + Pl_{AMP} ⇨ Di + Ts_{CPX} + Qtz; (3) 7 Pyr + 8 cm_{GRT} + 4 Qtz + H_2O ⇨ 4 Tr + 7 Ts_{AMP}. GRT formación de grante (Green y Ringwood, 1967); CPX y OPX formación de piroxenos (Spear, 1981); CHL y EPI reacciones de formación de clorita y epidota (Apted y Liou, 1983).*

presentar bordes idiomórficos.

En el dominio de plagioclasa estas se hacen progresivamente más sódicas (An20) al tiempo que en ellas nuclean agujas de zoisita y pequeños cristales de distena siguiendo la reacción:

Anortita+Vapor ⇨ Zoisita+Distena+Cuarzo

$$4\ Si_2Al_2O_8Ca + H_2O \Rightarrow 2\ Si_3O_{12}Al_3Ca_2(OH) + SiAl_2O_5 + SiO_2$$

(Jenkins *et al.*, 1985)

que implica un aumento de la presión. Parte del sodio de la plagioclasa migra

a los dominios de olivino donde el ortopiroxeno que reemplaza al olivino es a su vez reemplazado por anfíbol tremolítico rico en Mg con cantidades menores de NaM4. La mayor parte del sodio se fracciona en el domino de plagioclasa que es cada vez más albítica.

El reemplazamiento de plagioclasa por anfíbol y zoisita depende de la hidratación que haya sufrido el protolito. La siguiente reacción propuesta por Poli (1993)

$$14\ Ab + 14\ Pl_{AMP} + 4H_2O = Tr + 5\ Ts_{AMP} + 6\ CZo + 7\ Qtz$$

describe la formación de anfíbol progresivamente más sódico y epidota a partir de albita. Esta reacción describe la evolución de los dominios de plagioclasa (*dominios B*). Implica un aumento de Ts en el anfíbol que se observa en la zonación de los anfíboles. Este aumento de Ts acompaña al incremento en presión.

La aparición de la zoisita y la distena está menos extendida que el reemplazamiento de plagioclasa por anfíbol, y parece en todo caso posterior limitada a zonas de plagioclasa que no son reemplazadas por anfíbol + epidota.

No parece probable que en estas rocas haya nucleado lawsonita en los dominios de plagioclasa en ningún momento. En rocas similares en la Sierra de Baza, Gómez-Pugnaire y Franz (1985) interpretaron asociaciones de zoisita, distena y paragonita fueron interprestadas como el reemplazamiento retrogresivo de antíguos cristales de lawsonita. Sin embargo, no se han encontrado relictos de lawsonita sin transformar. Ello indica que el aumento de presión debio darse con un incremento de temperatura (figura 2.4.8.C.).

La reacción (1) en la figura indica la entrada del granate a partir de albita y anfíbol mediante la reacción (Poli, 1993):

$$Tr + 2\ Ts_{AMP} + 2\ Pl_{AMP} + 2\ Ab \rightharpoonup Pyr + 2\ Czo + 2\ Qtz$$

que implica un aumento de Gl en el anfíbol (Pl = Ts - Gl) y una disminución de Ts. Siguiendo a Poli (1993) en presencia de clinopiroxeno y granate el aumento de Ts en el anfíbol no es compatible con un aumento de la presion y sólo lo es con un aumento de temperatura. Por ello, el anfíbol ha de evolucionar perdiendo Ts conforme aumenta la presión, lo cual se hace más marcado a partir fde la blastesis de piroxeno y desaparición completa de plagioclasa que marca la entrada en facies de eclogitas s.s. (Carswell, 1990).

Las augitas son lentamente reemplazadas por tremolita (tabla A.1.XIV.)

y son las últimas fases ígneas en ser reemplazadas. El titanio de la titano-augita queda exsuelto en forma de diminutas inclusiones de rutilo en el cristal de anfíbol. No se observa incremento sustancial de Na o Al^{VI} en las augitas, por lo cual no se puede hablar de la introducción de molécula Jd en el clinopiroxeno. Ni siquiera mientra que la plagioclasa se decompone por el aumento de presión.Esto ha sido explicado en otras áreas con eclogitas con reemplazamiento de texturas ígneas (Rocciavré, Lanzo, Alpes Occidentales; Pognante y Kienast, 1987) como causado por el hueco de miscibilidad en piroxenos sódicos a baja temperatura (apartado 3.2.1.3., figura 3.2.1.3.H.). Siguendo esta hipótesis la augita podría ser reemplazada por anfíbol completamente antes de producirse un aumento de temperatura significativo dado que a temperaturas mayores el solvus de inmiscibilidad desparece y solo queda un solvus de orden. Los piroxenos del Grupo-1 están zonados con núcleos empobrecidos en Jd (apartado 2.4.2.) pero dado que no se han encontrado piroxenos con Jd<20% las augitas no pudieron enriquecerse paulatinamente en Jd sino que habrían comenzado a nuclear a temperaturas mayores con el aumento de presión. No se puede establecer este supuesto claramente partiendo del hecho de que es frecuente encontrar onfacitas que reemplazan topotácticamente los cristales de augitas sugiriendo un reemplazamiento directo de augita por onfacita. No obstante, es remarcable el hecho de que esto último se observa siempre en litotipos de grano grueso, por lo que es probable que el tamaño de grano y la difusión intracristalina hayan jugado un papel importante en el esquema de reemplazamiento de la augita. Los cristales pequeños serían reemplzados más facilmete por anfíbol a baja presión y temperatura y los cristales de mayor tamaño podrían permanecer metaestables para ser reemplzado porteriormente por onfacitas durante el incremento de presión.

Asociaciones eclogíticas.

La paragénesis de alta presión la constituyen granate + onfacita + anfíbol sódico + epidota + paragonita + rutilo + apatito. Las paragénesis son menos evidentes en las rocas del Grupo-1 que en las rocas del Grupo-2 dado que el desequilibrio textural y escasa recristalización en las rocas del Grupo-1 no permite establecer las paragénesis de un modo inequívoco.

GRUPO-1.

En las rocas del Grupo-1 hablaremos de asociaciones minerales ligadas a cada uno de los dominios (figuras 2.4.8.D. y E.).

Dominios A.

En estos dominios la asociación de alta presión está constituida por onfacita + granate (coronas) + anfíbol edenítico ± cuarzo.

En trabajos anteriores (Gómez-Pugnaire y Fernandez Soler, 1987) se ha propuesto que el anfíbol proceda de la descomposición retrogresiva de la onfacita. Partiendo de la observación de que los anfíboles correspondientes a simplectitas de albita y anfíboles a partir de onfacitas presentan una composición similar a la de los anfíboles del Grupo-1 con menor contenido en Al^{IV} (apartado 2.4.1.), y teniendo en cuenta que en los *dominios A* (donde se encuentran los anfíboles del Grupo-1 con los contenidos más bajos en Al^{IV}) el anfíbol está presente junto con onfacitas y albita, cabe suponer que estos anfíboles del Grupo-1 proceden de la desestabilización del las onfacitas. Por otro lado, no se han encontrado texturas simplectíticas dentro de los *dominios A*. Además, los anfíboles que reemplazan al ortopiroxeno en estos dominios en las muestras estudiadas de protolitos escasamente transformados procedentes de Bacares (muestras BA-20 y BA-18) presentan una composición muy similar a la de estos anfíboles (análisis BA-20-2 P6-1 y los correspondientes que substituyen a clinopiroxeno ígneo en BA-18, código 5; tabla A.1.2.XIII.). Por ello también es posible que se traten de composiciones preclogíticas que no fueron transformadas durante la blastesis eclogítica. Como se ha visto en la descripción de las asociaciones pre-eclogíticas el incremento en presión es compatible con un aumento de vector Ts explicandose así el enriquecimiento progresivo en Al^{IV} en los anfíboles de los dominos de olivino. El incrmento de Ed encontrado en estos anfíboles es compatible con un aumento en temperatura de modo que es posible proponer que el anfíbol presente en estos dominios es anterior a la blastesis de la onfacita. La formación de onfacita en estos dominios limita el intercambio de vector Pl y por ello los anfíboles no presentan altos contenidos

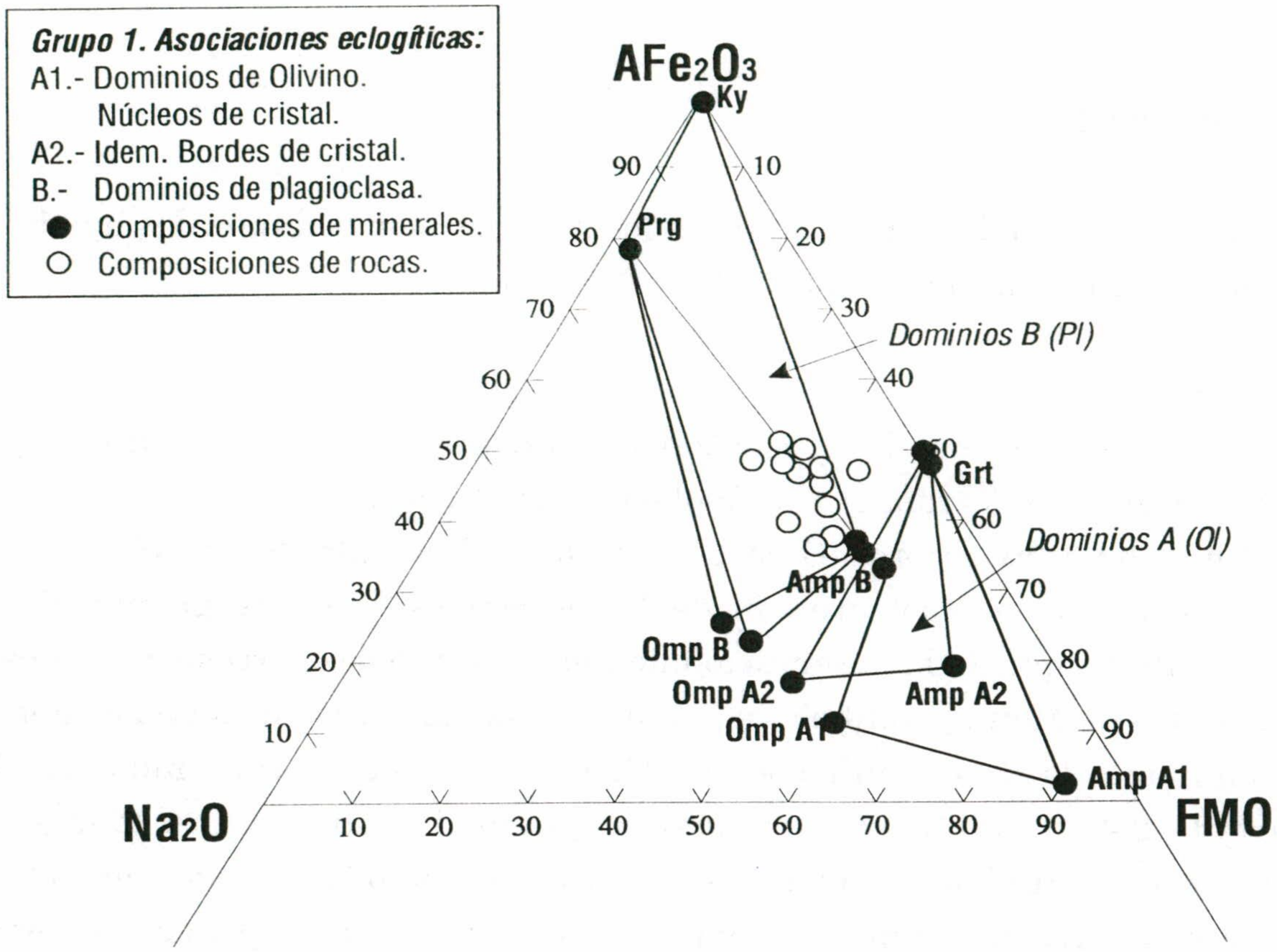


Figura 2.4.8.D. *Relaciones de fase para las asociaciones minerales eclogíticas en las rocas del Grupo-1.*

en NaM4.

La onfacita de los dominios de olivino presenta un incremento de Jd de cenro a borde indicando un aumento de presión durante su blastesis.

La corona de granate impide la difusión de Na hacia estos dominios y limita el intercambio de Gl en el anfíbol y la blastesis de onfacita po lo que no es frecuente encontrar domnios A formados unicamente por onfacita.

Dominios B.

La asociación encontrada en estos dominios es onfacita + epidota + anfíbol barroisítico ± distena ± paragonita ± granate ± cuarzo ± rutilo. Onfacita, epidota y anfíbol presentan zonaciones sólo observable mediante la ayuda de un SEM operando en condiciones de BSE (figura 2.3.1.F.). La aparición de la paragonita puede explicarse mediante las reacciones (Poli, 1993)

$$5\ Ab + 2\ H_2O + 4\ Pl_{AMP} \rightharpoonup Pg + 2\ Czo + 2\ Qtz$$

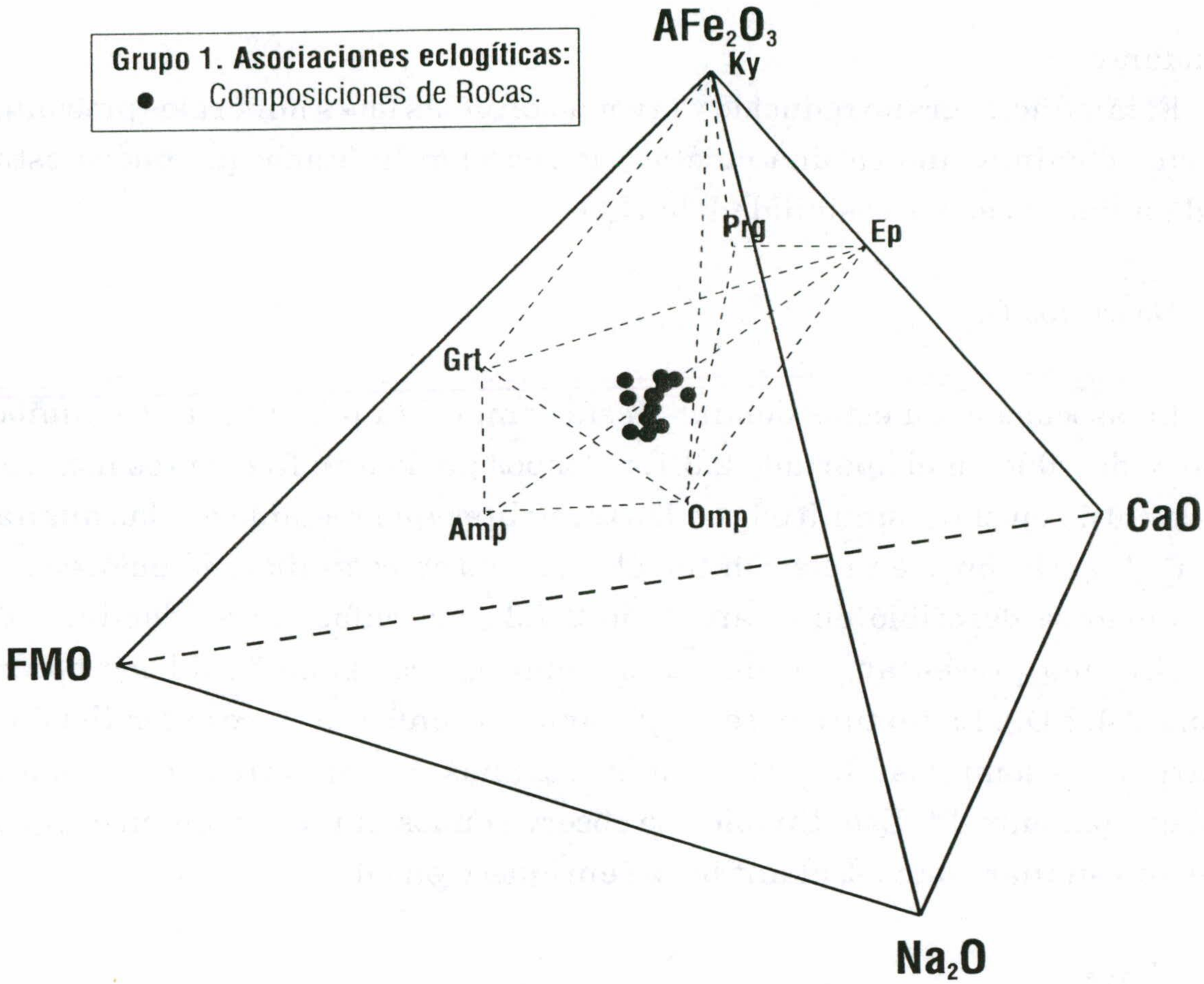


Figura 2.4.8.B. *Relaciones de fase para las asociaciones eclogiticas en las rocas del Grupo-1. La secuencia de números indica como evolucionan las asociaciones.*

$$5\ Jd + 2\ H_2O + 4\ Pl_{AMP} \Rightarrow Pg + 2\ Czo + Qtz$$

de pendiendo la presión a la que tiene lugar la entrada de la paragonita (figura 2.4.8.C.). Ambas son reacciones que implican una hidratación y por ello la cantidad modal de paragonita dependerá de la hidratción previa de la roca o la accesibilidad de fluidos.

En los litotipos de grano muy grueso y sin olivino, la plagioclasa está pseudomorfizada en gran parte por granate. Otros cristales de plagioclasa de estas rocas están reemplazados en menor proporción por onfacita, epidota, cuarzo y rutilo.

La distena se presenta en proporciones modales muy bajas y en ocasiones sólo es posible identificarla mediante la ayuda de BSE. El Qtz también es poco

abundante.

El tamaño de grano reducido y la zonación delas fases minerales presentes en estos dominios indica una cinética de reacción limitada que puede estar ligada a una escasa accesibilidad de H_2O .

Dominios C.

La asociación en estos dominios está compuesta por onfacita y/o anfíbol como se decribió en el apartado 2.3.1.a. Ambos presentan frecuentes inclusiones de rutilo en clara similitud con las tremolitas que reemplazan las augitas ígneas. En ocasiones en relación con el piroxeno crece granate idiomórfico.

Como se describió en el apartado 2.4.2., las onfacitas en dominios de clinopiroxeno presentan un enriquecimiento en componente Jd los bordes (figura 2.4.2.D.). La textura parece indicar que la onfacita crece extendiendose a partir de los dominios C hacia los dominios B (más ricos en Na) enriqueciendose en el componente Jd. Esto también se observa en los anfíboles con un comportamiento similar, esto es, el anfíbol se enriquece en Gl.

Venas

Las rocas del Grupo-1 están cortadas por venas de onfacita y/o distena independientemente del tipo de textura ígnea que conserven (ofítica, dolerítica, porfírica). Estas venas cortan las texturas pero no los minerales eclogíticos con los que crecen en equilibrio.

En algunas muestras de grano fino se observa como en relación con las venas la roca está equilibrada en facies de eclogitas mientras que al aleajrse de las venas permanecen paragénesis anfibolíticas. Es decir, cerca de las venas los porfiroblastos de plagioclasa ígnea están reemplazdos por distena + onfacita + paragonita, mientras que lejos de la vena los porfiroblastos de plagioclasa ignea están reemplazados por cristales de epidota y paragonita, con albita ocasionalmente. Esto sugiere que las venas se pueden producir por relleno de fracturas a partir de los fluidos generados en la deshidratación del protolito previamente anfibolitizado. No obstante las paragénesis descritas y las características de los

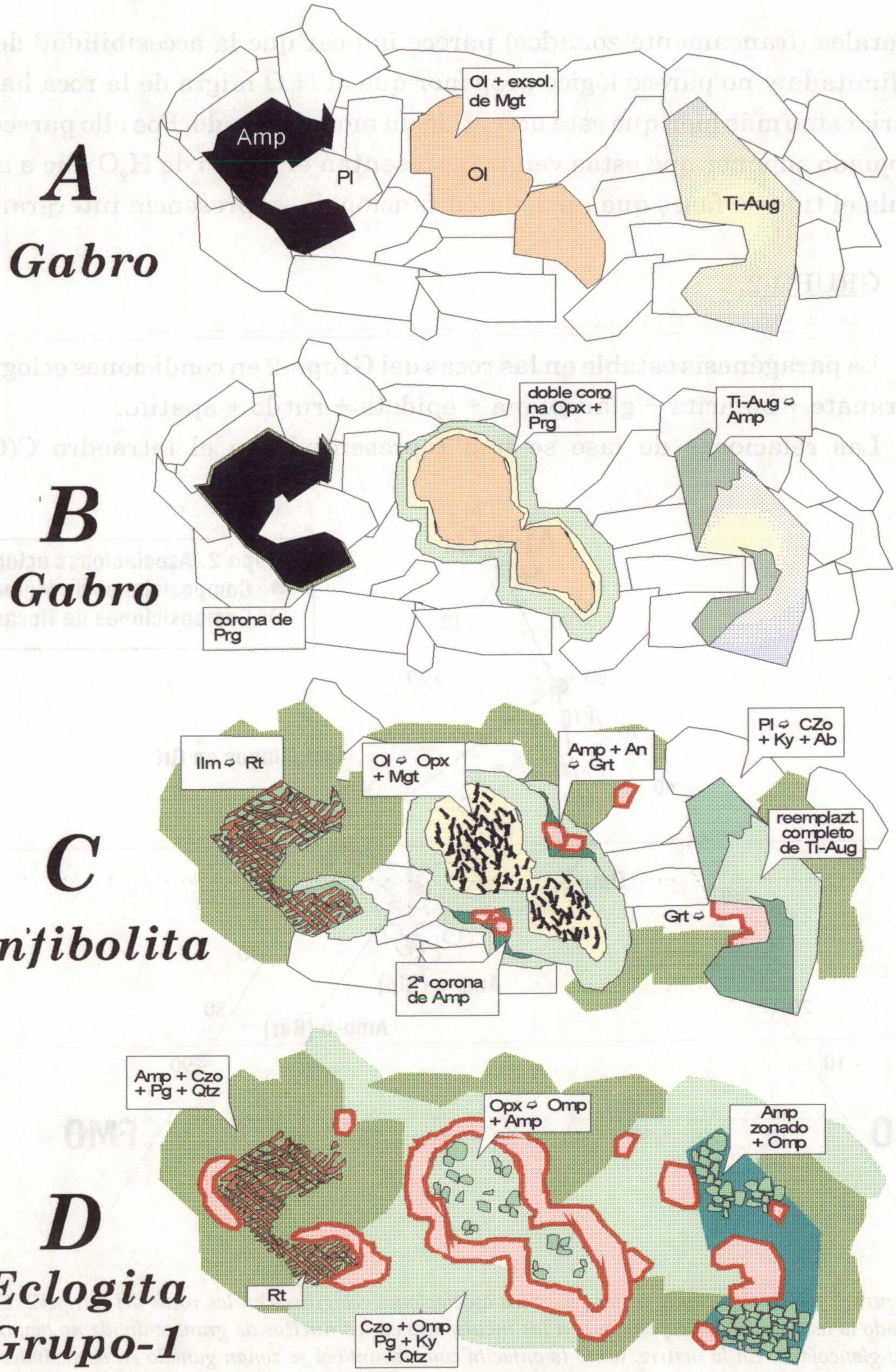


***Figura* 2.4.8.F.** *Esquema de las transformaciones en los diferentes dominios en las rocas del Grupo-1 a partir de un gabro tipo de Bacares. Se ha esquematizado en 4 episodios pero la transición es continua.*

minerales (francamente zonados) parece indicar que la accesibilidad de H_2O fue limitada y no parece lógico proponer que el H_2O migra de la roca hacia el exterior sino más bien que esta accede de un modo limitado. Poe ello parece más apropiado suponer que estas venas representan el acceso de H_2O que a su vez regula el tipo de fases que nuclean en función de su presencia intergranulàr.

GRUPO-2.

La paragénesis estable en las rocas del Grupo-2 en condiciones eclogíticas es granate + onfacita + glaucofana + epidota + rutilo + apatito.

Las relaciones de fase se han representado en el tetraedro C(CaO)-

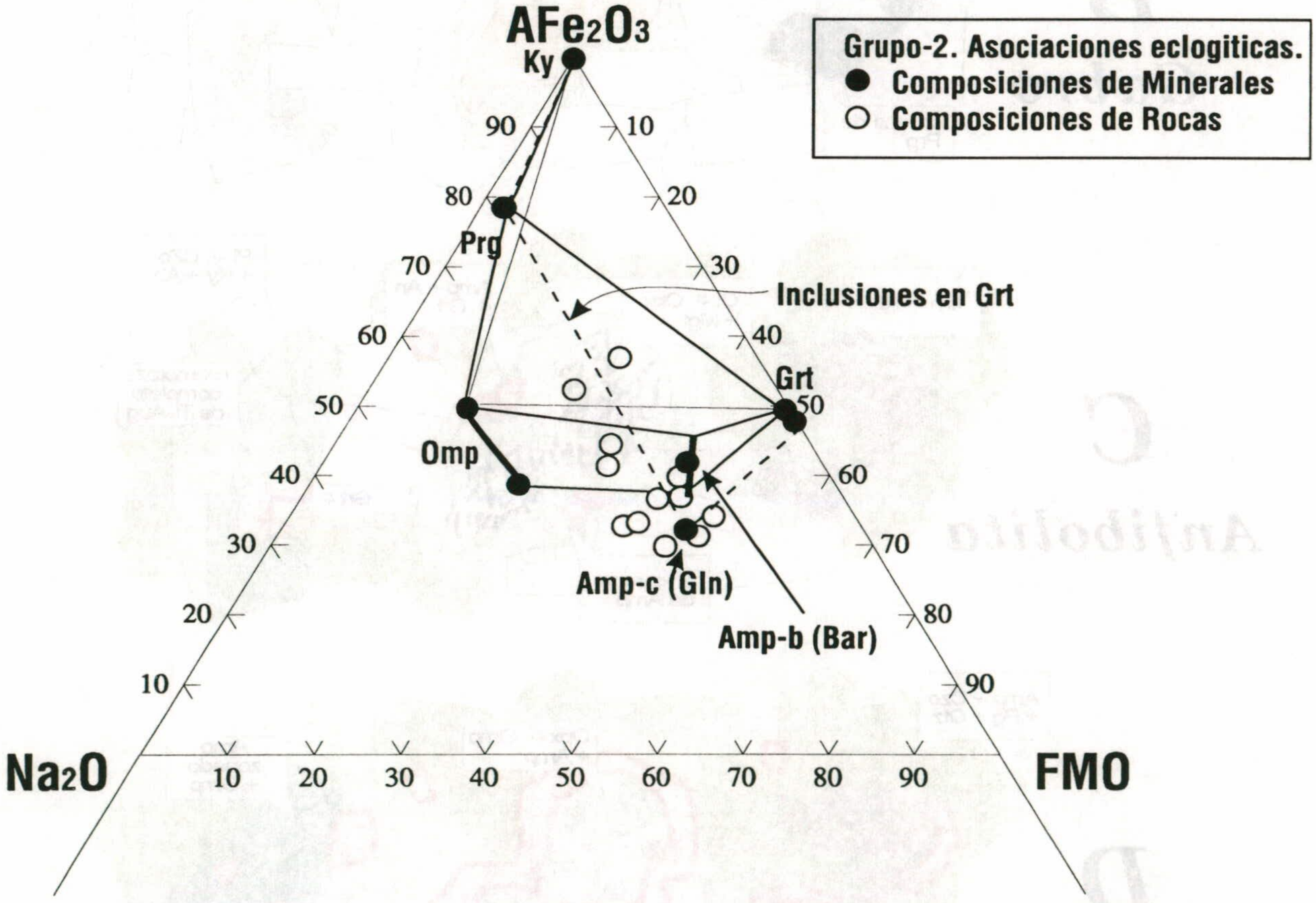


Figura 2.4.8.G. *Relaciones de fase para las asociaciones eclogiticas en las rocas del Grupo-2. Se ha indicado la asociación correspondiente a las inclusiones en los núcleos de granate donde no hay onfacita y si glaucofana. En la matriz, tanto la onfacita como el anfíbol se zonan ganado Al deslizándose las líneas hacia el vertice AF.*

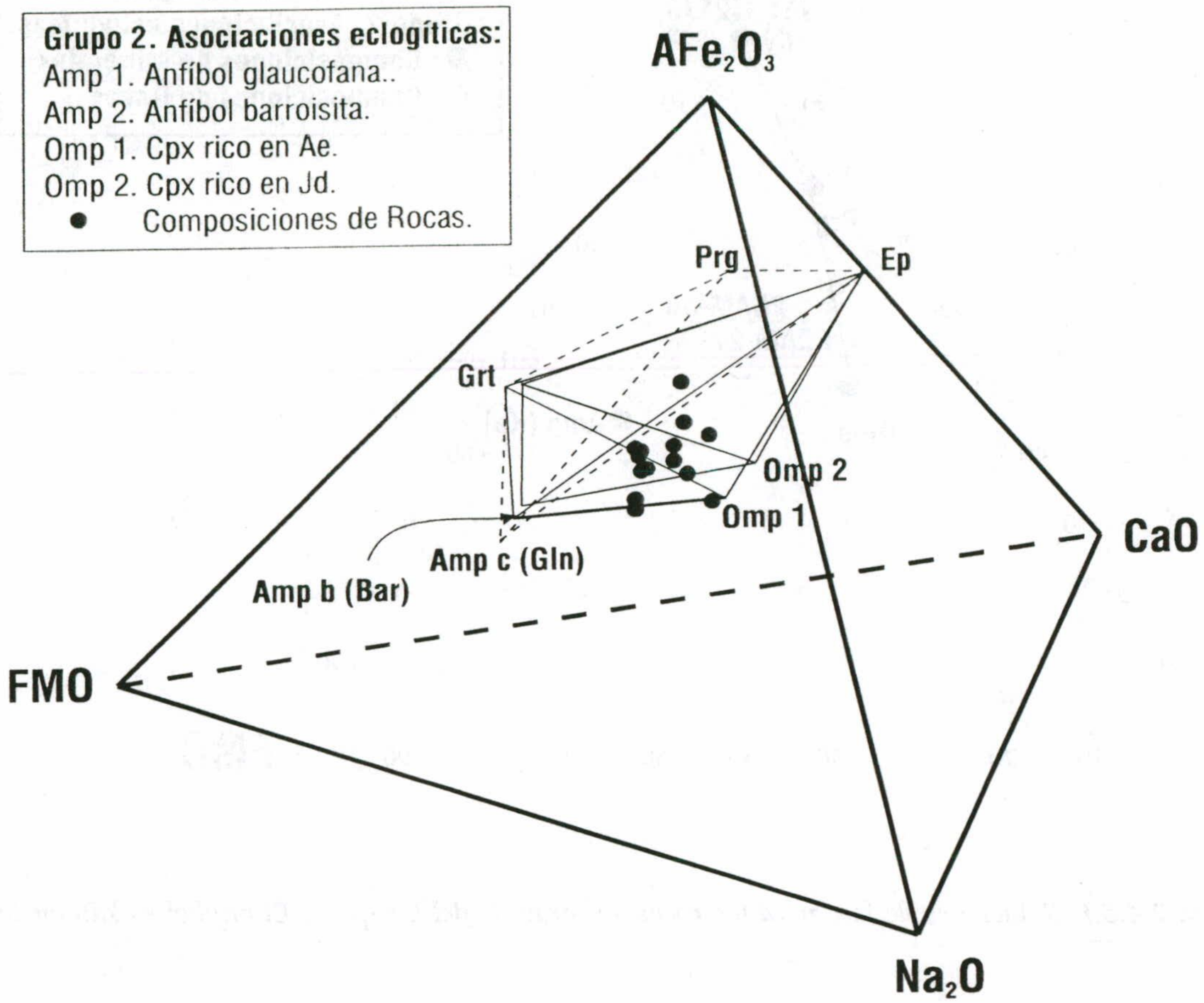


Figura 2.4.8.H. *Relaciones de fase en el tetraedro C-FM-N-A mostrando las asociaciones de fases en las rocas del Grupo-2.*

FM($FeO+MgO$)-Na-A($Al_2O_3+Fe_2O_3$) (figura 2.4.8.G. y H.).

Algunas rocas no presentan granate y en su lugar presentan la paragénesis onfacita + distena + barroisita/kataforita + paragonita + epidota + rutilo + apatito (figura 2.4.8.I.).

La presencia de inclusiones de glaucofana y epidota en los nucleos de los granates y de onfacita en las partes intermedias de los mismos indica una blastesis de glaucofana previa a la de la onfacita en estas muestras.

La onfacita a su vez comienza siendo rica en Ae y progresivamente intercambia la molécula Ae por Jd. Este intercambio de Al en el hueco M1 del piroxeno está acoplado con el intercambio $Al^{VI} \leftrightharpoons Fe^{3+}$ en la epidota y en el anfíbol y fueron descritos en los apartados correspondientes (2.4.4. y 2.4.1. respectivamente). No obstante, el intercambio de Fe^{3+} en el anfíbol se restringe a una parte

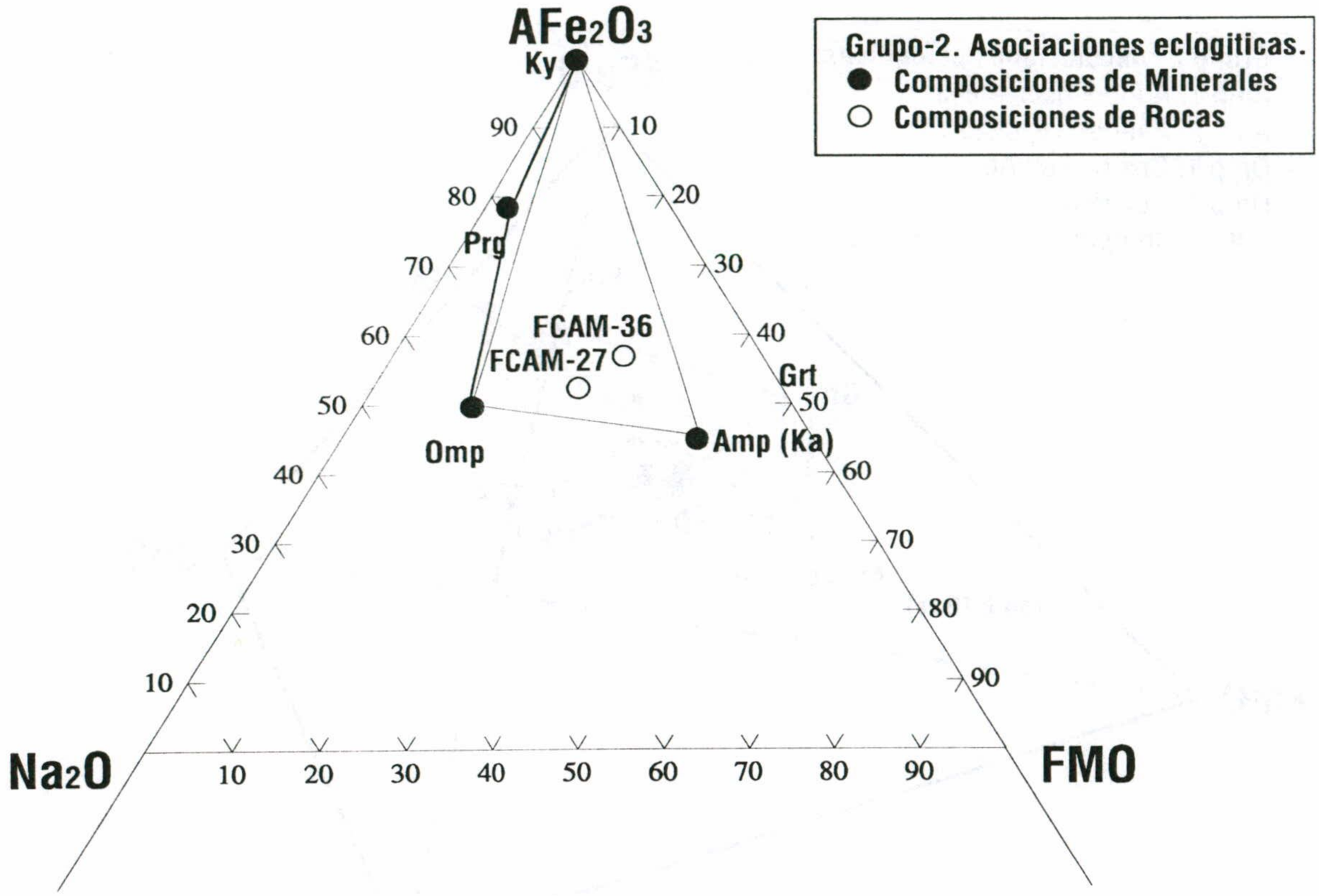


Figura 2.4.8.I. *Relaciones de fase para las rocas sin granate del Grupo-2. El anfíbol es katoforita.*

del registro de su zonación química que no corresponde con un crecimiento progrado sino más bién con la descompresión acompañada por la substitución de Na por Ca en M4.

En los esquistos glaucofaníticos (muestras FCAM-5, FCAM-4, FCAM-23) la paragénesis estable en condiciones de alta presión es granate + glaucofana + epidota + paragonita, similar a la encontrada en las inclusiones en los grantes en las eclogitas anfibólicas del Grupo-2. El crecimiento de estos minerales es dinámico, presentandose la epidota y la glaucogfana como frecuentes inclusiones orientadas dentro del granate indicando que la roca sufrió una defromación previa a la blastesis del granate. En estas rocas no hay indicaciones de que haya crecido onfacita ni distena.

Asociaciones post-eclogíticas.

La desestabilización de la asociación eclogítica se caracteriza por una

clara entrada de fluidos en el sitema que produce la inestabilidad de la onfacita que comienza a ser reemplzada por una simplectita de albita y magnesio-hornblenda/actinolita (figura 2.3.1.L.a. y b.).

Simultáneamente proceden otras transformaciones relacionadas con una hidratación. En las figuras 2.4.8.J. y K se han representado las relaciones de fase para las rocas del Grupo-1 y Grupo-2, respectivamente.

El anfíbol se zona ganando paulatinamente más Al^{IV}, CaM4, (Na+K)A. La relación $Mg/Mg+Fe^{2+}$ disminuye de modo contínuo indicando el enriquecimiento progresivo en Fe^{2+}.

La distena en contacto con onfacita se desestabiliza en presencia de agua y produce paragonita (Cámara y Gómez-Pugnaire, 1993). Esta reacción se observa tanto en las venas de distena y onfacita como en los agragados de distena y onfacita en los *dominios B* y sólo es observable mediante la ayuda de un SEM.

En los *dominios B* de las rocas del Grupo-1 se desarrolla paragonita abundante. En las eclogitas anfibólicas del Grupo-2 la paragonita aparece siempre en relación con el desarrollo de la foliación claramente posterior a la blastesis eclogítica, y partiendo de esta foliación progresa hasta desarrollar incluso un bandeado (figura 2.3.2.G).

La distena presenta estrechas coronas de margarita con limitada solución de paragonita. La margarita está a su vez rodeada por paragonita. En relación con la paragonita se desarrollan bordes de epidota en el anfibol que engloba la paragonita o esta en relación con esta. Gómez-Pugnaire *et al.* (1989) adscriben la formación de las coronas de margarita a la reacción

$$Ky + Zo + H_2O \Rightarrow Mrg + Qtz \text{ (Chatterjee, 1976)}$$

En un primer episodio reaccionan Ky y Ep para dar Mrg. Luego la Mrg es reemplazada por Pg, como consecuencia del cambio en composición del anfíbol. El anfíbol cede Na y Si e incorpora el Al^{IV} y Ca (vector Plagioclasa; $Ca^{M4}Al^{IV} \Rightarrow Na^{M4}Si$) procedente del reemplazamiento de la margarita:

$$Mrg \Rightarrow Pg + Pl_{AMP}$$

Esta reacción también puede progresar a partir de la epidota y ello

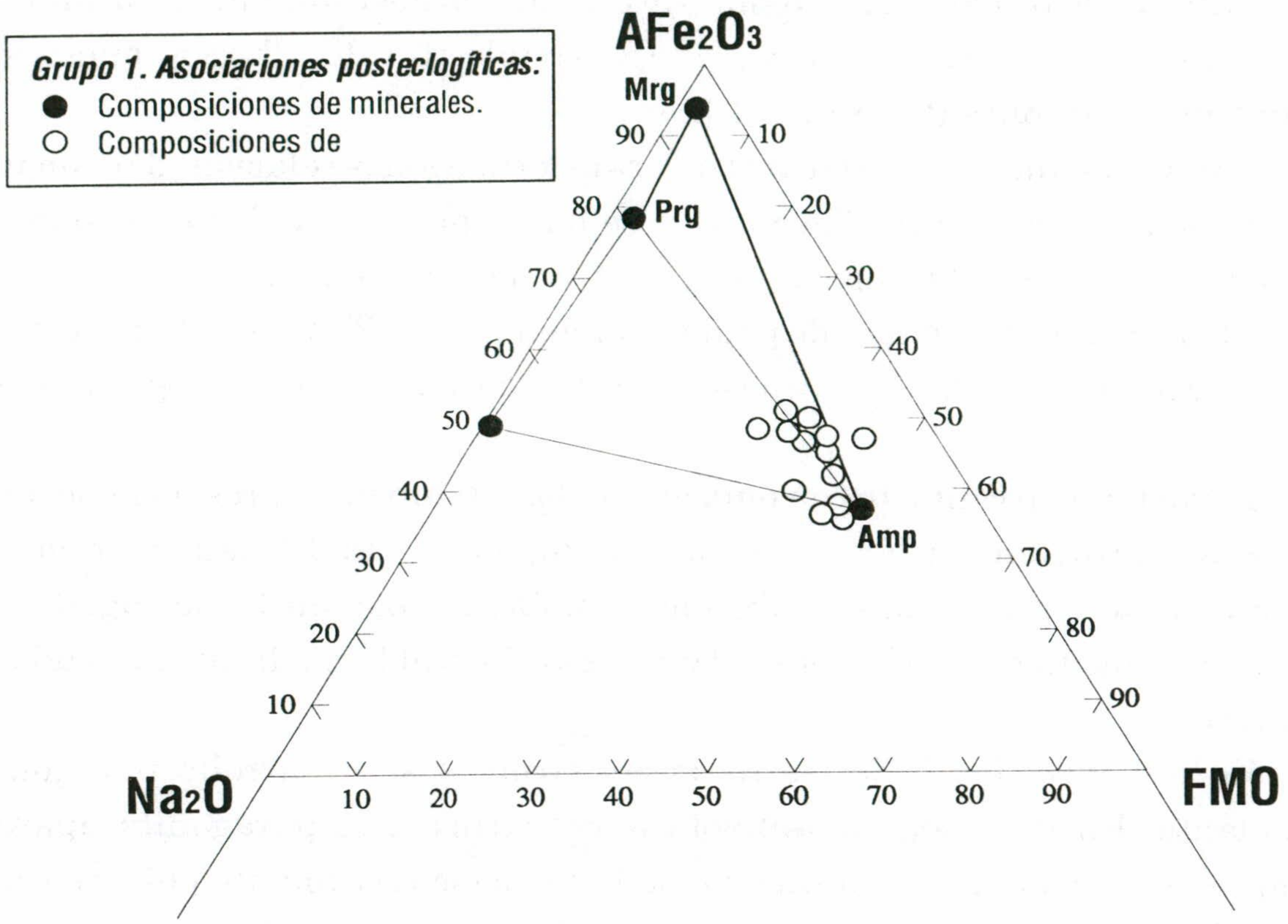


Figura 2.4.8.J. *Relaciones de fase para las asociaciones post-eclogíticas en las rocas del Grupo-1. El anfíbol es pargasítico.*

explicaría la relación textural de reemplazamiento mutuo que presentan la paragonita y la epidota

$$Ep \Rightarrow Pg + Pl_{AMP}$$

Además puede explicar los enriquecimientos progresivos en paragonita en las rocas conforme estas se retrogradan.

La paragonita tiene así varias formas de blastesis, pero todas ellas parecen producto de la desestabilización de fases relacionadas con las fases eclogíticas o posteriores a ellas y además implica la hidratación de la roca.

El granate se conserva estable en los primeros episodios pero se desestabiliza a menor temperatura cuando es reemplazado por clorita ya en facies de esquitos verdes (poco frecuente en estas rocas). En el interior del granate las inclusiones, a las que acceden los fluidos por medio de las fracturas, se retrogradan registrandose zonaciones y cambios en la composición de las inclusiones de

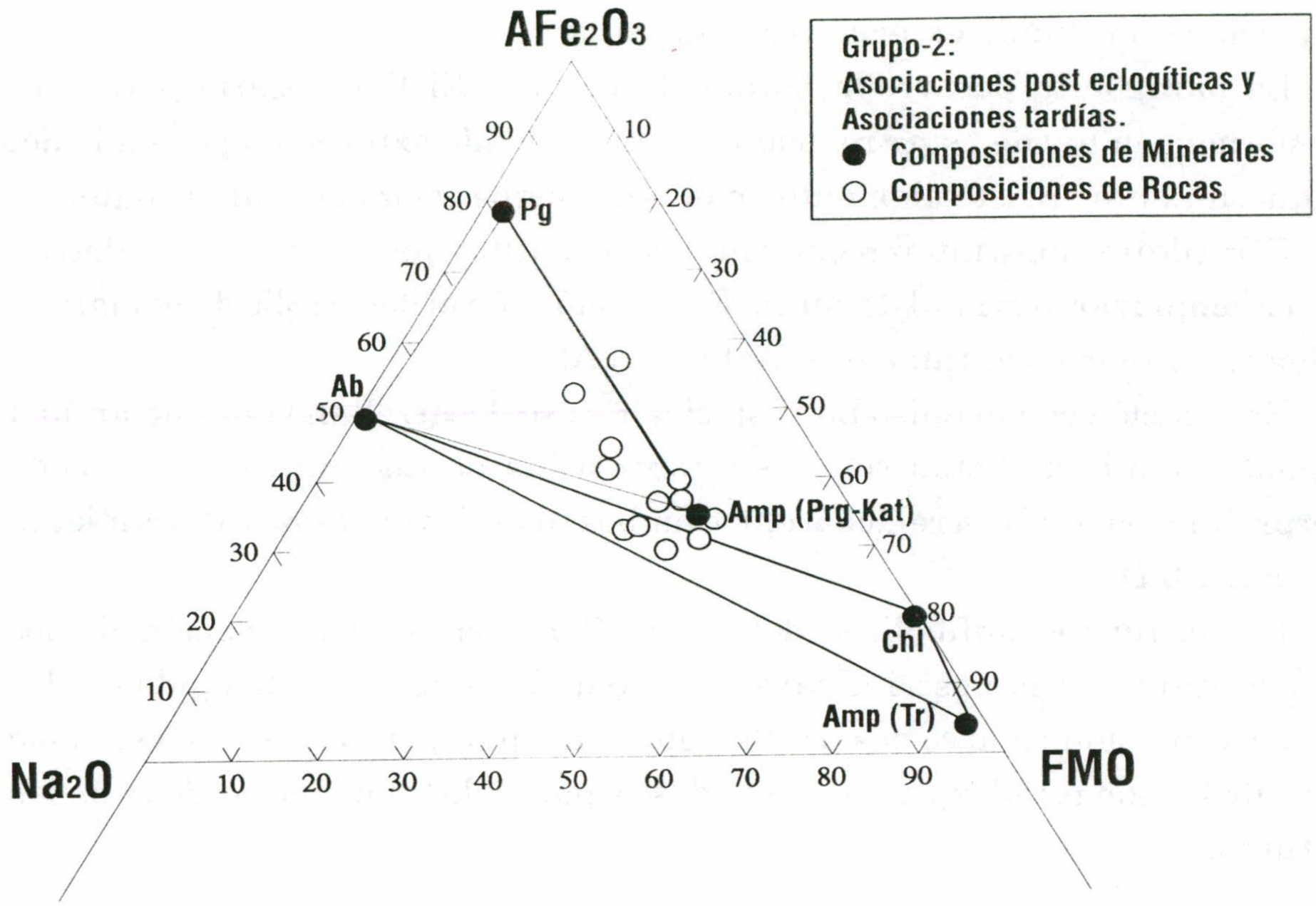


Figura 2.4.8.K. *Relaciones de fase para las asociaciones post-eclogíticas y tardías en las rocas del Grupo-2. La asociación tardía incluye a la clorita y anfíbol tremolítico.*

anfíbol (figura 2.4.1.P.a. y b.). Mientras, otras fases como la onfacita sufren una desjadeitización (Cámara, 1994; Indares y Rivers, 1993) resultando en la aparición de piroxeno aegirico + pargasita + Ab + Qtz. Tanto la zonación de los anfíboles como la desestabilización de la onfacita en el interior de los granates está relacionada con una hidratación y una descompresión simultáneas. La onfacita se mantiene metaestable en el interior del granate a presiones inferiores a la reacciones Jd +Qtz ⇨ Ab y Jd + Tr + Ts_{AMP} ⇨ Prg + Ab. Durante la deformación que acompaña la retrogradación el granate se fractura y permite el acceso de fluidos a las inclusiones que contine. En este momento las inclusiones de Gln y Omp se desestabilizan de modo que el anfíbol se zona a Prg y el piroxeno pierde su molécila Jd formándose Ab.

El borde de algunos granates es reemplazado por taramita-sadanagaita que presenta una fuerte zonación en pocas micras conforme nos alejamos del contacto con el granate. Estos anfíboles son ricos en Cl y K indicando la posible

influencia de un fluido externo rico en álcalis.

La paragonita desarrolla bordes de fengita. El K necesario para esta transformación puede estar relacionado con el fluido externo responsable del enriquecimiento en este elemento en el anfíbol que reemplaza al granate.

El rutilo presenta intercrecimientos de hematites que progresan y coalescen hasta reemplazar al cristal de rutilo. En relación con el desarrollo de hematites nuclea titanita con cantidades variables de Al.

En relación con el episodio posteclogítico se desarrollan venas de anfíbol + epidota + albita. Estas son posteriores a las de distena como se puede interpretar a partir de la relación entre ambos tipos de venas en el afloramiento (figura 2.1.3.D).

Los esquistos anfibólicos del Grupo-2 muestan una zonación de los anfíboles tal como la descrita para el resto de las rocas en este epidodio. En relación con la foliación se desarrolla abundante paragonita y se observa como los anfíboles son rotados y rotos zonándose a partir de los nuevo bordes y en las fracturas.

Asociaciones tardías.

En las rocas estudiadas se observan raramente las paragénesis tardías correspondientes a la evolución de estas rocas. Sólo se observan, poco desarrolladas en las rocas del Grupo-2 (figura 2.4.8.K.). Esporádicamente se forma clorita a partir del granate. La fengita presenta un reemplazamiento por biotita en sus extremos que está relacionado con posibles intercrecimientos de clorita. Los análisis de cloritas muestran totales propios de cloritas pero contenidos bastante altos en K.

En algunas muestras (esquistos anfibólicos del Grupo-2) aparecen clorita y biotita como producto de alteración del anfíbol (apartado 4.4.).

En algunas muestras se desarrollan fracturas tardías en las cuales cristalizan Ab + Qtz + Chl y los cristales de anfibol fracturados y afectados cambian su composición, o crecen con una composición de tremolitas.

2.5. Condiciones físicas del metamorfismo.

2.5.1. Estimación de la temperatura.

Termometría de intercambio.

Para estimar la posibilidad de aplicar termometría basada en la coexistencia de fases en equilibrio primero se ha de comprobar que éste se ha alcanzado. No es posible comprobar que una asociación de minerales está en equilibrio pero si lo contrario, es decir, comprobar que no lo está. Para ello hay varios procedimientos que pueden poner en evidencia la situación de desequilibrio (Spear y Peacock, 1989):

1) Zonación en minerales. Si hay minerales zonados se debe discernir que parte de la zonación está en equilibrio con otros minerales de la roca.

2) Comprobar si hay cruce de líneas de relación entre pares de minerales (*tie lines*) o solapamiento de volúmenes de fase. Debe ser posible escribir una reacción entre los minerales considerados.

3) Comprobar la consistencia del reparto de elementos en una misma sección delgada y en una serie de rocas. Variaciones aleatorias fuera de los límites de error analíticos puede indicar desequilibrio.

Las fases minerales presentes muestran zonaciones que han sido previamente descritas (apartado 2.4.2. y 2.4.3.) y se hace necesario discernir que composiciones son las que han estado en equilibrio, las de los bordes de fases en contacto, las de los centros o las de puntos intermedio y en ese último caso, qué puntos intermedios. Los criterios empleado han sido el de contactos mutuos y netos, ausencia de desarrollo de fases intermedias como anfíbol, e inclusiones dentro del granate.

Granate-Clinopiroxeno.

Este termómetro está basado en la reacción de intercambio de Fe y Mg entre granate y clinopiroxeno:

Las reacciones de intercambio tienen un pequeño incremento de volumen frente a un incremento moderado de entalpía y entropía, por lo que la isopleta de su constante de equilibrio tiene gran pendiente. La constante de equilibrio Keq puede simplificarse como la proporción de los cationes que se intercambian en una fase divididos por la misma proporción en la segunda y esto se defina como coeficiente de reparto K_D.

$$K_D = (Fe/Mg)_{Grt}/(Fe/Mg)_{Cpx}$$

donde Fe es Fe^{2+}.

Varios autores han investigado la reacción de intercambio Grt-Cpx (Banno ,1970; Mysen y Heier, 1972; Råheim y Green, 1974; Ganguly, 1979; Saxena, 1979; Ellis y Green, 1979; Dalh, 1980; Powell, 1985; Krogh, 1988; Pattison y Newton, 1989).

La primera calibración experimental de este termómetro la realizaron Råheim y Green (1974) mostrando la variación del KD en función de la temperatura y de la presión y obtuvieron la relación

$$T\ (°K) = (3686 + 28.35 \times P(kbar)) / (\ln K_D + 2.33)$$

Posteriormente Ellis y Green (1979) consideraron el efecto de la sustitución no ideal de Ca y Mg en el granate y en el clinopiroxeno y determinaron la influencia del componente grosularita en el granate sobre el K_D, derivando la siguiente relación empírica

$$T\ (°K) = (3104XCaGrt + 3030 + 10.86 \times P(kbar)) / (\ln K_D + 1.9034)$$

Se han utilizado varias calibraciones del geotermómetro de intercambio clinopiroxeno-granate (Ellis y Green, 1979; Powell, 1985; Krogh, 1988; Pattison y Newton, 1989). Los valores más altos de temperatura se obtienen utilizando la calibración de Ganguly (1979) (tabla 2.5.I.). Esta calibración produce valores en torno a los 700°C.

La calibración de Ellis y Green (1979) da las estimaciones más significativas con valores muy próximos (del orden de 20°C menos) a la calibración de Powell (1985) y la de Krogh (1988)(50°C menos). Los valores de temperatura

mínimos, que se obtienen utilizando las presiones calibradas con la coexistencia onfacita + cuarzo (1.4-1.6 GPa) (Holland, 1979; ver apartado 2.5.2.), están en el rango 550-700°C siendo la mayor dispersión para una roca del orden de 75°C. El valor medio de temperatura estimado es de 630°C (tabla 2.5.I.).

Los pares cpx-grt en rocas del Camarate presentaron valores de KD ligeramente inferiores (KD medio = 9.8, T= 660°C).

Las muestras de Lugros correspondientes al Grupo-2 presentaron valores medios de 630°C. Las muestras más equilibradas presentaron variaciones limitadas en el KD (FLUG-137 KD=11-12). Las muestras MTFLUG-23 y MTFLUG-25 se presentan separadas en la tabla 2.5.I. dado que presentaron valores de temperatura ligeramente inferiores (en torno a los 585°C). Pueden representar rocas cuyos granates y piroxenos se equilibraron previamente a temperaturas ligeramente inferiores. La variación de temperatura encontrada entre diferentes muestras puede deberse a un proceso progrado.

Mediante el estudio de inclusiones de onfacita en granate en diferentes posiciones dentro de este, se ha podido constatar un aumento de la temperatura hacia los bordes del granate, confirmando las previsiones del quimismo de estos minerales de que se trata de cristales con zonaciones progradas (el Mn disminuye hacia los bordes, sin que se registren cambios ni aumentos de éste elemento en los perfiles). Los valores obtenidos para las composiciones de borde de granate son del orden de los valores medios calculados de temperatura (tabla 2.5.II.). Este incremento de temperatura implica que cuando se alcanzaron las condiciones del pico de alta presión las rocas continuaron calentándose manteniéndose el nivel de soterraminto.

Estimaciones anteriores en otros cuerpos de rocas básicas, pertenecientes al mismo complejo y una situación equivalente en la columna estratigráfica, dieron lugar a valores diferentes de presión y temperatura. Gómez-Pugnaire y Fernández-Soler (1987) obtuvieron valores de 525-575C y 1.0-1.2 GPa en las metabasitas de la Sierra de Baza, valores que fueron estimados de nuevo por Gómez-Pugnaire *et al.* (1989) en el mismo área. Valores equivalentes han sido calibrados en el área de Lubrin en metagabros coroníticos (Morten *et al.*, 1987). En el área de Sierra Nevada, Puga *et al.* (1989) describen condiciones de temperatura similares a las calibradas (640°C a 1·6 Gpa).

Tabla 2.5.1.I. *Valores de temperatura estimados a partir de pares cpx-grt.*

Muestra no.	Cpx	Grt	P (kbar)	KD		Temperatures (°C): Ellis y Green 1979	Ganguly 1979	Powell 1985	Krogh 1988	Xgrs	Pattison y Newton 1989: T (XCa grt=0.2)	T (XCa grt=0.3)	T (XCa grt=0.4)	T (XCa grt=0.5)
Camarate														
FCAM-32	P2-2	P2-1	16	10.40		660.33	753.38	638.79	614.64	0.24	494.75	604.33	657.39	683.90
FCAM-32	P3-1	P3-2	16	10.41		636.37	739.12	613.56	580.31	0.21	497.45	607.74	661.28	687.49
FCAM-32	P5-2	P5-1	16	9.46		649.57	755.21	626.68	590.86	0.20	523.81	635.59	692.56	722.37
FCAM-32	P6-2	P6-1	16	8.39		670.80	776.94	648.05	610.46	0.19	560.64	674.61	736.62	771.28
FCAM-32	P6-5	P6-4	16	9.06		690.48	777.45	669.47	647.01	0.24	535.91	648.28	706.84	738.46
FCAM-34	P1-5	P1-4	16	11.26		646.88	735.57	625.25	601.09	0.25	469.26	576.39	626.02	650.10
Lugros Grp-1			*Media*	*9.83*	*Media*	*659.07*	*756.28*	*636.97*	*607.39*		*513.64*	*624.49*	*680.12*	*708.93*
FLUG-17	PX-7-6	GR-7-1	16	7.36		702.14	803.02	680.01	643.99	0.19	531.11	638.79	696.00	731.30
FLUG-17	PX-9-2	GR-9-1	16	7.78		688.87	791.70	666.47	629.86	0.19	535.10	644.74	702.80	736.85
FLUG-30A	PX-1-2P	GR-1-1	16	8.75		698.41	781.43	677.54	655.60	0.24	543.27	656.26	715.91	748.06
FLUG-30A	PX-6-1P	GR-6-1	16	9.58		677.46	763.23	656.19	632.84	0.24	517.75	629.32	685.55	714.25
FLUG-30A	PX-6-2P	GR-6-3	16	13.72		584.16	689.09	560.82	526.51	0.22	429.12	534.60	579.65	597.78
FLUG-30A	PX-7-1	GR-6-6	16	10.19		644.04	742.75	621.47	589.87	0.22	498.26	608.49	662.17	688.43
FLUG-30A	PX-7-1	GR-7-1	16	10.30		657.95	748.57	636.21	610.69	0.24	496.02	606.14	659.53	685.49
FLUG-59	PX-2-1	GR-2-1	16	12.79		608.41	704.66	585.77	556.21	0.23	431.48	536.12	581.34	600.29
FLUG-59	PX-2-1	GR-2-1-TES	16	12.26		617.01	712.29	594.49	565.46	0.23	437.32	542.04	587.90	607.78
FLUG-59	PX-3-1	GR-3-1	16	15.05		580.53	677.44	557.70	527.79	0.24	386.79	486.60	526.41	541.38
FLUG-62	PX-1-1	GR-1-1	16	12.32		604.85	710.47	581.73	548.25	0.22	438.40	543.42	589.44	609.29
FLUG-62	PX-3-1	GR-3-1	16	9.05		661.78	763.49	639.18	604.96	0.20	531.94	644.22	702.33	733.00
FLUG-62	PX-3-3	GR-3-1	16	9.51		650.52	753.48	627.73	592.91	0.20	517.35	628.77	684.94	713.67
FLUG-62	PX-4-3	GR-4-3	16	10.56		637.65	738.70	615.03	583.59	0.22	488.53	598.13	650.55	675.60
FLUG-62	PX-4-4	GR-4-5	16	10.28		638.95	740.05	616.18	583.07	0.21	497.65	607.94	661.55	687.67
FLUG-62	PX-4-5	GR-4-5	16	9.67		652.38	752.03	629.82	597.43	0.21	514.70	626.07	681.90	710.21
FLUG-62	PX-4-6	GR-4-6	16	9.66		640.22	751.84	617.00	578.50	0.20	499.76	609.19	662.91	690.14
FLUG-62	PX-5-1	GR-5-1	16	12.40		598.67	705.97	575.29	539.60	0.21	439.41	544.76	590.94	610.73
FLUG-62	PX-5-1	GR-5-2	16	11.03		618.33	728.50	595.03	558.46	0.20	455.86	561.33	609.34	631.86
FLUG-63	P1-2	P1-1	16	18.16		570.84	656.98	548.87	523.35	0.27	360.46	457.85	494.43	507.46
MTF-11	PX-6-1B	GR-6-1	16	7.96		686.45	788.22	664.12	628.91	0.20	562.45	675.98	738.19	773.56
MTF-11	PX-8-1	GR-8-1	16	8.04		683.43	784.49	661.01	625.29	0.20	556.00	669.00	730.28	764.95
MTF-11	PX-9-1P	GR-9-1	16	9.32		650.33	754.37	627.36	590.37	0.20	510.83	621.05	676.24	704.82
Lugros Grp-2			*Media*	*10.68*	*Media*	*641.45*	*740.99*	*618.91*	*586.67*		*486.07*	*594.38*	*646.53*	*672.37*
FLUG-36	P4-1	P5-2	16	9.82		657.63	755.38	635.49	606.63	0.22	511.85	622.69	678.02	706.54
FLUG-38	P1-1	P1-2	16	10.91		622.26	728.26	599.09	563.43	0.21	482.94	591.86	643.42	668.32
FLUG-38	P1-6	P1-7	16	9.84		649.75	749.08	627.20	595.12	0.21	513.02	624.27	679.84	708.06
FLUG-38	P2-23	P2-24	16	11.85		610.96	716.14	587.86	554.05	0.21	453.22	558.72	606.23	628.84

Tabla 2.5.1.I (continuación). Valores de temperatura estimados a partir de pares cpx-grt.

Muestra no.	Cpx	Grt	P (kbar)	KD	Temperatures (°C): Ellis y Green 1979	Ganguly 1979	Powell 1985	Krogh 1988	Xgrs	Pattison y Newton 1989: T (XCa grt=0.2)	T (XCa grt=0.3)	T (XCa grt=0.4)	T (XCa grt=0.5)
FLUG-38	P2-5	P2-6	16	12.81	612.51	708.24	590.09	562.07	0.24	432.19	535.67	580.51	601.04
FLUG-38	P4-5	P4-4	16	12.83	619.34	709.90	597.29	571.40	0.25	428.72	531.43	575.74	596.31
FLUG-38	P4-7	P4-6	16	11.81	632.73	725.26	610.74	584.80	0.24	450.93	555.80	602.92	625.68
FLUG-38	P6-1	P6-2	16	12.67	622.62	712.00	600.65	575.12	0.25	433.00	536.28	581.15	602.02
FLUG-38	P6-4	P6-5	16	12.71	588.38	697.60	564.66	526.17	0.20	437.14	541.47	587.03	607.71
FLUG-38	P7-1	P7-2	16	10.24	632.93	739.63	609.81	573.48	0.20	500.20	610.32	664.13	691.12
FLUG-38	P7-10	P7-11	16	13.05	606.78	705.09	584.21	555.31	0.24	411.05	510.07	551.75	572.19
FLUG-38	P7-3	P7-4	16	8.58	689.58	780.51	668.07	641.59	0.22	553.41	667.02	728.04	761.64
FLUG-38	P7-7	P7-6	16	8.55	691.32	781.61	669.87	643.79	0.23	554.63	668.29	729.48	763.27
FLUG-47	P3-3	P3-4	16	9.91	639.04	743.39	615.97	579.46	0.20	502.90	613.25	667.50	694.50
FLUG-47	P3-5	P3-6	16	9.88	622.45	736.68	598.46	552.35	0.18	509.29	620.35	675.47	703.06
FLUG-47	P5-1	P5-2	16	10.20	625.41	734.53	601.85	561.16	0.19	499.10	609.45	663.24	689.57
FLUG-47	P8-4	P8-5	16	9.60	638.66	746.16	615.30	575.29	0.19	518.05	629.66	685.93	714.66
FLUG-137	P1-1	P1-2	16	11.90	603.68	710.70	580.23	543.36	0.20	424.21	523.10	566.05	589.03
FLUG-137	P1-5	P1-4	16	11.06	622.26	726.10	599.19	564.72	0.21	439.73	539.66	584.44	609.50
FLUG-137	P3-12	P3-11	16	11.29	608.76	718.79	585.16	546.00	0.20	447.83	550.41	596.66	620.93
FLUG-137	P3-8	P3-8	16	11.79	606.81	712.65	583.45	547.26	0.21	437.18	538.85	583.77	606.82
FLUG-138	P5-5	P5-4	16	9.69	629.12	742.56	605.33	560.93	0.18	508.83	618.61	673.34	702.48
FLUG-138	P5-7	P5-6	16	10.03	622.96	736.42	599.12	555.14	0.18	497.71	606.56	659.77	687.70
FLUG-65	P1-2	P1-1	16	17.16	563.81	658.74	541.10	512.29	0.25	347.85	439.65	473.83	488.82
FLUG-65	P1-8	P1-7	16	9.25	691.44	774.73	670.64	649.58	0.25	529.47	641.42	699.10	729.91
			Media	*11.10*	*Media* *628.45*	*731.16*	*605.61*	*571.25*		*475.96*	*582.77*	*633.24*	*658.74*
MTF-23	PX-13-1	GR-13-1	16	14.93	563.67	672.78	539.94	502.94	0.21	385.45	482.73	521.54	538.85
MTF-23	PX-7-1	GR-7-1	16	15.94	549.96	659.97	526.04	487.77	0.21	382.55	481.39	520.31	535.91
MTF-23	PX-7-2	GR-7-2	16	16.01	545.86	657.43	521.77	481.91	0.20	377.28	474.86	513.00	528.67
MTF-23	PX-7-3	GR-7-7	16	15.35	564.46	669.36	540.98	506.32	0.22	394.71	495.38	535.87	552.11
MTF-23	PX-7-4	GR-7-7	16	13.58	587.20	690.21	563.94	530.18	0.22	421.28	524.23	567.85	586.87
MTF-25	PX-5-1 PAF	GR-5-1	16	12.77	593.92	699.80	570.53	535.07	0.21	438.34	543.14	588.93	609.41
MTF-25	PX-5-4	GR-5-2	16	13.08	581.46	693.83	557.61	518.22	0.20	418.65	519.63	562.52	582.72
MTF-25	PX-5-1 PAF	GR-5-3	16	16.50	560.34	662.63	537.18	505.38	0.23	363.21	458.00	494.21	509.60
MTF-25	PX-5-4	GR-5-4	16	10.62	625.67	731.24	602.46	565.94	0.20	485.90	594.40	646.19	672.12
MTF-25	PX-7-1	GR-7-1	16	9.29	659.29	759.75	636.78	603.89	0.21	521.80	632.49	688.96	719.73
MTF-25	PX-7-2	GR-7-2	16	13.55	578.00	687.76	554.26	516.25	0.20	419.40	521.83	565.14	584.26
MTF-25	PX-7-1	GR-7-4	16	11.49	596.38	711.85	572.27	528.18	0.18	446.40	549.28	595.45	619.17
			Media	*13.59*	*Media* *583.85*	*691.38*	*560.31*	*523.50*		*421.25*	*523.11*	*566.66*	*586.62*

Tabla 2.5.1.I. *Valores de temperatura estimados a partir de pares cpx-grt tomando inclusiones de Cpx en Grt en diferentes partes del granate (centro de grano, zona media, borde).*

Termometría Granate - Clinopiroxeno. Muestra FLUG-38

Análisis Cpx	P6-4	P7-10	P4-5	P2-23	P2-5	P1-1	P6-1	P7-1	P4-7
Análisis Grt	P6-5	P7-11	P4-4	P2-24	P2-6	P1-2	P6-2	P7-2	P4-6
	Centro	Centro	Medio	Borde	Borde	Borde	Borde	Borde	Borde
GRANATE									
XMg	0.182	0.149	0.169	0.180	0.175	0.207	0.172	0.208	0.174
Xgrs	0.202	0.235	0.249	0.214	0.238	0.206	0.250	0.202	0.244
Xsps	0.010	0.021	0.012	0.020	0.016	0.016	0.010	0.018	0.019
CLINOPIROXENO									
XMg	0.738	0.696	0.724	0.722	0.731	0.740	0.724	0.729	0.713
XCa	0.468	0.438	0.428	0.446	0.460	0.456	0.424	0.455	0.446
KD	12.71	13.05	12.83	11.85	12.81	10.91	12.67	10.24	11.81
Presión de ref. P (kbar)	16	16	16	16	16	16	16	16	16
Temperatures (°C):									
Ellis & Green 1979	588	607	619	611	613	622	623	633	633
Ganguly 1979	698	705	710	716	708	728	712	740	725
Powell 1985	565	584	597	588	590	599	601	610	611
Krogh 1988	526	555	571	554	562	563	575	573	585
Pattison & Newton 1989:									
T (XCa grt=0.2)	437	411	429	453	432	483	433	500	451
T (XCa grt=0.3)	541	510	531	559	536	592	536	610	556
T (XCa grt=0.4)	587	552	576	606	581	643	581	664	603
T (XCa grt=0.5)	608	572	596	629	601	668	602	691	626

Dependencia del contenido en Fe^{3+}.

Para examinar la dependencia de los valores obtenidos de temperatura con el contenido en Ae, se representaron los datos de temperatura frente al contenido en Fe^{3+} determinado (figura 2.5.1.A). Se observó como a medida que aumenta el contenido en Ae en la onfacita la temperatura calibrada es mayor. En las muestras con mayores contenidos en Ae se invierte la tendencia obteniéndose mayores valores de temperatura para contenidos inferiores en Ae. Esta relación indica una dependencia de la temperatura calculada con el contenido en Ae que no está contemplada en ninguna calibración. Philipot y Lardeaux (1991) obtuvieron relaciones lineales similares y concluyeron que no era posible utilizar este termómetro sin conocer el efecto de la adición de Ae a la solución sólida. Alternativamente se pueden tomar los valores de temperatura calculados para pares cpx-grt en los que el Cpx presente bajos contenidos

en Ae. Como se verá en los capítulos 3 y 4 de este trabajo, otros métodos alternativos de estimación de temperatura son congruentes con el valor medio de temperatura aquí calculado (630°C) indicando que la dependencia de este termómetro con el contenido en Ae debe dar lugar a estimaciones erróneas si no se tiene en cuenta la influencia de la Ae pero el valor relativo de estos errores no es muy grande cuando los contenidos en Ae no son mayores de un 15-20%.

Recientemente Liu y Bohlen (1995) han estudiado el sistema Jd-Ae concluyendo que éste se comporta como un sistema ideal. Estos resultados no son aplicables a estos piroxenos puesto que la adición de Di a la Jd produce comportamientos no ideales y la adición de Di al binario Jd-Ae puede producir comportamientos no ideales asimismo. Como se verá en el estudio realizado sobre piroxenos, la adición de Ae a Omp (Jd-Di) presenta complicaciones sobre el propio comportamiento de la solución sólida Jd-Di, limitando el proceso de orden. Esto se puede interpretar como un desplazamiento hacia un comportamiento ideal de la solución pero no se puede concluir que esta solución ternaria se comporte como ideal, al menos con contenidos moderados de Ae. Dada la ausencia de trabajos experimentales al respecto se tomarán los valores de temperaturas estimados con las correspondientes reservas aunque, como se verá más adelante en este trabajo las estimaciones son congruentes con las que se obtiene al contrastarlas con métodos totalmente independientes.

Granate-Anfíbol

Los esquistos anfibolíticos no presentan onfacita por lo que la temperatura de equilibrio en condiciones de alta presión ha de ser calculado mediante otro geotermómetro de intercambio. Se consideró la coexistencia de anfíbol sódico y granate como la paragénesis de más alta presión registrada en estas rocas y se procedió a la estimación de la temperatura que indicaban las inclusiones de anfíbol en el granate. Los anfíboles de la matriz están zonados y no presentan contactos de equilibrio con los bordes de granate que se presentan con frecuencia reemplazados por clorita (apartado 2.4.6.) por lo que no se consideraron. Se han utilizado los termómetros de Graham y Powell (1984) y Perchuk *et al.* (1985). Los resultados en algunos pares se presenta en la tabla 2.5.III.

Tabla 5.2.1.III *Temperatura obtenida a partir de pares Grt-Amph en esquistos anfibólicos del Camarate. La temperatura media a partir de inclusiones de Amph en Grt es coincidente con la obtenida a partir de pares Grt-Cpx.*

Muestra	FCAM-23 inclusión g-3/a-2	FCAM-23 inclusión g-5/a-2	FCAM-5 inclusión g-10/a-4	FCAM-5 matriz g-3/a-9	FCAM-5 inclusión g-8/a-7	FCAM-5 inclusión g-8/a-10	FCAM-5 inclusión g-9/a-10	FCAM-5 inclusión g-4/a-1	FCAM-5 inclusión g-4/a-2		
Ca-Gt	0.6495	0.45558	0.5805	0.5495	0.5152	0.5152	0.5425	0.5623	0.5623		
Mg-Gt	0.45084	0.52304	0.3424	0.3888	0.3375	0.3375	0.3089	0.3699	0.3699		
Mn-Gt	0.00721	0.00393	0.1277	0.0829	0.016	0.016	0.0227	0.0811	0.0811		
Fe-Gt	1.93723	2.07239	1.9765	2.0041	2.1712	2.1712	2.174	2.0214	2.0214		
Fe-Hbl	0.78	0.721	1.077	0.894	1.032	0.888	0.888	0.806	0.946		
Mg-Hbl	2.308	2.411	2.085	2.198	2.032	2.157	2.157	2.195	2.092		
X-Ca-Gt	0.21332	0.14913	0.1918	0.1816	0.1695	0.1695	0.178	0.1853	0.1853		
KD	12.7145	13.2495	11.176	12.672	12.667	15.626	17.097	14.884	12.087		
										Media	sd
T°C(Perchuk)	409.973	404.248	428.53	410.44	410.5	382.26	370.86	388.59	417.14	*403*	*18*
T°C(G y P)	735.38	600.12	715.47	669.98	647.42	610.07	611.97	648.6	687.62	*659*	*48*

Como se puede ver en la tabla 2.5.III., la temperatura media obtenida a partir de inclusiones de anfíbol en granate es de 403°C según la calibración de Perchuck et al (1985) y de 659°C siguiendo a Graham y Powell (1984).

La temperatura obtenida con la calibración de Graham y Powell está más de acuerdo con la obtenida con la calibración del termómetro de intercambio Grt-Cpx de Ellis y Green (1979) de 659° en eclogitas asociadas del mismo afloramiento.

El termómetro de Perchuck *et al.* (1985) requiere que XCa_{Grt} varíe muy poco de 0.212 y que el contenido en Mn del Grt sea muy bajo condiciones que no se cumplen en estos granates.

Por lo tanto parece más aceptable tomar la temperatura de 659°C como la más aceptable durante la blastesis de los anfíboles en equilibrio con granate.

Hornblenda-Plagioclasa

La temperatura de la etapa post-eclogítica ha sido calibrada por medio de la asociación Amp + Ab en simplectitas a partir de onfacita, mediante el termómetro de Holland y Blundy (1994) y calculando la presión por medio de la reacción

$$2\ Di + Gln + 2\ Qtz \hookleftarrow Tr + 2\ Ab$$

Esta reacción implica un cambio de volumen y tiene una pendiente

intermedia que nos permite obtener la presión a la que tiene lugar la descomposición de la onfacita en presencia de barroisita para dar una simplectita de anfíbol cálcico y albita. Las condiciones que se obtienen son de 540-600°C y 0·9-1·15 GPa. Las temperaturas de los pares Hb-Al se obtuvieron con la reacción 1 de Holland y Blundy (1994) dado el alto contenido en Ab de las plagioclasas. Para el cálculo de la temperatura se empleó el programa ***Hb-Pl*** de Holland y Blundy (1994). En la tabla 2.5.IV. se muestran las temperaturas obtenidas.

A partir del contenido en Ti del anfíbol (Raase, 1974; Colombi, 1990), se puede estimar la temperatura a la que crecen los anfíboles según su composición.

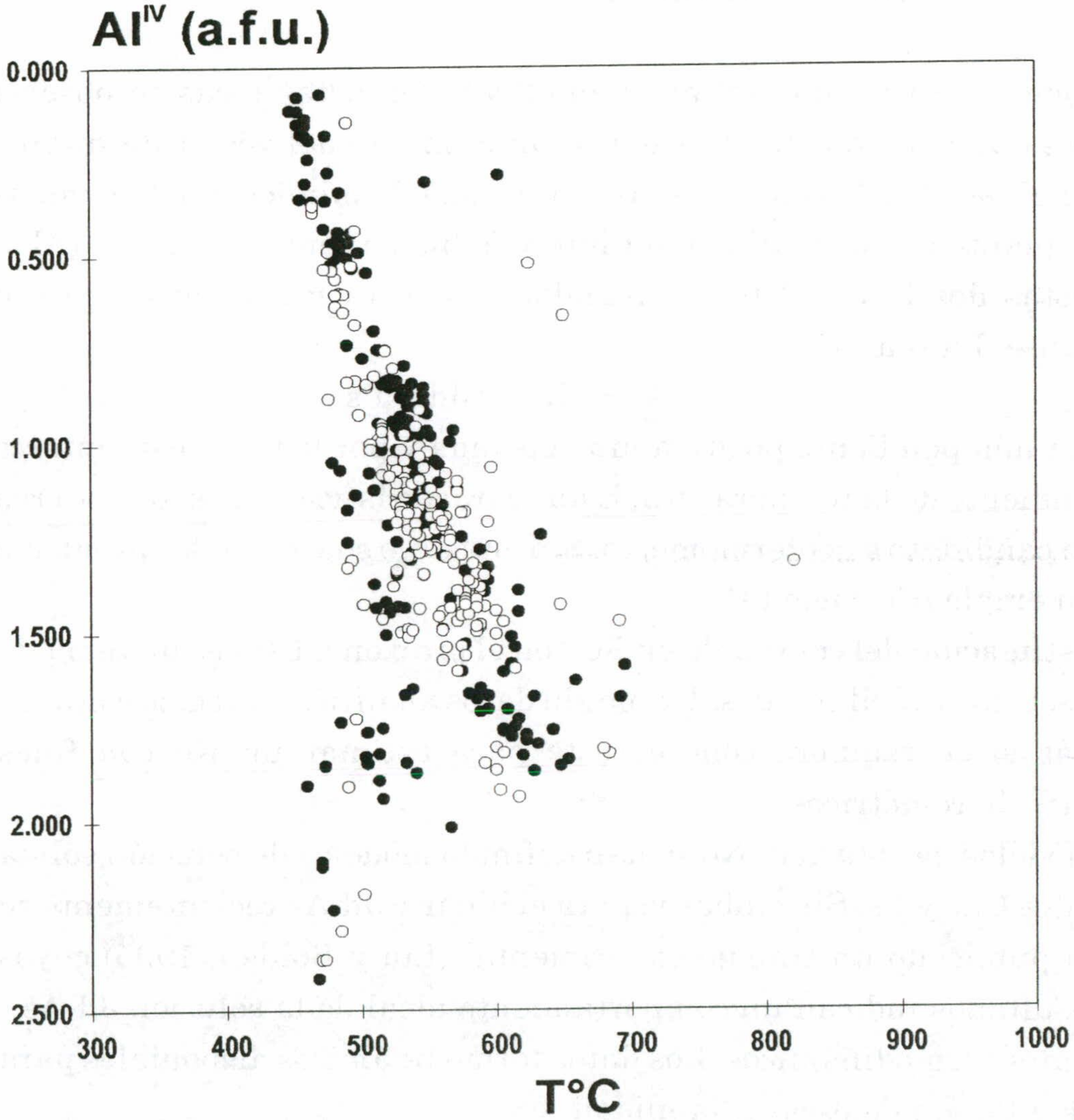


Figura *2.5.1.B. Temperatura obtenidas a partir del contenido en Ti en los anfíboles representadas frente al* Al^{IV} *como monitor de la evolución de los anfíboles. Los círculos blancos representan las muestras del Grupo-1 y los negros las del Grupo-2.*

Las temperaturas obtenidas con el contenido en Ti en el anfíbol son inferiores a las obtenidas con el termómetro Grt-Amp de Graham y Powell (1985). Esto puede deberse a la influencia de la presión sobre la solución de Ti en el anfíbol. No obstante, las temperaturas describen un ligero incremento seguido por una disminución lo que puede ser considerado a nivel cualitativo. En la figura 2.5.1.B se ha representado la temperatura estimada a partir de la calibración de Colombi (1990) frente al Al^{IV} en el anfíbol como variable monitor de la evolución de estos cristales (apartado 2.4.1.).

Clinopiroxeno-clinozoisita.

Como se anticipó en el apartado 2.4.8., en estas rocas se observa que mientras que las onfacitas presentan un aumento del vector de intercambio $AlFe_{-1}$ ($Fe^{3+} \leftrightharpoons Al^{VI}$) las epidotas presentan una disminución del mismo vector.

Se plantea la posibilidad del intercambio de ambos cationes (Al y Fe^{3+}) entre estas dos fases. Este intercambio comporta un ΔV pequeño y un ΔS importante. La reacción

$$Ae + Czo \leftrightharpoons Jd + Ps$$

presenta una pendiente positiva muy elevada y por lo tanto este intercambio es dependiente de la temperatura. Estas características hacen de esta reacción un buen candidato a geotermómetro. Sin embargo son varios los problemas que impiden emplearlo como tal:

1) Estimación del contenido en Fe^{3+} en el piroxeno. Este es un tema de discusión dificilmente salvable sin datos analíticos directos y mucho más si se requiere conocer este para estimar un Kd con fines termobarométricos.
2) Modelos de solución. No se han definido modelos de solución sólida entre CZo y Ps. Sin embargo para el binario Jd-Ae recientemente se ha publicado un trabajo experimental (Liu y Bohlen, 1995) cuyos resultados indican un comportamiento ideal de la solución Jd-Ae.
3) Datos termodinámicos. Los datos termodinámicos disponibles para Ae y Ps son de escasa fiabilidad.

2.5.2. Estimación de la presión

Se ha calculado la presión de formación de las rocas de Bacares a través de la aplicación del reciente geobarómetro de Nimis (1995) en piroxenos basálticos. Este geobarómetro está basado en rasgos estructurales de los piroxenos y permite obtener la presión de equilibrio a partir de la composición del piroxeno una vez estimado el reparto de Mg y Fe^{2+} en M1 y M2.

Molin y Zanazzi (1991) desarrollaron una expresión geotermométrica que permite el cálculo de la distribución de Mg y Fe^{2+} en función de la temperatura:

$$K_D = e^{[(1.432\cdot(4.032\cdot R^{3+} + 5.383\cdot CNM - 3.767)-1188\cdot(5.465\cdot R^{3+} + 7.324\cdot CNM - 3.039))/(T + 237.15)]}$$

donde $K_D = (Fe_{M1}Mg_{M2}/Fe_{M2}Mg_{M1})$, $CNM=(Ca+Na+Mn)_{M2}$ en a.f.u., $R^{3+}=(Al+Fe^{3+}+Ti+Cr)_{M1}$ y T es la temperatura de cierre (°C) para el intercambio $(Fe^{2+}Mg_{-1})_{M1}(MgFe^{2+}_{-1})_{M2}$.

A partir de los análisis de augitas en las rocas de Bacares se obtuvieron presiones en el rango 0.8-(-1.6) kbar. El error asociado a la estimación de presión en este geobarómetro es de ± 2kbar. Esto indica que las rocas en cuestión son muy someras lo que está en acuerdo con el hallazgo de fábricas volcánicas relictas (apartado 2.1.). En la aplicación de este geobarómetro se supone que la temperatura de cierre para el fundido ha sido de 900°C, la estandar para líquidos basáltico pobres en Al_2O_3.

La presión para la etapa eclogítica puede calibrarse por la coexistencia de las fases

paragonita + onfacita + distena + H_2O (Holland, 1979) (1)

Para los valores de Jd en el piroxeno sódico y considerando aH_2O=1 se obtienen valores de presión de 2·0 a 2·2 GPa considerando un rango de temperaturas de 550 a 650°C. Estos valores de presión serían máximos si consideramos que la actividad del fluido no ha sido 1. Esta paragénesis está presente en los dominios B de las rocas del Grupo-1. En estas rocas la preservación de relictos texturales ígneos implica un desequilibrio que ha de estar provocado por una baja actividad del fluido que ha impedido la recristalización de la roca y la obliteración de las texturas ígneas. Así pues, puede considerarse que los valores de presión correspondientes a este equili-

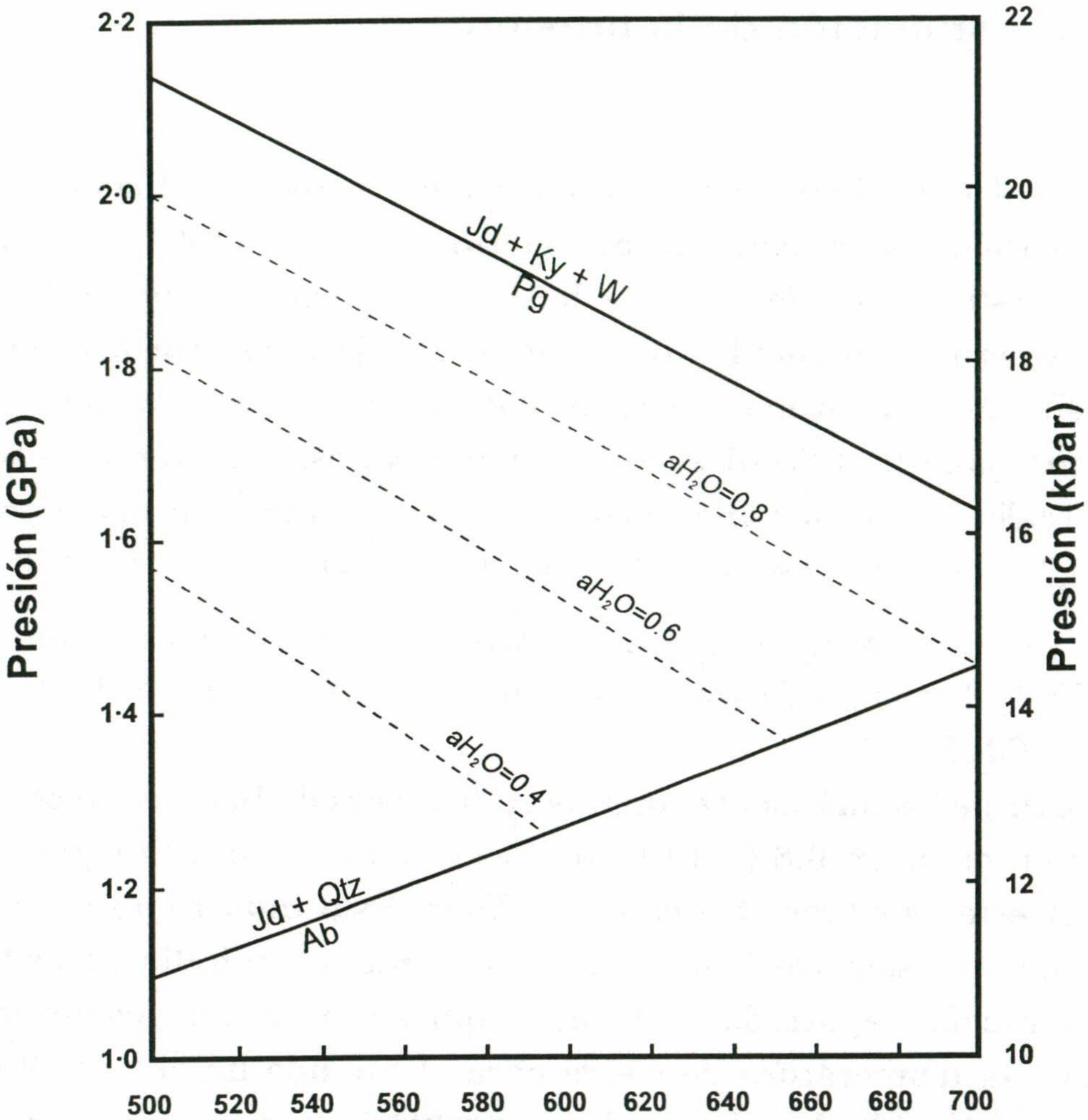


***Figura* 2.5.2.A.** *Representación de la reacción Jd + Ky + H_2O ⇨ Pg para diferentes aH_2O. Ecuación de estado para los fluidos de Kerrick y Jacobs (1981)*

brio son sólo valores máximos.

La onfacita no coexiste con Qtz salvo en determinadas muestras por ello, utilizando el equilibrio

onfacita + cuarzo ⇨ albita (2)

calibrado por Holland (1980;1983), se obtienen valores mínimos de presión entre 1·1 y 1·4 GPa.

A partir de las reacciones (1) y (2) se puede hacer una estimación de la aH_2O mínima dado que la reacción (2) se puede dar en ausencia de H_2O. Tomando las temperaturas y la aJd en onfacitas incluidas en centro y borde de granate se han estimado las aH_2O mínimas. Para este cálculo se ha empleado el programa PTAX de Berman *et al.* (1987) utilizando la base de datos Jun92. Se han empleado las inclusiones de piroxenos en granate en la roca FLUG-38.

Para las condiciones de núcleo de menor temperatura (607°C) y aJd=0.337 se obtiene una aH_2O mínima de 0.4 a 1·45 GPa. Para las condiciones de borde (máximas en temperatura: 680°C; aJd=0.337) se obtiene una aH_2O mínima de 0.8 a 1·25 GPa. En la figura 2.5.2.A. se han representado las isopletas de la reacción (1) para diferentes aH_2O.

La reacción (2) debió operar combinada con el intercambio de componente tschermakítico en el anfíbol de modo que no se requiere la presencia de cuarzo como una fase libre pero ello cambia la posición del equilibrio. Esta reacción ha sido situada con la ayuda del programa GE0-CALC (Berman *et al.*, 1987). La reacción

$$8\ Jd_{44} + Tr + Ts \Rightarrow 2\ Prg + 6\ Qtz$$

que se desarrolla en los dominios A (de olivino) de las rocas del Grupo-1 permite obtener la presión de equilibrio que es de en torno a 1·6 GPa. Esta reacción describe el intercambio en los anfíboles de estos dominios con un incremento de Ed (expresado como Prg, Ed + Ts, dado que en la bases de datos termodinámica de Berman Jun92 no contiene datos referentes a la Ed). La presencia de Qtz intersticial en los dominios A (apartado 2.3.) permite proponer esta reacción.

La zonación estudiada en los anfíboles es compatible con una disminución progresiva de la presión. La calibración de la presión de las facies de anfibolitas post-eclogíticas no es sencilla dado que la mayor parte de las rocas estudiadas están en claro desequilibrio mostrando frecuentes relictos de la etapa de alta presión. No obstante se ha calculado la presión a la que se forman las simplectitas de Amp + Ab a a partir de Omp utilizando la reacción

$$2Di + Gln + 2\ Qtz \Rightarrow Tr + 2Ab$$

considerando la actividad de los componentes y soluciones ideales en hueco (calculadas a partir del programa ***AX*** de Holland y Powell, 1985). La presión que se obtiene junto con la temperatura obtenida a partir de pares Hb-Pl de las mismas simplectitas (sección 2.5.1.) es de 0·9-1·15 GPa.

La evolución bárica posterior a la descomposición de la onfacita no ha sido determinada pero dada la coexistencia de Grt + Amp en los esquistos anfibólicos del Camarate y tomando en cuenta la reacción de descomposición de granate (Poli, 1993)

$$Pyr + 2\ Czo + 2\ Qtz \Rightarrow Tr + 2\ Ts_{AMP} + 2\ Pl_{AMP} + 2\ Ab$$

la presión ha de ser superior a 0·9 GPa tomando la temperatura obtenida a partir de pares Grt-Amp en estas rocas (650°C).

La coexistencia de fengita (Si=3.2) con biotita y clorita en los esquistos anfibólicos del Camarate permite estimar una presión del orden de 0·7 GPa (Massone y Schreyer, 1987). La ausencia de Kfs y el hecho de que la clorita y la biotita y la clorita están intercrecidas no permiten suponer una situación de equilibrio por lo que esta presión representa valores mínimos y que han de ser tomados con precaución.

Estimaciones barométricas a partir de los datos de anfíboles.

Mediante el diagrama de Laird (1977) se puede establecer como las composiciones de borde de los anfíboles son de presión intermedia (figura 2.5.2.B.). No obstante al aplicar el diagrama de Laird se observa cómo las composiciones correspondientes a los centros de grano e inclusiones en anfíbol

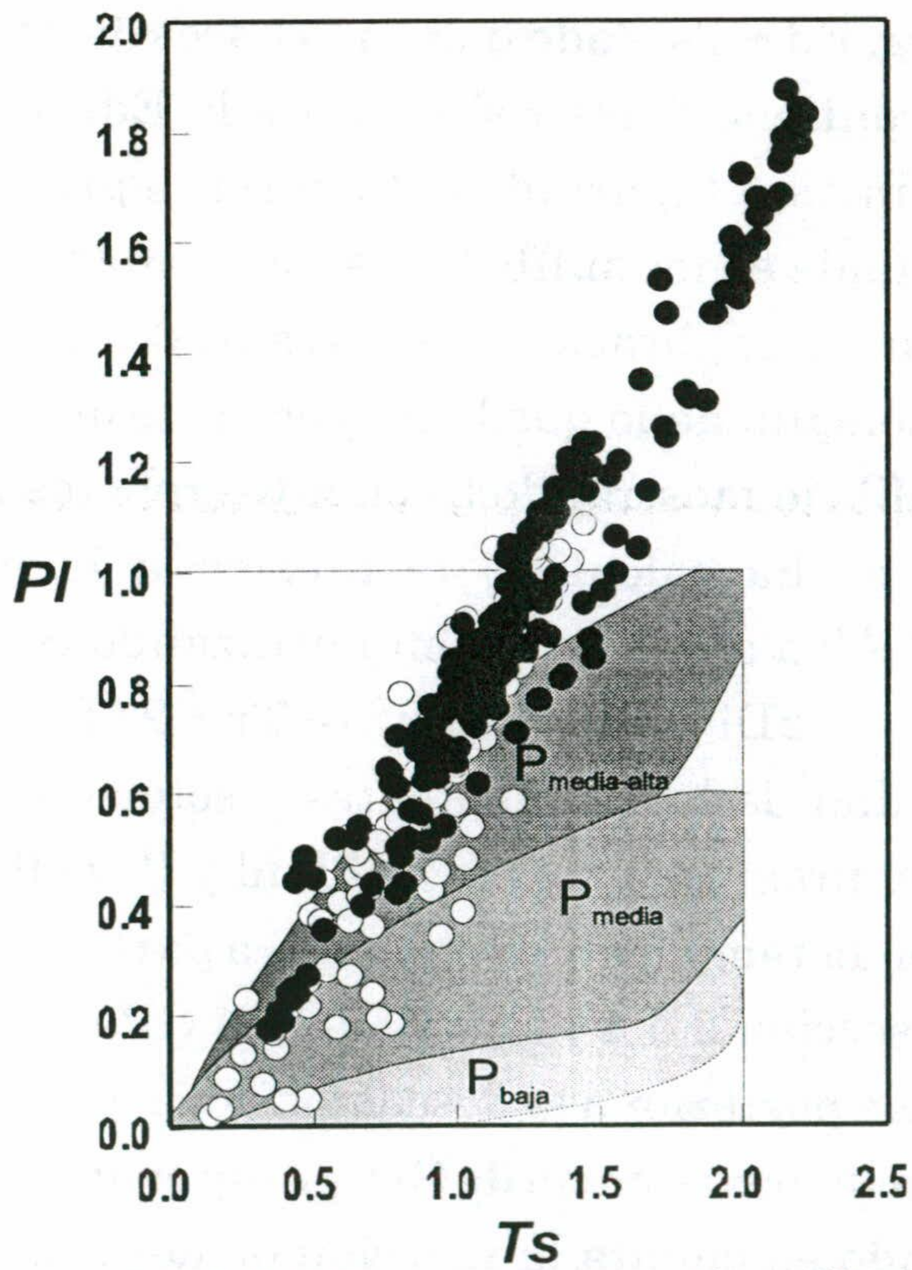


***Figura** 2.5.2.B. Diagrama de Laird (1977) para una estimación cualitativa de la presión a partir de datos composicionales de anfíboles. El diagrama de Laird (1977) no abarca el rango de variación de los vectores representados en los anfíboles de estas rocas y por ello el diagrama se ha extendido. Pl es considerado en este diagrma como $NaSiCa_{-1}Al^{IV}_{-1}$. Los anfíboles estudiados caen dentro y por encima del campo de alta presión estimado por Laird.*

caen fuera del campo definido como de presión intermedia-alta por Laird (1977). Teniendo en cuenta la pendiente creciente de los campos conforme aumenta la presión se puede deducir que los anfíboles estudiados, al menos las composiciones más tempranas, son de alta presión, superior a la estimada por Laird (1977) y por ello por encima de 1 GPa.

Barómetros basados en el contenido en Al_{tot} en anfíboles.

En la bibliografía se encuentran varios trabajos que han realizado calibraciones empíricas y experimentales de la presión de cristalización de los anfíboles en función de su contenido en Al total. Estas son las ecuaciones propuestas por diferentes autores para estimar la presión de los anfíboles:

Hammarstrom y Zen (1986)	P=5.03Altot-3.92kb
Hollister *et al.* (1987)	P=5.64Altot-4.76kb
Johnson y Rutherford (1988)	P=4.28Altot-3.54kb
Blundy y Holland (1990)	P=5.03Altot-3.53kb (700°C)

Las tres primeras ecuaciones fueron obtenidas para rocas ígneas con composiciones calcoalcalinas. La última es una ecuación alternativa propuesta por Blundy y Holland (1990) y aplicable segun estos autores a rocas metamórficas (no obstante es una ecuación dependiente de la temperatura). Cuando se aplican estas ecuaciones a los análisis de anfíboles se obtienen variaciones erráticas o valores negativos. Estos resultados son esperables partiendo de la base de que estas ecuaciones fueron calculadas para anfíboles que cristalizaban en condiciones de descenso de presión isotérmicos para temperaturas del sólidus en fundidos ácidos.

La relación entre el Al^{IV} y el Al_{tot} deducida por Hammarstrom y Zen (1986) produce asimismo sobrestimaciones del Al^{IV}.

Geobarómetro de Brown (1977)

Este geobarómetro tentativo ha sido empleado en numerosos trabajos. Su aplicación da paragénesis de grado bajo a medio depende de: a) que contengan

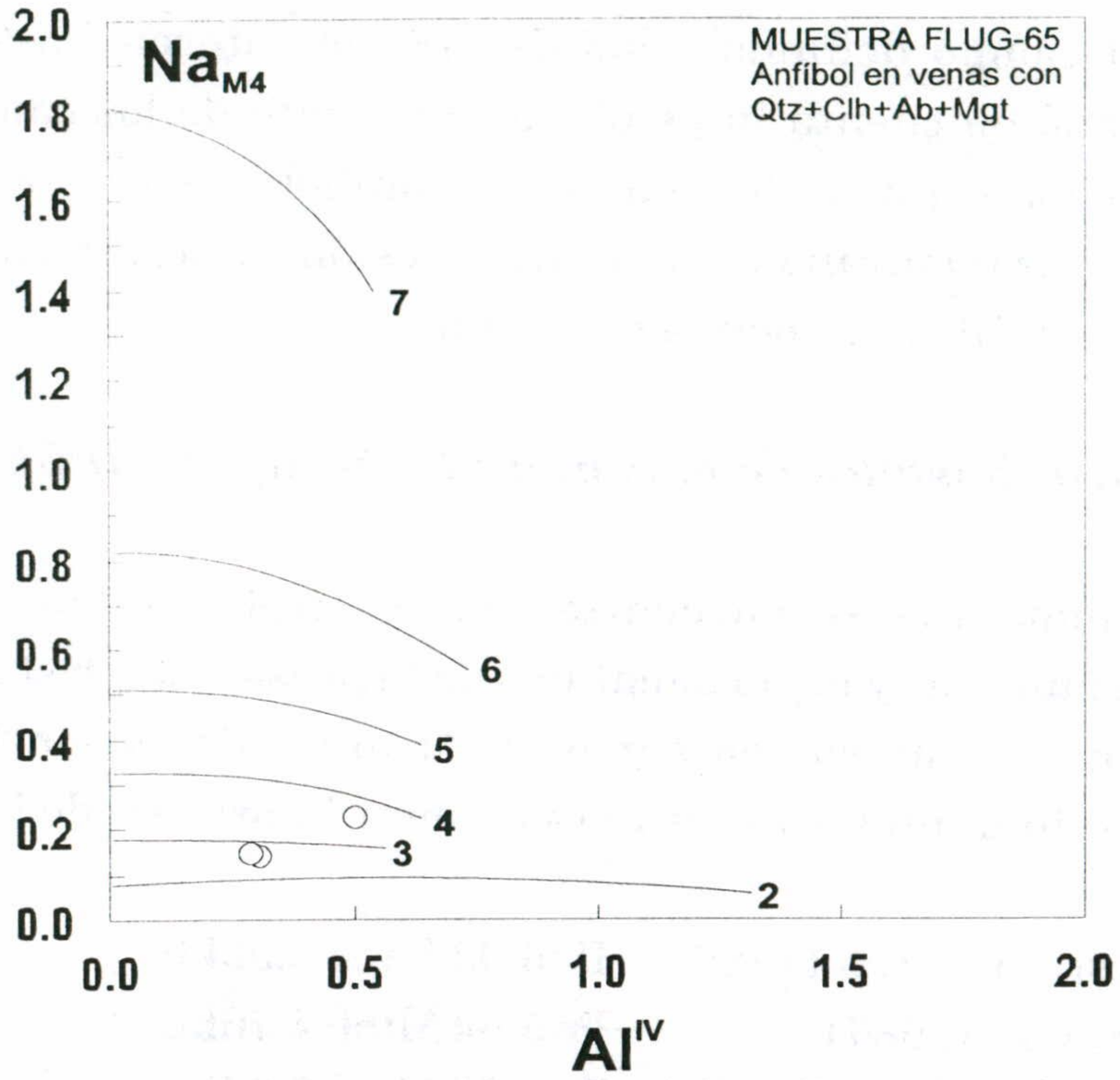


***Figura* 2.5.2.C.** *Diagrama de Brown (1977) para la estimación de la presión. Se han representado las composiciones de los anfíboles tardios relacionados con la asociación limitante, pobres en Al.*

la asociación limitante (Anfíbol cálcico+oxido de Fe+Ab+Chl+H_2O = crosita+Ep (Mus, Qtz)) y b) que este barómetro fue propuesto para rocas en un rango de presiones inferior a 0·7 GPa. Para las rocas de este estudio sólo podría producir estimaciones cualitativas de presión en los anfíboles tardíos en las rocas donde la paragénesis limitante está presente. En estos las presiones obtenidas están en el rango 0·2-0·3 GPa (figura 2.5.2.C.).

Relación entre Al^{IV} y Ti (Colombi, 1989*)*

Colombi calculó la dependencia entre el contenido en Ti y Al^{IV} en anfíboles a partir de datos experimentales. Observó que la dependencia entre Ti y Al^{IV} presentaba tendencia lineales en función de la temperatura y la presión de cristalización. Los anfíboles estudiados presentan una buena correlación entre Ti y Al^{IV} de modo que aplicando el gráfico diseñado por Colombi se puede deducir que la temperatura de cristalización es igual o inferior a 600°C y la presión ha de ser superior a 0·7 GPa. No obstante, no se puede contrastar

correctamente puesto que las relaciones presentadas por Colombi son para condiciones de presión inferiores a 0·7 GPa y superiores a 600°C.

2.5.3. Trayectoria P-T.

La trayectoria P-T estimada para estas rocas se ha representado en la figura 2.5.3.A.

La trayectoria calculada supone un incremento de la temperatura con un ligero incremento de la presión en facies de eclogita. Durante las condiciones del pico de presión se registra un aumento de temperatura. A partir de las condiciones del pico metamórfico habría un descenso de la presión de cerca de 0·5 GPa sin un aumento significativo de la temperatura, condiciones donde las rocas se reequilibran con paragénesis de anfibolitas con granate. A partir de ese momento, la temperatura disminuye al tiempo que la presión y aparecen las paragénesis de esquistos verdes con desarrollo de clorita, actinolita, cuarzo y albita. Esta parte de evolución está poco desarrollada en las rocas estudiadas y presenta su mayor desarrollo en el área de la Caldera donde se encuentran intensas verificaciones de albita.

La trayectoria aquí presentada difiere ligeramente de la presentada para el Nevado-Filábride por Gómez- Pugnaire *et al.* (1994) al no considerar un incremento de temperatura posterior al clímax eclogítico. No obstante al no haberse estudiado en detalle las paragénesis en facies de anfibolitas no es posible concluir que no haya un calentamiento a baja presión.

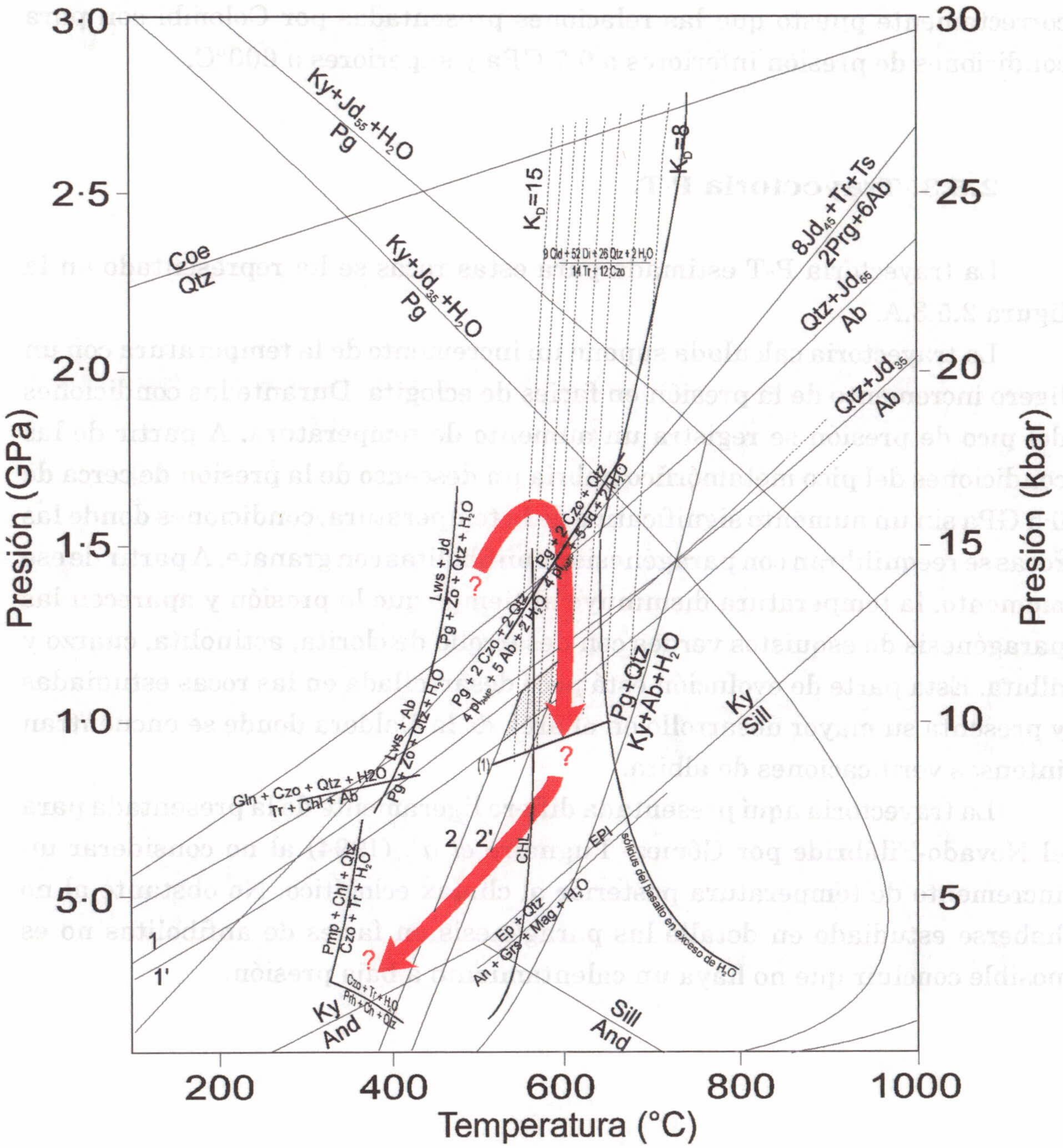


***Figura* 2.5.3.A.** *Trayectoria P-T obtenida a partir de las estimacione de temperatura y presión en las asociaciones estudiadas. Las líneas de Kd representan los valores obtenidos con la calibración de Ellis y Green (1979). Las reacciones 1 y 1' se refieren a la reacción 2Di+Gln+2Qtz ⇨ Tr + 2Ab calculadas con diferentes composiciones de anfíbol en simplectitas. 2 y 2' representan la rección Ed+4Qtz ⇨ Tr + Ab (termómetro A de Holland y Blundy, 1994). Los recuadros a y b muestran las condiciones de P y T obtenidas a partir de THERMOCALC en la muestra FLUG-38. Se han incluido las reacciones del diagrama de fases representado en la figura 2.4.8.C. tomado de Poli (1993). La trayectoria implica una descompresión con un ligero aumento de temperatura. La última parte de la trayectoria es tentetiva.*

3ª PARTE

ESTUDIO DE PIROXENOS. EVOLUCION CRISTALQUÍMICA Y MICROESTRUCTURAS ASOCIADAS.

3ª PARTE

ESTUDIO DE PIROXENOS.
EVOLUCIÓN CRISTALQUÍMICA Y
MICROESTRUCTURAS ASOCIADAS.

3.1. CRISTALQUÍMICA DE PIROXENOS.

3.1.1. INTRODUCCIÓN A LA CRISTALQUÍMICA DE LOS CLINOPIROXENOS.

3.1.1.1. Los piroxenos sódicos.

La onfacita es un piroxeno de alta presión (>8 kbar) y relativamente baja temperatura (300 - 700°C) que encontramos en rocas metamorficas en facies de esquistos azules y eclogitas. Composicionalmente se define como una solución sólida entre los terminos puros Jadeita ($NaAlSi_2O_6$; Jd), Egirina ($NaFe^{3+}Si_2O_6$; Ae) Diópsido ($CaMgSi_2O_6$; Di), Hedenbergita ($CaFe^{2+}Si_2O_6$; He), Ca-Tschermark ($CaAlAlSiO_6$; CaTs) y Ca-Eskola ($\square_{0.5}Ca_{0.5}AlSi_2O_6$; CaEs). Generalmente los componentes He + Di + CaTs + CaEs son agrupados como «Augita». Los sistema de nomenclatura empleados en piroxenos de alta presión más frecuentemente son los de Essene y Fyfe (1967) y Clark y Papike (1968) que difieren en algunos aspectos respecto a los nombres de componentes y proporciones entre terminos finales pero ambos consideran un sistema ternario augita, jadeita y egirina (figura 3.1.1.1.A). En la clasificación de Morimoto (Morimoto, 1988; Rock, 1990) para la IMA se incluye una clasificación diferente de los piroxenos sódicos considerando los términos Quad, Jd y Ae. Pese a ser la clasificación oficial de la IMA su diagrama de clasificación de este tipo de piroxenos no parece haber calado en la comunidad dado que la bibliografía posterior a 1988 que trata problemas relacionados con este tipo de piroxenos utilizan generalmente el diagrama propuesto por Essene y Fyfe (1967). Es por ello que en la presente memoria se empleará el diagrama de clasificación de Essene y Fyfe pero siguiendo la recomendación de la IMA de no seguir utilizando el nombre acmita y usar en su lugar egirina (Ae).

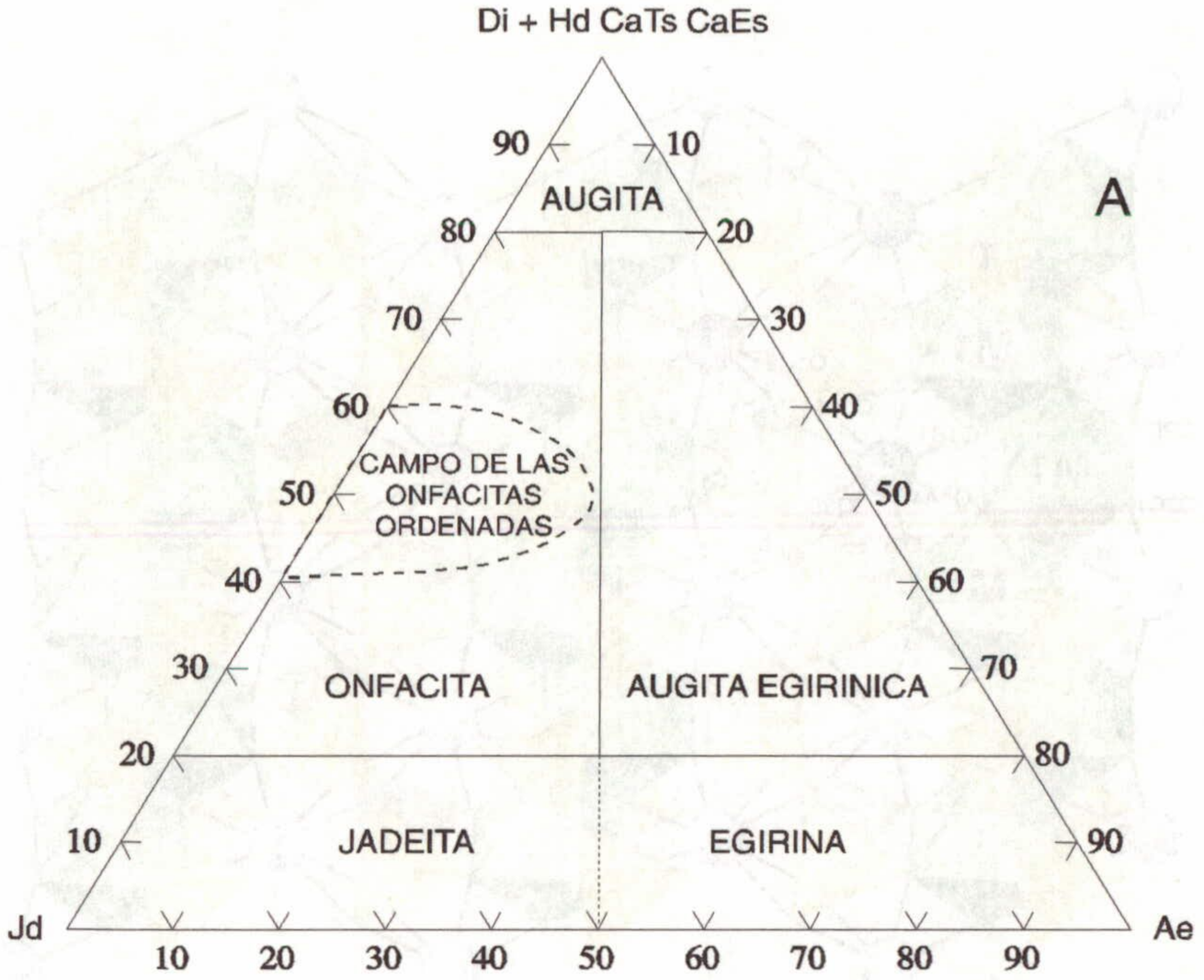
Los piroxenos de alta presión se caracterizan por la presencia de cantidades apreciables de aluminio en coordinación octaédrica (Al^{VI}). En un intervalo amplio de temperatura estos piroxenos están formados por la solución sólida entre Jd y Di con cantidades menores de Ae y Hd y cantidades generalmente insignificantes de Ti, Cr y Mn. Conforme aumenta la temperatura cobra importancia la cantidad de CaTs ya que contiene aluminio en coordinación

tetraédrica (Al^{IV}) además de Al^{VI}, que, al igual que en otros silicatos, está favorecido por la temperatura (Ej: la plagioclasas: la anortita es de mayor temperatura que la albita). En condiciones extremas de presión y temperatura pueden estar presentes pequeñas proporciones de CaEs (Gasparik y Lindsley, 1980). A presiones menores se descompone en CaTs y sílice (Smyth, 1980), por lo que se encuentra sólo en piroxenos cristalizados en condiones extremas (por ejemplo, inclusiones en kimberlitas (Smyth, 1980) o eclogitas de ultra alta presión (Bakun-Czubarow, 1993)).

Estructura de los piroxenos.

Los piroxenos son inosilicatos de cadena simple en la que los tetraedros comparten dos vértices. Cada tetraedro tiene dos oxígenos puente (O3 aquellos que sirven de unión entre dos tetraedros, enlace T-O-T, siendo T un catión tetraédrico) y dos oxígenos no puente. Con una proporción de oxígeno a silicio de 3:1, las cadenas de tetraedros tienen una carga formal de $[SiO3]_n^{2n-}$ y se extienden en la dirección del parámetro c. La periodicidad de la cadena es 2, es decir, el modelo de repetición incluye dos tetraedros. Los O2 forman la base del tetraedro con los O3. Los O1, situados en los ápices del tetraedro se denominan oxígenos apicales. La distancia entre dos oxígenos no puente cada dos tetraedros define el parámetro c de la celdilla unidad (aproximadamente 5.2 Å). Las cadenas de tetradros están apiladas enfrentadas base a base y determinan capas de cadenas alternantes paralelas a los planos (100) (figura 3.1.1.1.B) definiendo de este modo la repetición del eje b. El modo en que se disponen las cadenas en paralelo a su dirección y las diferencias entre las cadenas es lo que define los distintos grupos estructurales de piroxenos.

Además de los cationes tetraédricos, existen otras dos posiciones catiónicas. Los huecos M1 son aquellos que quedan entre los ápices de tetraedros opuestos. Los huecos M2 quedan entre las bases de tetraedros opuestos. La diferencia entre estos dos huecos es que M1 es más pequeño y casi un octaedro regular mientras que M2 son más grandes, más distorsionados y son un octaedro solamente cuando contienen un catión pequeño, mientras que tienen cordinación VIII (hexaédricos) cuando están ocupados por un catión grande. Los huecos M comparten aristas y forman cadenas paralelas a las de tetraedros (figura 3.1.1.1.B).



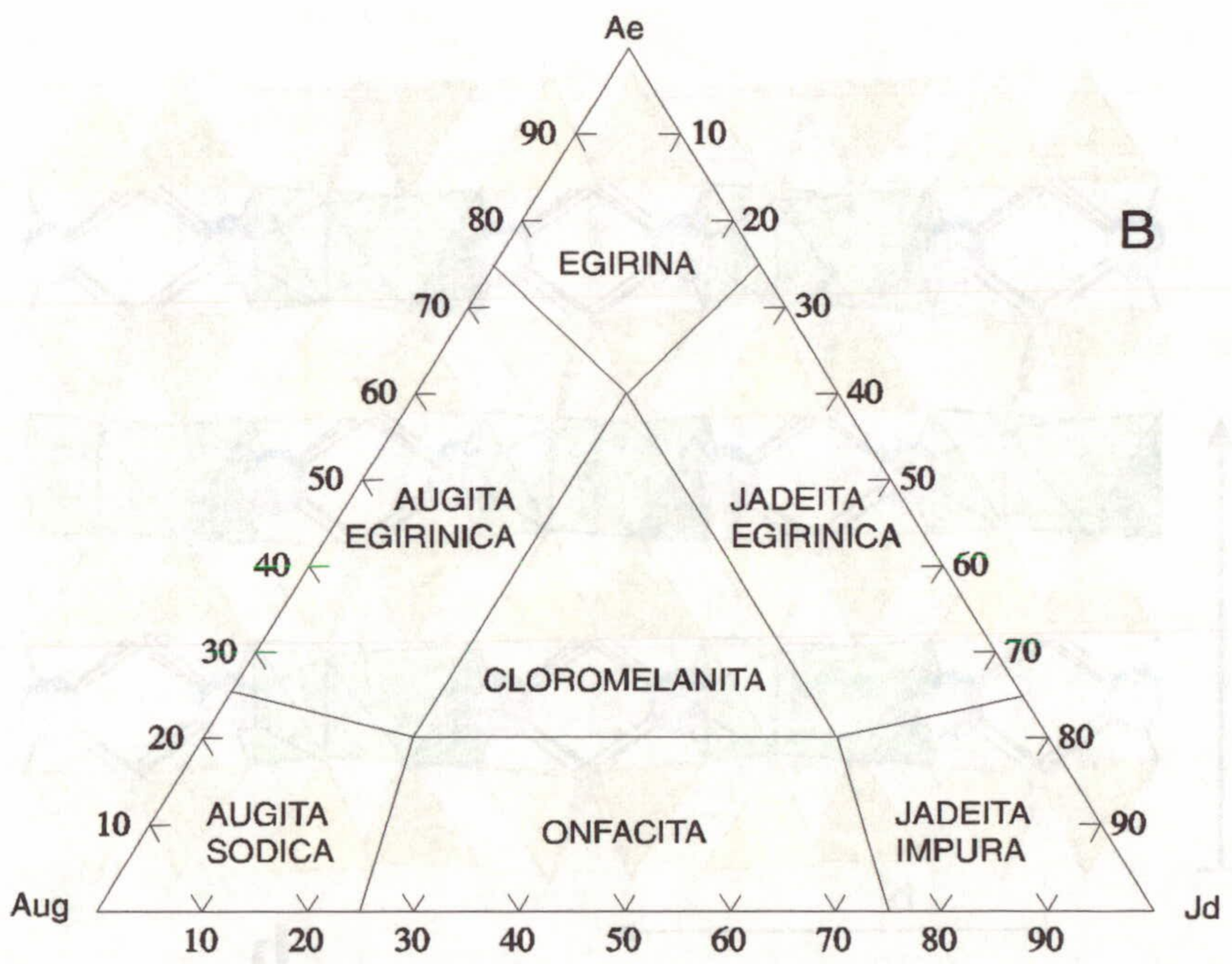


Figura 3.1.1.1.A. *Clasificación de: (A) Clark y Papike (1968) y (B) Essene y Fyfe (1967).*

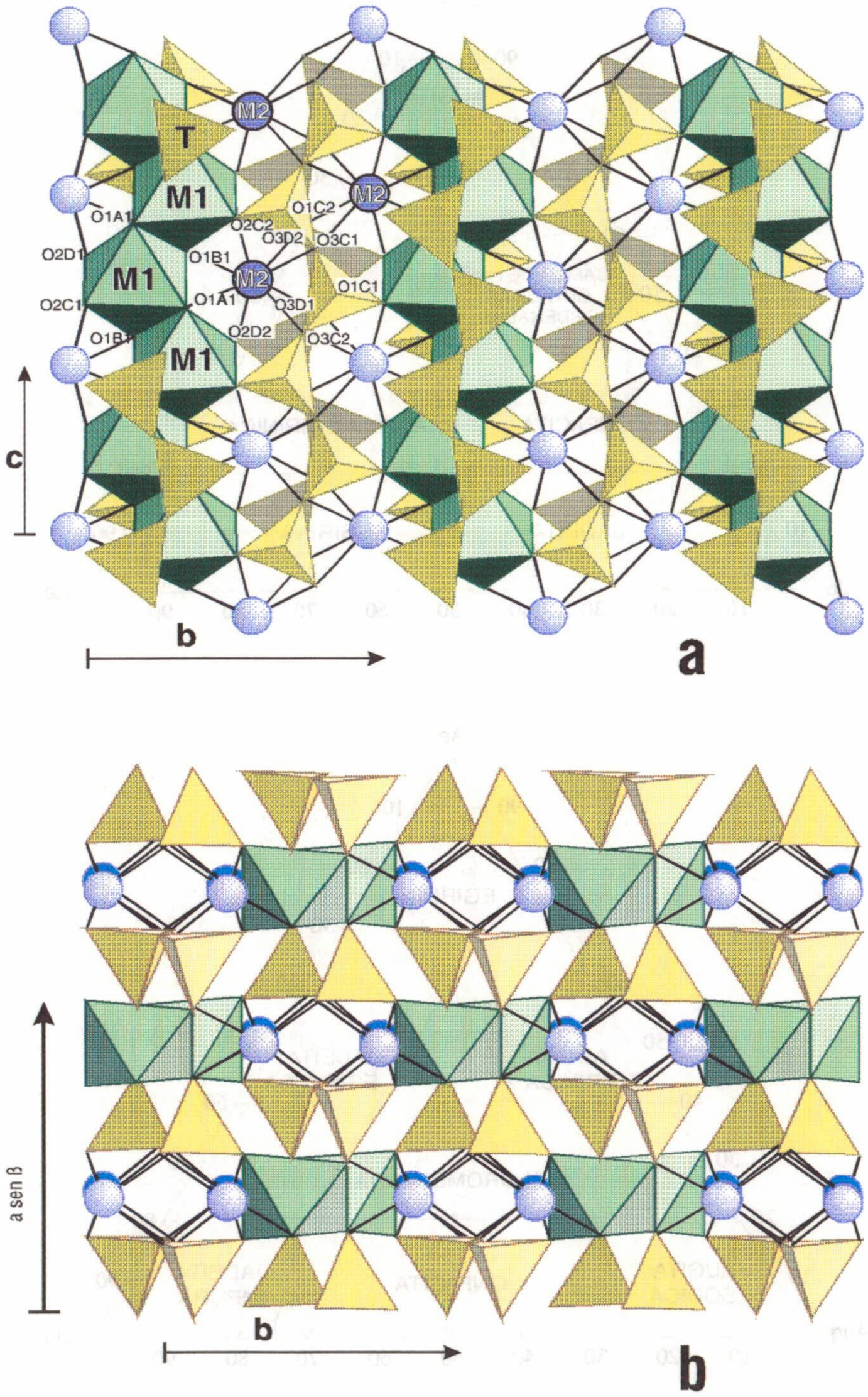


Figura 3.1.1.1.B. *Proyección de la estructura de un diópsido (A) desde a y (B) desde c. En (A) están indicados los nombres de los oxígenos y de las posiciones cationicas.*

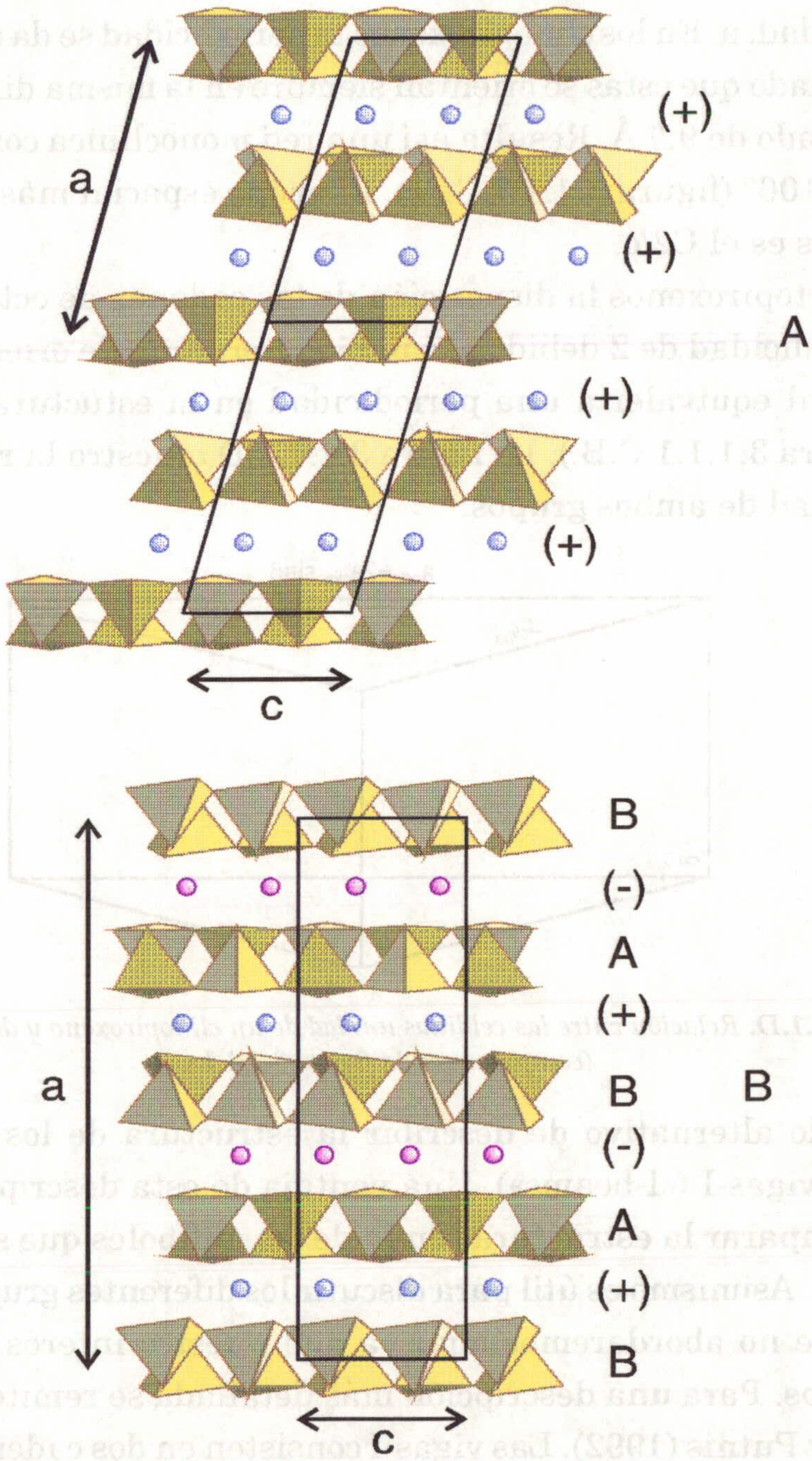


Figura 3.1.1.1.C. *Comparación entre la estructura de un clinopiroxeno y la de un ortopiroxeno. Ambas proyectadas desde b.*

El modo de apilamiento de las cadenas determina el tercer parámetro de la celdilla unidad, a. En los clinopiroxenos la periodicidad se da cada dos cadenas de octaédros dado que estas se orientan siempre en la misma dirección, y resulta un a aproximado de 9.7 Å. Resulta así una red monoclínica con un ángulo ß de alrededor de 106° (figura 3.1.1.1.C.A.). El grupo espacial más frecuente en los clinopiroxenos es el C2/c.

En los ortopiroxenos la disposición de las cadenas de octaedros M1 varia con una periodicidad de 2 debido al cambio alternante de orientación. Con ello a se duplica al equivaler a una periodicidad en la estuctura de cada cuatro cadenas (figura 3.1.1.1.C.B.). La figura 3.1.1.1.D muestra la relación entre las celdillas unidad de ambos grupos.

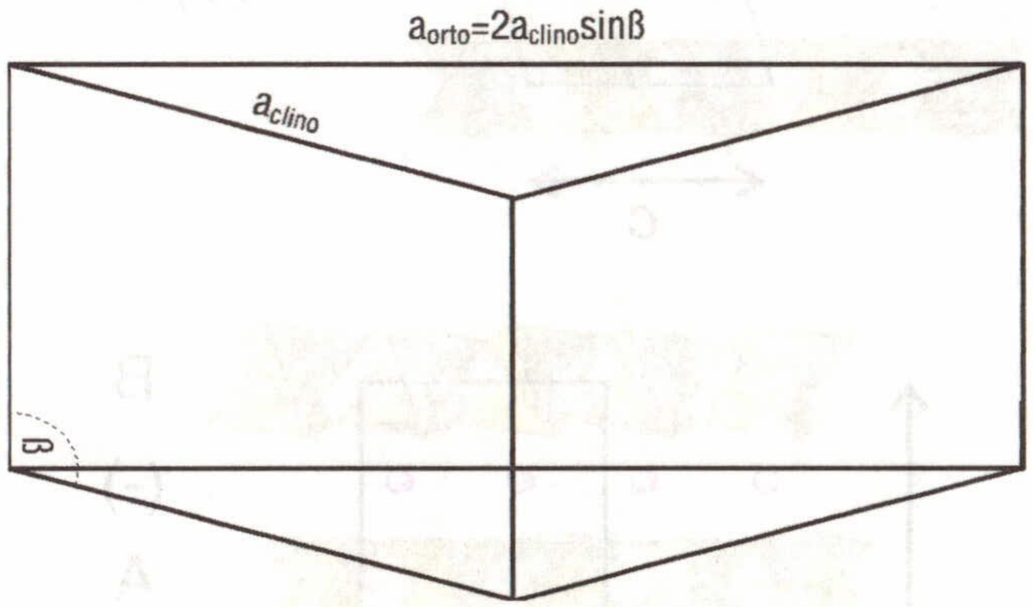


Figura 3.1.1.1.D. *Relación entre las celdillas unidad de un clinopìroxeno y de un ortopiroxeno (comparar con la figura 3.1.1.1.C.)*

Un modo alternativo de describir la estructura de los piroxenos es en términos de vigas-I («I-beams»). Una ventaja de esta descripción es que hace más fácil comparar la estructura con la de los anfíboles que se describirán en la sección 4.1. Asimismo es útil para discutir los diferentes grupos de piroxenos, discusión que no abordaremos aquí ya que nuestro interés se centra en los clinopiroxenos. Para una descripción más detallada se remite al lector a Deer *et al.* (1978) y Putnis (1992). Las vigas-I consisten en dos cadenas de tetraedros enfrentadas unidas por huecos M1 (figura 3.1.1.1.E). Se define así una unidad modular que se extiende infinitamente en la dirección de c. Las vigas-I se definen como + o - en función de la orientación de los octaedros entre los ápices de los tetraedros. En los clinopiroxenos todas las vigas-I son +, es decir, todos los octaedros están orientados del mismo modo.

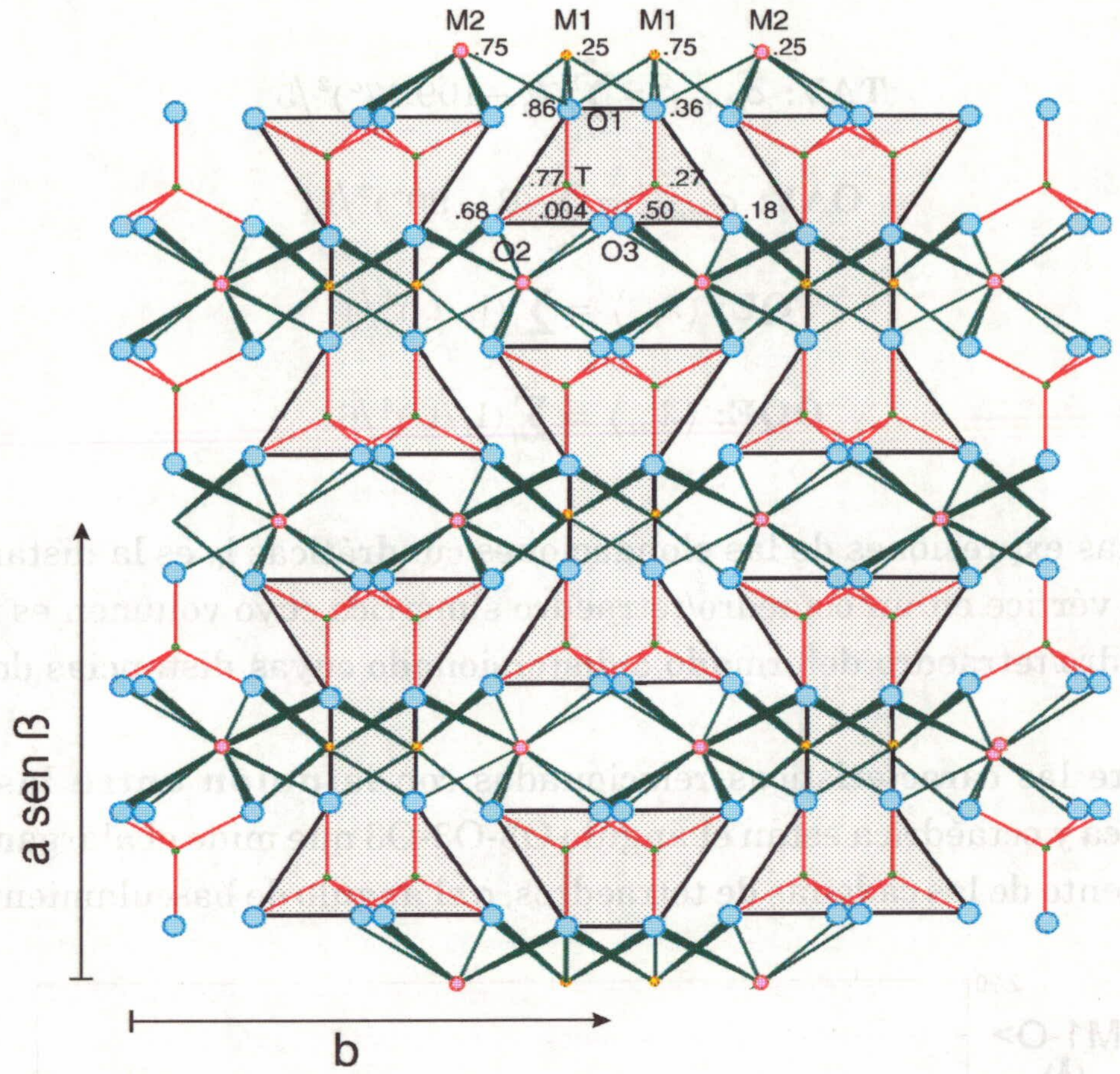


Figura 3.1.1.1.E. *La estructura de un clinopiroxeno C2/c proyectada desde el eje c. Tomado de Cameron y Papike (1981). Se han sombreado las unidades en viga-I («I-beams»).*

En términos de la química de los piroxenos, los tres sitios catiónicos pueden incorporar diferentes cationes modificandose la estructura en función de las diferentes propiedades de los cationes en cada sitio. Las caracteristicas estructurales que varían son de dos tipos: las que se refieren a la geometría del **poliedro de coordinación**; y aquellas relacionadas con las diferentes **conexiones entre las capas** tetraédrica y octaédrica.

Las relacionadas con el **poliedro** son las distancias y ángulos de enlace entre catión y oxígenos. Una forma de expresar la deformación del poliedro es mediante el uso de la elongación cuadrátrica tetraédrica y octaédrica (TQE y OQE, respectivamente) que miden las diferencias entre un poliedro real y su correspondiente ideal con el mismo volumen, y la varianza angular tetraédrica y octaédrica (TAV y OAV, respectivamente) que están relacionadas con los ángulos de enlace (Robinson *et al.*, 1971).

$$\textbf{TAV: } \sigma_{\theta(\text{tet})}{}^2 = \sum_{i=1}^{6} (\theta_i - 109.47°)^2 / 5$$

$$\textbf{OAV: } \sigma_{\theta(\text{oct})}{}^2 = \sum_{i=1}^{12} (\theta_i - 90°)^2 / 11$$

$$\textbf{TQE: } \langle \lambda_{\text{tet}} \rangle = \sum_{i=1}^{4} (l_i / l_o)^2 / 4$$

$$\textbf{OQE: } \langle \lambda_{\text{oct}} \rangle = \sum_{i=1}^{6} (l_i / l_o)^2 / 6$$

En las expresiones de las elongaciones cuadráticas l_o es la distancia del centro al vértice en un octaedro/tetraedro simétrico cuyo volumen es igual al del octaedro/tetraedro deformado o distorsionado cuyas distancias de enlace son l_i.

Entre las caracteristicas relacionadas con la unión entre las capas tetraédrica y octaédrica están el ángulo O3-O3-O3 que mide el alargamiento o acortamiento de las cadenas de tetraedros, o el ángulo de basculamiento fuera

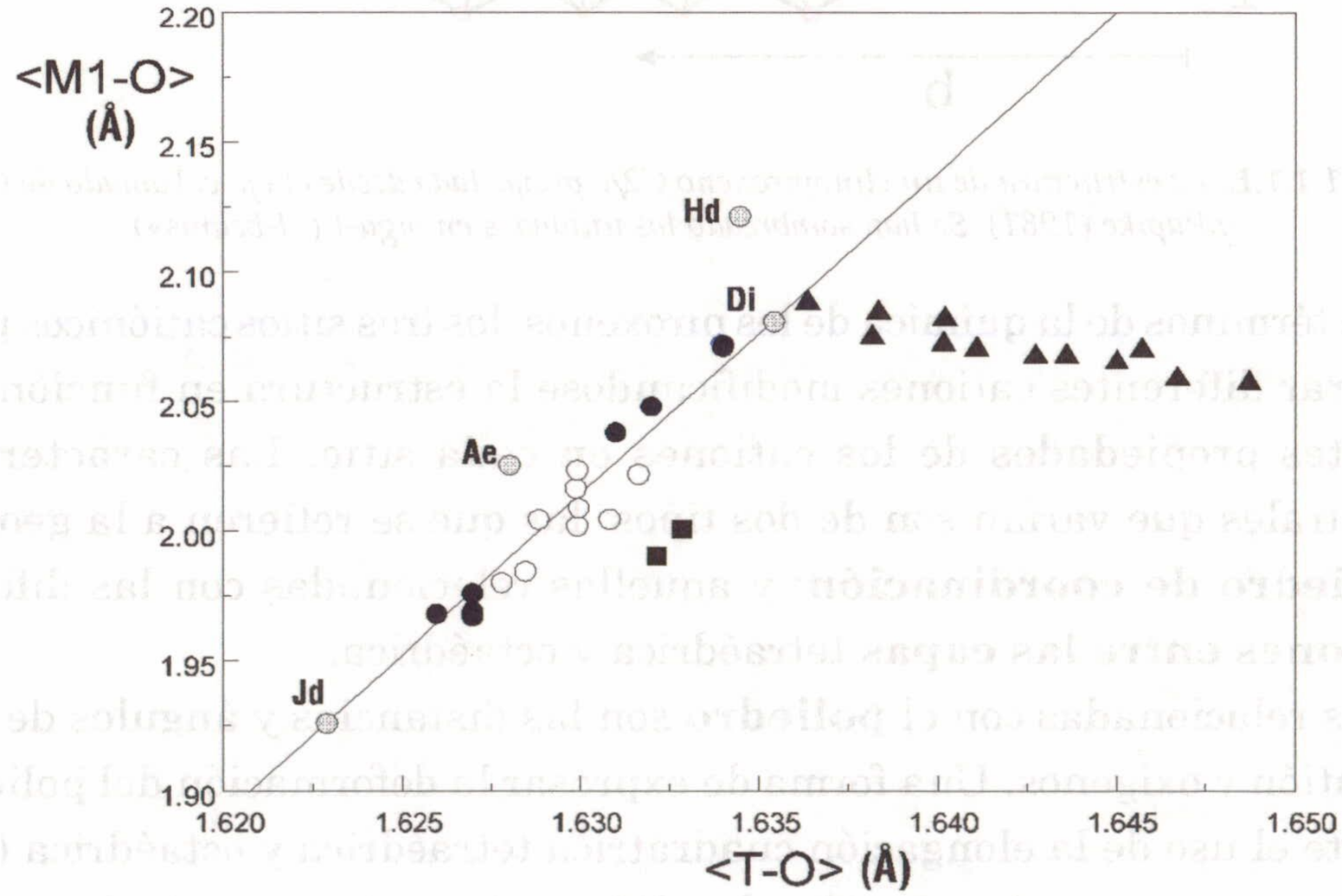


Figura 3.1.1.1.F. *Distancias de enlace medias octaédricas, <M1-O>, frente a distancias de enlace medias tetraédricas <T-O>. Circulos vacios, piroxenos P2/n. Circulos rellenos, piroxenos C2/c. Triángulos, piroxenos magmáticos y fassaitas (a mayores contenidos en Al^{IV} mayor <T-O>). Cuadrados, dos piroxenos C2/c de un nódulo de grospidita. Tomado de Rossi (1989)*

del plano de las caras basales de los tetraedros (TILT, Cameron *et al.*, 1973) que está relacionado con la rotación de las bases de los tetraedros respecto al eje de la cadena, y de este modo determina el modo en que las capas tetraédrica y octaédrica se unen. El TILT se mide como el ángulo diedro que forma la base del tetraedro con el plano ***bc*** que contiene a los oxígenos O3, conforme el oxígeno O2 se aleja de dicho plano.

Las caracteristicas de los cationes que influyen en la estructura son su tamaño, la carga eléctrica, la electronegatividad (McDonald y Cruickshank, 1967) y la posibilidad de compartir con el oxígeno un enlace parcialmente covalente.

Respecto a la cristalquímica de los clinopiroxenos C2/c, los cationes mayoritarios que ocupan los diferentes sitios son: Si y Al en los tetraedros (huecos T); Mg, Fe2+, Fe3+, y Al en el octaedro M1; Ca, Na con cantidades menores de Fe, Mg y vacancia en el poliedro de coordinación ocho M2.

La distancia media T-O aumenta con la incorporación de Al al ser este más grande que el silicio (ver Tabla 3.1.1.1.I) y por ello es útil para determinar su cantidad en estas posiciones. No obstante esta distancia también varia en relación con la media de las distancias M1-O, <M1-O>, de modo que sólo es posible aplicar ecuaciones que relacionen Al y T-O en el caso de que el Ca sea el único catión en M2 (Rossi *et al.*, 1983b). Aún así, la correlación entre <T-O> y <M1-O> puede indicar la presencia de pequeñas cantidades de AlIV ya que cuando este está presente se producen desviaciones de la recta de regresión que relaciona <T-O> y <M-O> (figura 3.1.1.1.F).

En la capa octaédrica los cambios más evidentes son aquellos que afectan a la longitud de los enlaces M1-O: la distancia media <M1-O> aumenta desde 1.929 Å para el catión más pequeño (AlVI) hasta 2.130 Å para el más grande (Fe2+). Sin embargo, el acortamiento de la distancia <M1-O> produce el alargamiento de las distancias T-O no puente (T-O1 y T-O2) aunque globalmente <T-O> disminuya. La presencia de cationes trivalentes en M1 en la Ae y la Jd contribuye con más cargas positivas a los oxígenos O1 y O2 de modo que las distancias T-O1 y T-O2 se alargan y se asimilan a T-O3 produciendo huecos T más regulares. Así, los TQE y TAV disminuyen en Jd y Ae (Tabla 3.1.1.1.I). Por el contrario, en los octaedros los cationes divalentes más grandes permiten un poliedro menos distorsionado que los trivalentes más pequeños,

y de este modo OQE es menor en el Di y la Hd.

Respecto a los cationes en los huecos de coordinación ocho, Ca y Na, estos tienen menor influencia sobre la estructura al estar menos cargados y al ser también el hueco más grande e irregular. Prácticamente sólo balancean las cargas de los otros huecos.

Tabla 3.1.1.1.I. *Datos tomados de Clark et al., 1973, y Cameron y Papike, 1981.*

	Di	Hd	Ae	Jd	CaTs
T-O1	1.602	1.601	1.629	1.637	1.693
T-O2	1.585	1.585	1.598	1.594	1.665
T-O3A1	1.664	1.666	1.637	1.629	1.683
T-O3A2	1.687	1.686	1.646	1.639	1.701
<T-O>	1.635	1.635	1.628	1.625	1.686
TAV	28.4	25.0	13.8	22.9	35.2
TQE	1.0067	1.0059	1.0037	1.0055	1.0089
TILT (°)	2.5	3.0	1.5	1.7	2.4
T-O3-TA2	135.9	136.0	139.4	139.1	134.9
O3A2-O3-A1-O3	166.4	164.5	174.0	174.6	165.9
M1-O1A1,B1	2.115	2.163	2.109	1.995	2.021
M1-O1A2,B2	2.065	2.140	2.029	1.940	1.947
M1-O2C1,D1	2.050	2.087	1.936	1.852	1.872
<M1-O>	2.077	2.130	2.025	1.929	1.947
Volumen (Å3)	11.848	12.808	10.869	9.373	9.640
OQE	1.0053	1.0045	1.0135	1.0156	1.0144
M2-O1A1,B1	2.360	2.355	2.398	2.356	
M2-O2C2,D2	2.353	2.341	2.415	2.412	
M2-O3C1,D1(s)	2.561	2.627	2.430	2.366	
M2-O3C2,D2(l)	2.717	2.720	2.831	2.740	
<M2-O>	2.498	2.511	2.518	2.469	

La cadena tetraédrica se alarga en términos del ángulo entre oxígenos puente, O3A2-O3A1-O3A2, desde 165° en el Di y la Hd hasta 174° en la Jd y la Ae. El aumento del ángulo se debe aparentemente al acortamiento de la distancia de enlace T-O3 en los clinopiroxenos con cationes trivalentes. La entrada de cationes trivalentes en la banda octaédrica produce un acortamiento según *c* que ha de compensarse en la cadena tetraédrica para que se resuelva el ensamblado entre cadenas y bandas octaédricas (examinar figura 3.1.1.1.B.a.). Al acortarse T-O3 y asimilarse a T-O1 y T-O2, se modifica el ángulo entre los tetraedros para poder conectar con la capa octaédrica. Por otro lado, la distorsión del tetraedro en el Di y la Hd, con un T-O3 más grande, fuerza a la cadena a balancearse para mantenerse en contacto con la capa octaédrica y por ello el ángulo de TILT es mayor en el Di y la Hd que en la Jd y la Ae.

Los piroxenos más frecuentes en las eclogitas tienen una composición intermedia y es por ello que nos centramos sobre la cristalquímica de las soluciones sólidas en lugar de la de los términos extremos.

Consideramos primero los cationes que en estos clinopiroxenos se intercambian en el hueco M1: Fe^{2+}, Mg, Fe^{3+} y Al. La presencia de Fe^{2+} y Fe3+ en onfacitas ha sido bien documentada por medio de análisis de Mösbauer (Dollase y Gustafson, 1982), concluyendo que ambos sólo están presentes en los sitios octaédricos.

En el caso de sustituciones **isovalentes**, tanto Fe^{2+} como Mg se intercambian completamente. Para los trivalentes, de menor tamaño, el comportamiento podría ser similar aunque algunos autores sugieren una solución limitada entre la Jd y la Ae (Kienast et al., 1982). De hecho, Al y Fe^{3+} tienen radios iónicos diferentes (0.50 frente a 0.65 Å).

La substitución de un divalente por un trivalente en M1 lleva implícito la substitución de Ca por Na en M2 dándose de este modo una substitución **heterovalente**. En las eclogitas, las sustituciones hetero-valentes de interés son dos: Mg o Fe^{2+} por Fe^{3+}, y Mg o Fe^{2+} por Al, y ambas llevan implicitas la sustitución acoplada de Ca por Na en M2.

El Fe^{3+} y el Mg tienen un radio iónico casi idéntico (0.63 y 0.65 Å, respectivamente), y dado que lo mismo ocurre entre Ca y Na (0.99 y 0.95 Å, respectivamente), entre el Di y la Ae encontramos una solución sólida com-

pleta. No ocurre lo mismo entre Al y Mg o Fe2+. En este caso los rádios iónicos son lo suficientemente diferentes como para causar problemas de solubilidad (0.50 frente a 0.65 y 0.76 Å respectivamente). Entre ellos las relaciones son parecidas a las existentes en plagioclasas entre Na y K, es decir, son isomórficos pero sólo a altas temperaturas. Al disminuir la temperatura, en el caso de las plagiclasas, se producen exoluciones. En el caso de la solución entre Jd y (Hd o Di), completamente isomorfos a altas temperaturas, ocurre un tipo especial de desmezcla: el orden.

3.1.1.2. Procesos de orden desorden.

Consideremos la capa octaédrica de los piroxenos C2/c. Todos los huecos octaédricos M1 son equivalentes. En una solución sólida $Jd_{50}Di_{50}$ cristalizada

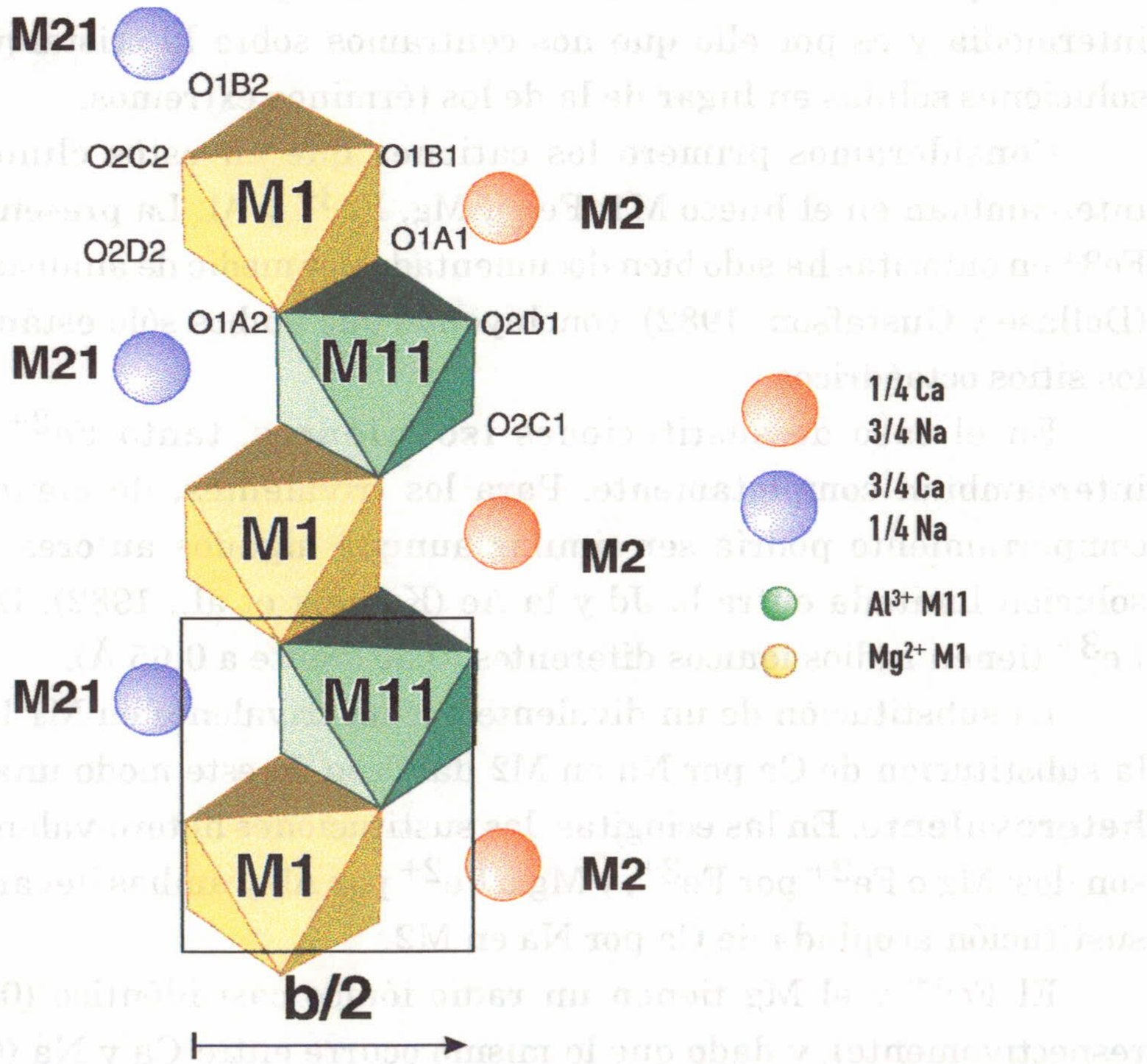


Figura 3.1.1.2.A. *Esquema de una cadena de octaedros en un piroxeno ordenado.*

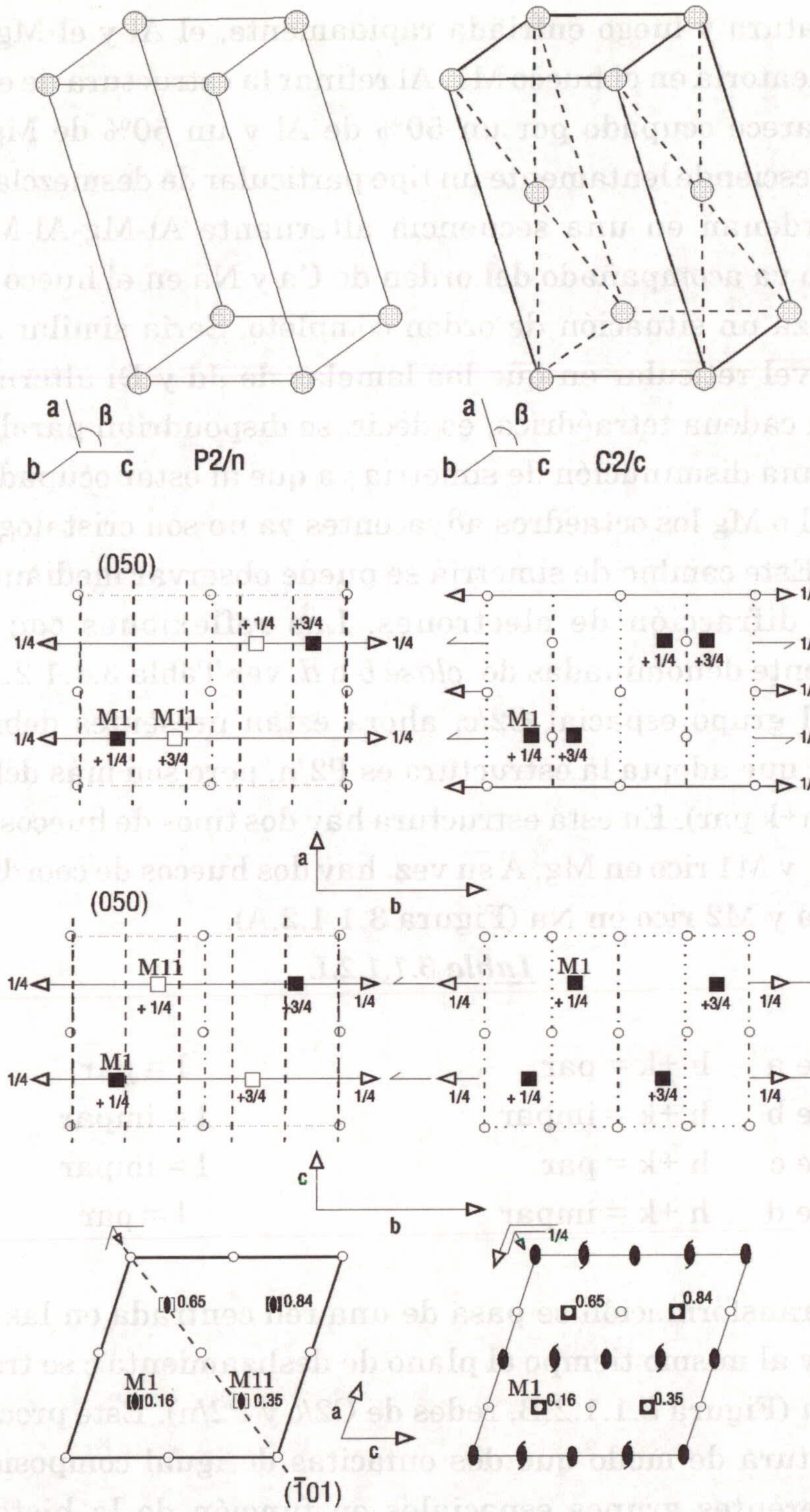


Figura 3.1.1.2.B. *Explicación gráfica del cambio de grupo espacial C2/c a P2/n motivada por el orden de cationes. Se han representado las celdillas (en la parte superior) y los grupos espaciales con sus respectivos elementos de simetría, y posiciones generales correspondientes a los huecos M1 y/o M11. Compárese la proyección* ***cb*** *con la figura 3.1.1.2.A (pagina anterior).*

a alta temperatura y luego enfriada rápidamente, el Al y el Mg tienen una distribución aleatoria en el hueco M1. Al refinar la estructura de este piroxeno este hueco aparece ocupado por un 50% de Al y un 50% de Mg. Pero si la temperatura desciende lentamente un tipo particular de desmezcla tiene lugar: Al y Mg se ordenan en una secuencia alternante Al-Mg-Al-Mg....(Figura 3.1.1.2.A). Ello va acompañado del orden de Ca y Na en el hueco M2. De este modo se alcanza un situación de orden completo. Sería similar a un tipo de exolución a nivel reticular en que las lamelas de Jd y Di alternan según la dirección de la cadena tetraédrica, es decir, se dispondrían paralelas a (010). Esto produce una disminución de simetría ya que al estar ocupados alternantemente por Al o Mg los octaedros adyacentes ya no son cristalográficamente equivalentes. Este cambio de simetría se puede observar mediante difracción de rayos-X o difracción de electrones. Las reflexiones con h+k impar (tradicionalmente denominadas de *clase b* o *d*, ver Tabla 3.1.1.2.I), que están ausentes en el grupo espacial C2/c, ahora están presentes debido a que el grupo espacial que adopta la estructura es P2/n, pero son más débiles que las de *clase a* o *c* (h+k par). En esta estructura hay dos tipos de huecos octaédricos: M11 rico en Al y M1 rico en Mg. A su vez, hay dos huecos de coordinación ocho M21 rico en Ca y M2 rico en Na (Figura 3.1.1.2.A).

Tabla 3.1.1.2.I.

clase a	h +k = par	l = par
clase b	h +k = impar	l = impar
clase c	h +k = par	l = impar
clase d	h +k = impar	l = par

En esta transformación se pasa de una red centrada en las caras a una red primitiva y al mismo tiempo el plano de deslizamiento c se transforma en uno diagonal *n* (Figura 3.1.1.2.B, redes de C2/c y P2/n). Este proceso depende de la temperatura de modo que dos onfacitas de igual composición pueden presentar diferentes grupos espaciales en función de la historia térmica posterior a la cristalización. Así, la información que nos proporciona un análisis químico (EMP) no nos indica nada acerca del orden. La difractometría de cristal único nos permite obtener la estructura media de un cristal de piroxeno y por

ello conocer su grupo espacial y como se distribuyen los cationes en la capa octaédrica. Sin embargo esta técnica no nos proporciona información sobre exsoluciones a pequeña escala, zonaciones químicas, dominios estructurales y defectos cristalinos. Para ello debemos apoyarnos en la microscopía electrónica. La combinación de las tres técnicas (microsonda electrónica, refinamiento mediante difracción de rayos-X y microscopía electrónica) nos va a permitir obtener una información completa sobre el fenómeno de orden desorden en onfacitas.

Para poder evaluar las variaciones estructurales entre piroxenos pertenecientes a ambos grupos espaciales se hace necesario tomar medias entre poliedros estructuralmente no equivalentes en los clinopiroxenos P2/n (M1 *vs* M11 y M2 *vs* M21). De este modo se pueden comparar con los poliedros correspondientes de los piroxenos C2/c.

Por lo que respecta a *la capa tetraédrica*, conviene recordar que la cantidad de Al^{IV} en las onfacitas es siempre muy pequeña no llegando a superar 0.07 átomos por fórmula unidad (Domeneghetti *et al.*, 1981). En el sistema Jd-Di, independientemente de que la estructura esté ordenada o no, los tetraedros son más regulares de lo que cabría esperar a partir de su composición (Rossi *et al.*, 1983b). En este sistema los clinopiroxenos presentan una correlación no lineal entre TAV y composición (Figura 3.1.1.2.C). El TAV de composiciones intermedias es menor del que predice una unión lineal entre Jd y Di, independientemente de que los piroxenos estén ordenados o no, quedando de manifiesto que no es posible deducir comportamientos a partir de las características estructurales de los términos extremos. Este comportamiento es similar en las ferro-onfacitas, es decir, en los sistemas Hd-Jd con pequeñas cantidades de Ae-Di (Lardeaux *et al.*, 1983) el valor medio de TAV de las Fe-onfacitas (19.3°) es menor que los valores de Hd y Jd (25.0° y 22.9° respectivamente). Sin embargo, en los sistemas Ae-Jd y Ae-Di, el TAV es función lineal de la composición, estos dos últimos sistemas presentan un comportamiento totalmente diferente del Jd-Di.

El valor del ángulo TILT es mayor en el Di que en la Jd y en las onfacitas C2/c la variación de este valor sigue un curva suave bastante aproximada a la linea que une ambos términos extremos (Rossi *et al.*, 1983b). En los piroxenos ordenados P2/n el valor del ángulo TILT es notablemente mayor (figura

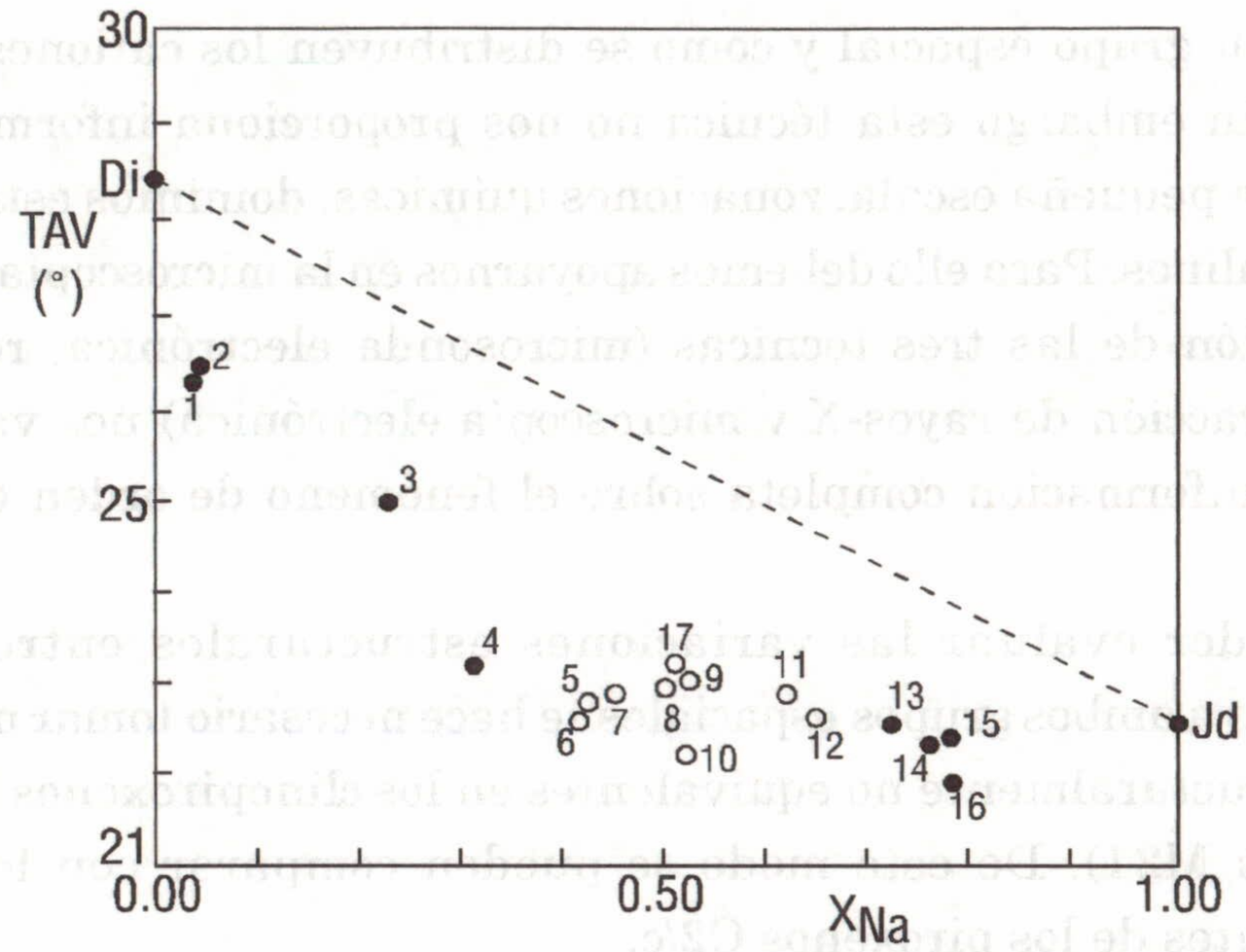


Figura 3.1.1.2.C. *Varianza del ángulo tetraédrico frente a la composición en el sistema Di-Jd (tomado de Rossi et al., 1983). Círculos vacios: onfacitas ordenadas P2/n; circulos rellenos onfacitas desordenadas C2/c.*

3.1.1.2.D) y presenta dos valores para una misma composición ya que uno de los tetraedros tiene un TILT mayor que el otro. El hecho de que para la mismas composiciones en piroxenos P2/n existan valores diferentes del ángulo TILT introduce el concepto de grado de orden que trataremos en el apartado siguiente.

Respecto a *la capa octaédrica*, al contrario que ocurre en los tetraedros, las características geométricas de los octaedros en un piroxeno desordenado son función lineal de la composición (figura 3.1.1.2.E). En un piroxeno ordenado con una composición Jd50-Di50, cabría esperar que el octaedro M1 con Mg tuviese las mismas dimensiones que en el Di, y el octaedro M11 con Al las de la Jd. Pero esto sólo se cumple en parte ya que las distancias medias <M1-O> y <M11-O> son identicas a las respectivas en Di y Jd, pero las distancias individuales son diferentes. El OQE, que mide la distorsión del octaedro, es mayor en la Jd que en el Di y en los cristales desordenados, mientras que las medias de OQE de los cristales ordenados presentan una buena correlación lineal con la composición. No obstante los valores individuales de OQE para M11 y M1 tienen un comportamiento diferente siendo el OQE del hueco del Al (M11) menor que el del Mg (M1) en una situación contraria a la Jd y el Di (figura 3.1.1.2.E). Esto, junto al comportamiento de los ángulos TILT, sugiere

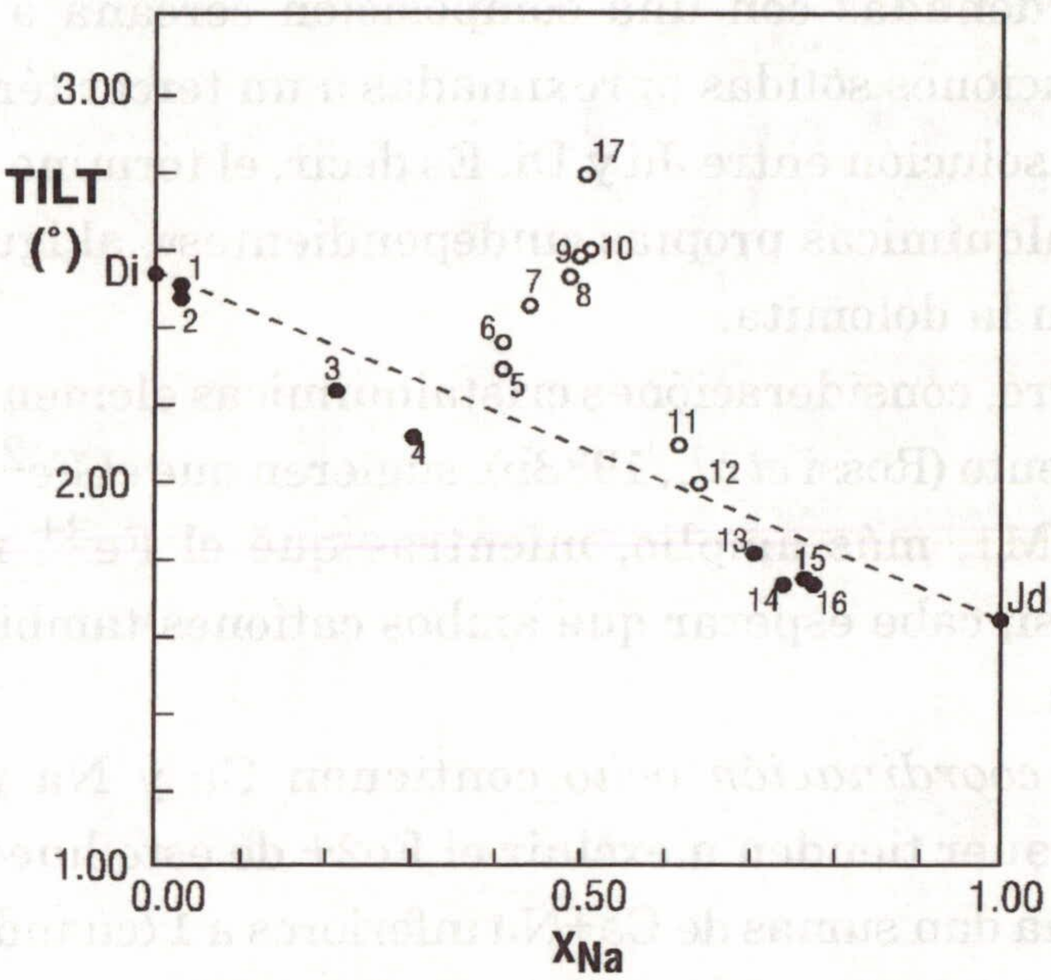


***Figura 3.1.1.2.D**. El ángulo de «balanceo fuera de plano» (TILT) de la cara basal del tetraedro frente a la composición. Tomado de Rossi, 1989. Símbolos como en la figura 3.1.1.2.C.*

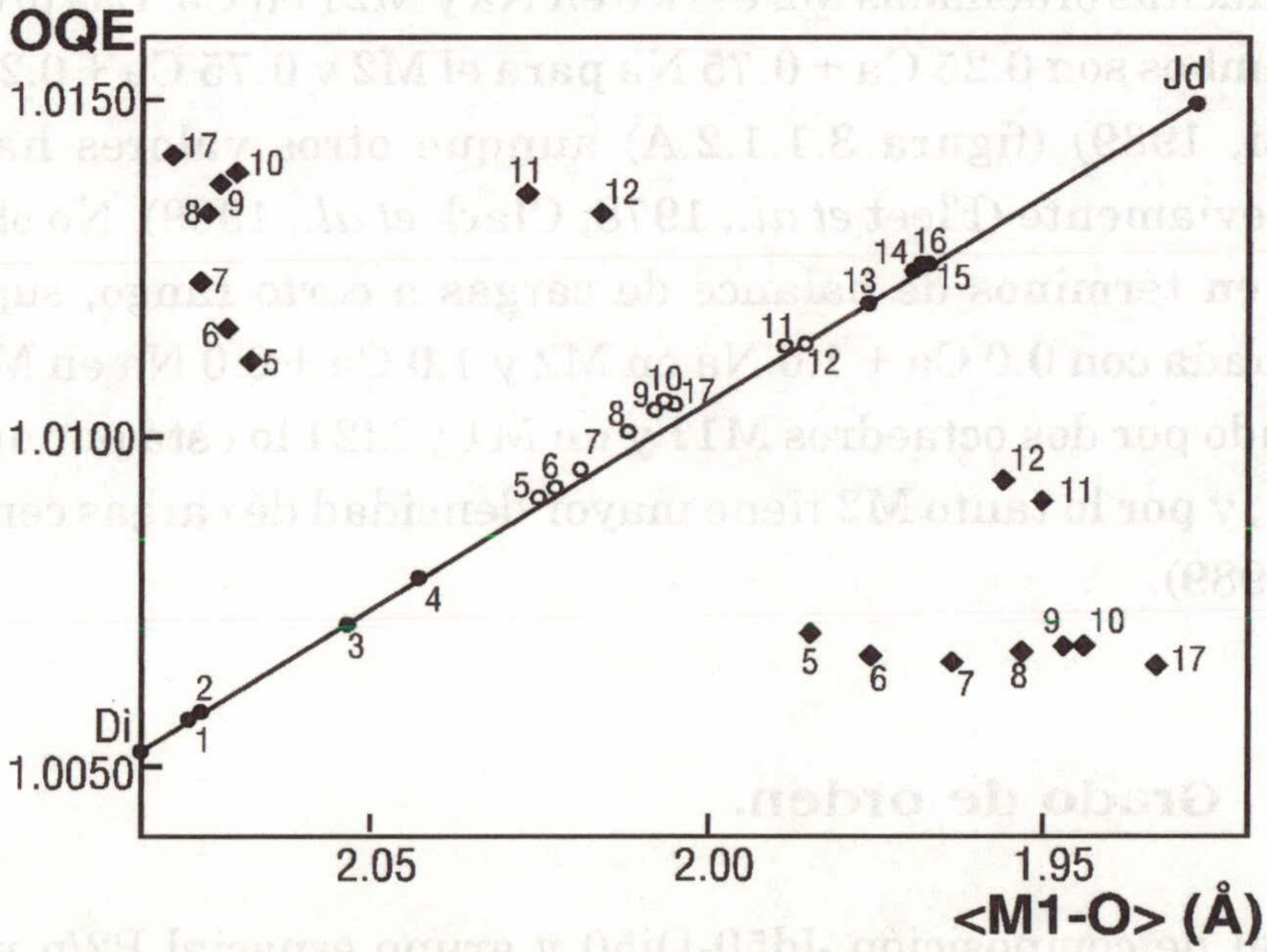


***Figura 3.1.1.2.E.** Elongación cuadrática octaédrica, OQE, frente a las distancias de enlace medias octaédricas (tomado de Rossi et al., 1983). Círculos como en la figura anterior. Los rombos por encima y por debajo de la línea Di-Jd representan los OQE de los octaedros M1 y M11 respectivamente. La muestra más ordenada, 17, casi comparte OQE con Jd mientras que su distancia de enlace media es la del Di en M1, y lo contrario en M11.*

que las onfacitas ordenadas con una composición cercana a Jd50-Di50 se comportan como soluciones sólidas aproximadas a un tercer término más que como una verdadera solución entre Jd y Di. Es decir, el término onfacita posee características cristalquímicas propias «independientes», al igual que sucede en los carbonatos con la dolomita.

Respecto al hierro, consideraciónes cristalquímicas elementales, así como los datos de refinamiento (Rossi *et al.*, 1983b), sugieren que el Fe^{2+}, más grande, preferiría el hueco M1, más amplio, mientras que el Fe^{3+} más reducido, preferiría el M11. Así, cabe esperar que ambos cationes también se ordenen en diferentes huecos.

Los *huecos de coordinación ocho* contienen Ca y Na y, aunque los resultados de Mössbauer tienden a excluir el Fe2+ de este hueco, los análisis de EMP con frecuencia dan sumas de Ca+Na inferiores a 1 (cuando se normaliza a 6 oxígenos) (Rossi *et al.*, 1983a). Además, las onfacitas desordenadas muestran con frecuencia un desdoblamiento parcial del hueco M2 en M2´ pudiendo acomodar este último Fe2+ y/o Mg (Rossi *et al.*, 1983b; Rossi *et al.*, 1987).

En las onfacitas ordenadas M2 es rico en Na y M21 en Ca. Las proporciones extremas de ambos son 0.25 Ca + 0.75 Na para el M2 y 0.75 Ca + 0.25 Na para el M21 (Rossi, 1989) (figura 3.1.1.2.A) aunque otros valores habían sido propuestos previamente (Fleet *et al.*, 1978; Clark *et al.*, 1969). No obstante no es aceptable, en términos de balance de cargas a corto rango, suponer una onfacita ordenada con 0.0 Ca + 1.0 Na en M2 y 1.0 Ca + 0.0 Na en M21 ya que M2 está rodeado por dos octaedros M11 y un M1 y M21 lo está por un octaedro M11 y dos M1, y por lo tanto M2 tiene mayor densidad de cargas cercanas que M21 (Rossi, 1989).

3.1.1.3. Grado de orden.

Un cristal de composición Jd50-Di50 y grupo espacial P2/n puede presentar diferentes situaciones de ocupación de los huecos octaédricos. Si uno de los huecos está completo con Al y el otro con Mg estaríamos en un caso de orden perfecto. Pero si uno de los huecos presenta una ocupación de 0.8 Al y 0.2 Mg y el otro 0.8 Mg y 0.2 Al el cristal aún estaría ordenado pero su grado

de orden será menor que en el caso anterior. Las diferentes distribuciones de Al y Mg en los huecos octaédricos afectan de modo diferente a las distancias de enlace en los poliedros y contribuyen de modo distinto a las reflexiones de *clase b*.

Son varios los parámetros que se pueden utilizar para medir el grado de orden:

- El cociente entre las intensidades de una reflexion de clase b y una de clase a. (Figura 3.1.1.3.A). Conforme más diferentes son M1 y M11, en función de la distribución de Al y Mg entre ellos, más intensidad cobran las intensidades de *clase b* o «prohibidas en el grupo espacial C2/c» . Esta no es una medida muy precisa dado que las intensidades pueden variar no sólo en función de la presencia de reflexiones de *clase b* sino también en función de problemas ligados a la técnica de difración tales como diferencias estadisticas de conteo y problemas de zonaciones en los cristales que tienden a ampliar la anchura de la reflexión y disminuir su intensidad máxima por lo que se deben emplear reflexiones integradas en lugar de los valores de intensidad máxima de la reflexión.

- Medidas de los parámetros geométricos de los octaedros (distancias de enlace medias o volúmenes de los poliedros) o de la ocupación de los huecos (distribución de Na entre M2 y M21).

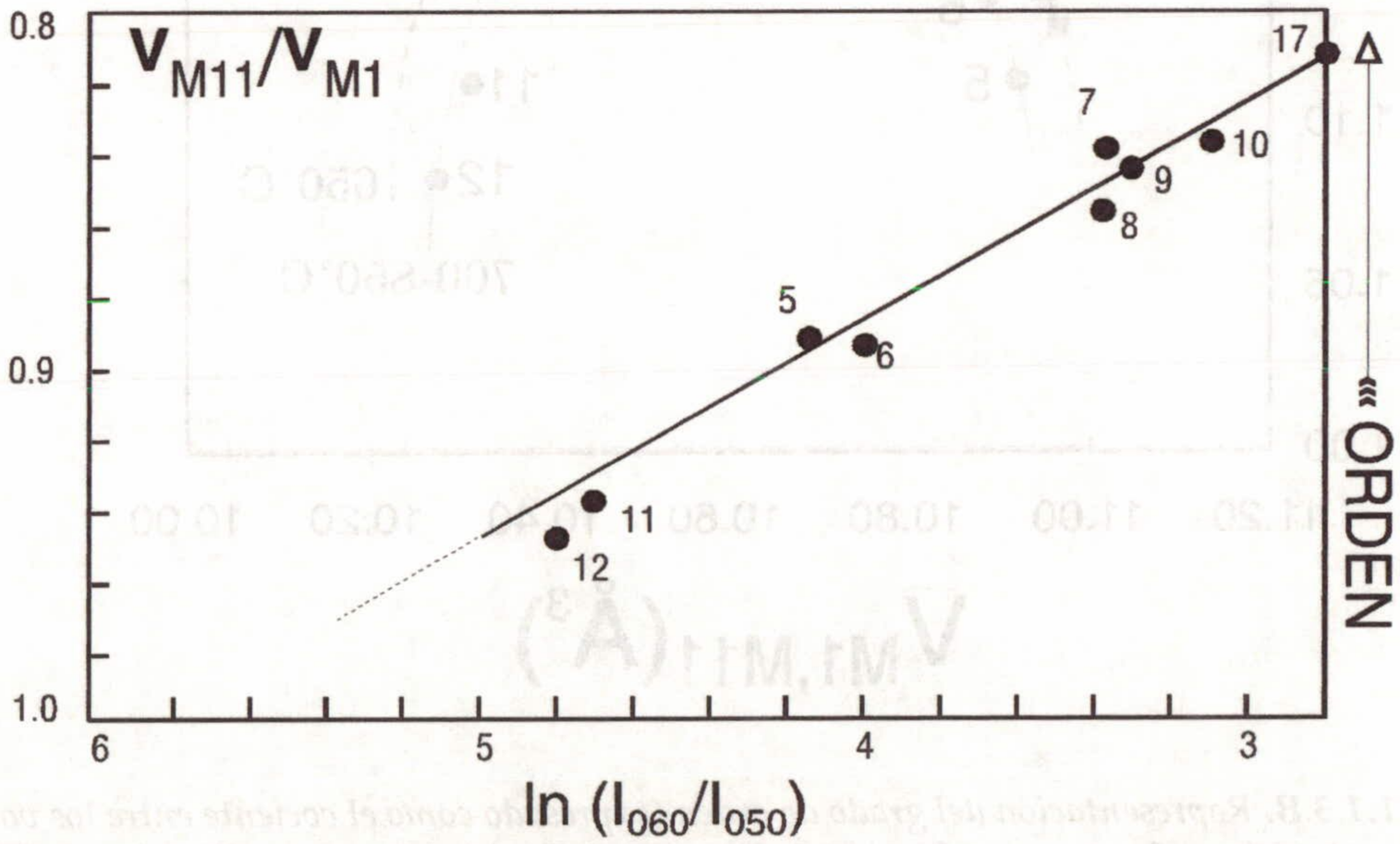


Figura 3.1.1.3.A. *El cociente entre los volúmenes de los octaedros versus el cociente de intensidades de una reflexión de clase a y una de clase b. Tomado de Rossi, 1989. Los números se refieren a los piroxenos P2/n representados en graficas anteriores.*

Siempre que comparemos uno de estos parámetros con la composición encontraremos una curva en forma de campana bien definida (Figura 3.1.1.3.B), es decir, el grado de orden mayor se encuentra en las composiciones intermedias y disminuye progresivamente hacia los términos extremos. Si representamos cristales de diferentes rocas, los datos se ajustan a diferentres campanas por lo que se deduce que para onfacitas con composiciones equivalentes, el grado de orden que muestren va a depender de las diferentes condiciones de presión y temperatura a las que se hayan equilibrado, asi como de la velocidad de enfriamiento de las rocas y de la historia posterior al climax eclogítico. Por ello el concepto de grado de orden sólo se aplica a cristales de la misma roca o de gupos de rocas cogenéticas.

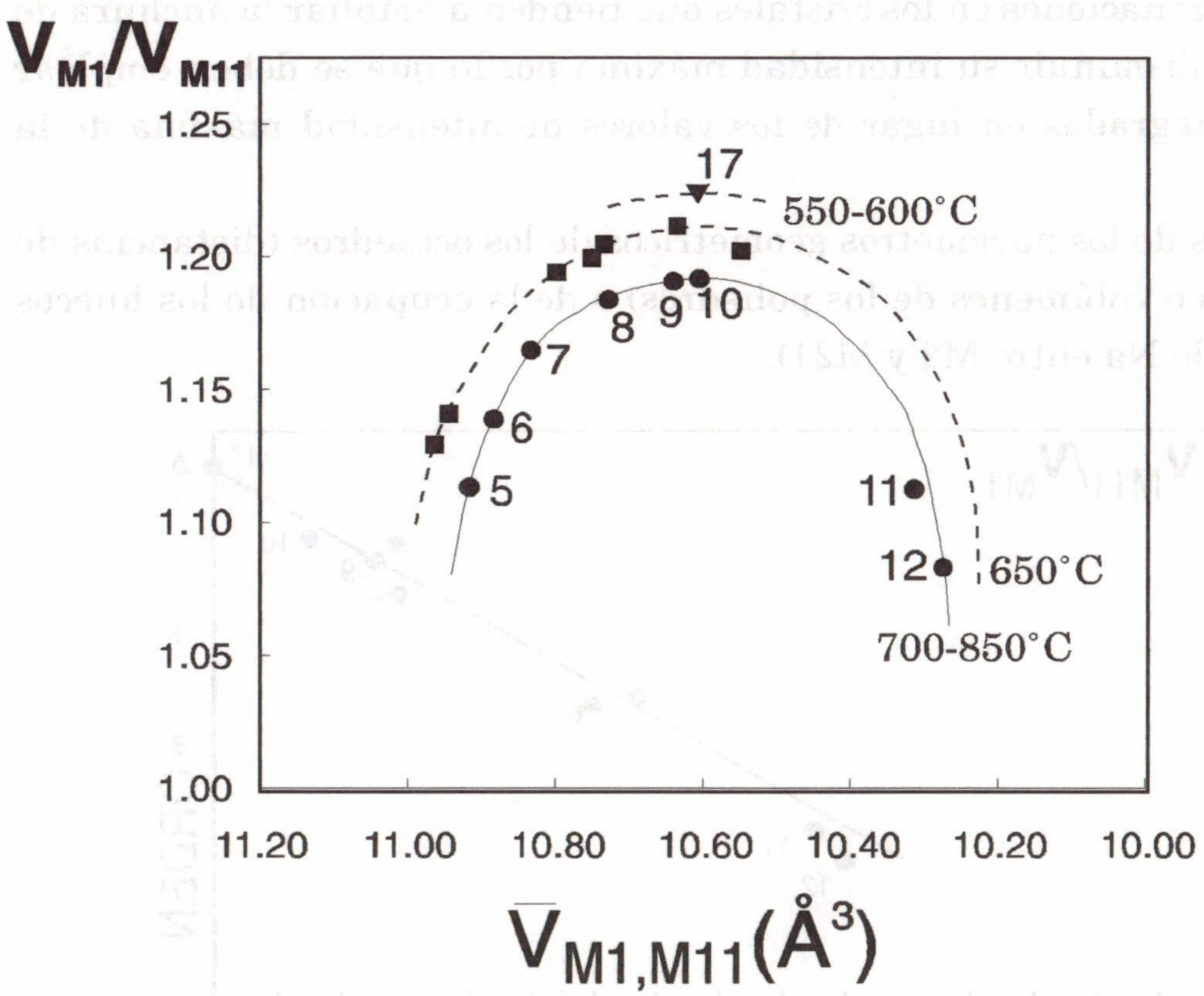


Figura 3.1.1.3.B. *Representación del grado de orden (expresado como el cociente entre los volúmenes de los huecos octaédricos) frente a una función de la composición (el volumen medio del octaedro). Tomado de Rossi, 1983. Puntos: onfacitas P2/n de Nybö, Noruega; cuadrados: onfacitas P2/n de las eclogitas de Val Mesocina, Suiza; triángulo invertido: onfacita P2/n de Lago Mucrone, Zona de Sesia-Lanzo, Italia. Numeros igual que en figuras anteriores.*

3.1.2. Interés del estudio de la cristalquímica de los piroxenos de este trabajo.

El estudio de la cristalquímica de piroxenos en rocas de alta presión ha sido abordado previamente con especial énfasis en los problemas de orden-desorden y en relación con el quimismo, la temperatura de equilibrio y la cinética de la transformación.

Así, la mayor parte de los estudios se han llevado a cabo en clinopiroxenos del sistema **Jd-Di** y se han caracterizado para un amplio rango de temperaturas (300-1550°C), diferentes composiciones (**Jd**10-**Jd**90) y diferentes tasas de transformación (dominios de antifase de diámetro variable, 10-5000 Å). Se han realizado estudios experimentales de calibración de reacciones que implican la formación de onfacita, que incluso consideraban la influencia del grado de orden en las relaciones actividad-composición (Ganguly, 1979; Saxena, 1979; Holland, 1980; Holland, 1983; Gasparik, 1985). En el desarrollo de la investigación las herramientas fundamentales han sido la difractometría de rayos X (XRD) el refinamiento estructural mediante la difractometría de cristal único (SRef), la microsonda electrónica (EPM) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM), cuya aplicación conjunta ha permitido conocer los mecanismos de transformación (Fleet *et al.* 1978; Walitzi y Walter, 1980; Carpenter, 1981a; Holland, 1983, Rossi *et al.*, 1983; Oberti y Caporuscio, 1991). Ejemplos de aplicación de estas técnicas están recogidos ampliamente en la bibliografía (para una revisión consultar Carpenter, 1983; Mellini *et al.*, 1983a; Rossi, 1989).

Pero se conoce poco sobre la influencia del Fe^{2+} y del Fe^{3+} en los mecanismos de transformación ya que existen pocos estudios sobre onfacitas con contenidos importantes en hierro (Curtis *et al.*, 1975; Carpenter, 1979, Oberti *et al.*, 1987; Tribuzio, 1992). Carpenter (1980) propuso que el efecto del Fe^{3+} sobre la topología del solvus de orden-desorden en onfacitas sería equivalente a un ascenso de la temperatura de equilibrio. Así, un incremento de **Ae** produciría un descenso en la temperatura crítica del solvus (T_c). Pero si bien la temperatura crítica se ha estudiado para el binario **Jd-Di** (Fleet *et al.*, 1978; Walitzi y Walter, 1980; Carpenter, 1981b) no existen trabajos sobre un hipotético sistema Omp-Ae.

Algunos trabajos sugieren la existencia de solvus de miscibilidad en una solución Omp-Ae (Kienast *et al.*, 1982; Lardeaux *et al.*, 1983; Philippot y Kienast, 1989). Philippot y Lardeaux (1989) proponen que la solución Omp-Ae no es ideal a causa del comportamiento en la substitución del Fe^{3+}.

También es importante tener en cuenta el efecto del Fe^{2+}. Rossi (1989) propuso que la solución sólida Jd-Hd no es ideal, como ocurre con la del binario Jd-Di, apoyandose entre otras razones en el hecho de que ambas soluciones sólidas presentan valores de TAV menores que los correspondientes a los términos extremos (apartado 3.1.1.1.).

Los estudios de onfacitas con altos contenidos en hierro (o Ferronfacitas), muestran que estos clinopiroxenos, a pesar de haberse formado a temperaturas propias de onfacitas P2/n están desordenadas o muestran un grado de orden limitado. Este hecho ha sido interpretado como debido a temperaturas de equilibrio elevadas o tiempos de transformación muy reducidos (Oberti et al., 1987), calentamiento posterior a la cristalización que no favorece cinéticamente el proceso de orden (Tribuzio, 1992) o bien a la disminución de la no idealidad de la solución sólida Jd-Di a causa de la adición de componente Ae (Carpenter, 1981b) dado que la solución sólida Jd-Ae se comporta como ideal.

Generalmente, en todas las Ferronfacitas el componente Ae va acompañado de componente Hd en cantidad equivalente o superior. Por lo tanto resulta necesario considerar el efecto que pueda producir la adición del mismo para poder evaluar la influencia del componente Ae.

En este trabajo se han estudiado 16 cristales de onfacitas de otras tantas muestras provenientes de dos afloramientos vecinos de eclogitas pertenecientes a las series superiores del Complejo Nevado-Filábride en la unidad de la Caldera, al Norte de Sierra Nevada (Cordilleras Béticas). Los afloramientos estudiados fueron Lugros y Camarate (ver apartado 2.1. para descripciones de los afloramientos).

Se seleccionaron muestras de los dos litotipos principales presentes en ambos afloramientos, rocas con relictos de texturas ígneas y rocas con textura metamórfica.

En el grupo de muestras con relictos de textura ígneas se presentaron grandes dificultades para encontrar cristales aptos para el estudio, pues aque-

llos que superaron el test óptico, presentaron reflexiones con poca intensidad y/o desdobladas y asimétricas. Se obtuvieron cristales aptos en dos muestras MTFLUG-16 y FLUG-4, tratándose de cristales de onfacitas correspondientes a los que reemplazan texturalmente a clinopiroxenos ígneos. No fue posible encontrar cristales adecuados correspondientes a las onfacitas que crecen en los Dominios-A o de olivino. El motivo de no encontrar ningún cristal de este tipo adecuado se pensó que era debido a que con frecuencia estos cristales presentan zonaciones en sector lo cual los hace inadecuados para el refinamiento. No obstante, al presentar los contenidos más bajos en componente Ae, se decidió llevar a cabo un estudio detallado mediante TEM para identificar el tipo de defecto responsable de tal comportamiento. Los resultados están incluidos en el apartado 3.2.2.

En el apartado 1.2.3. se describen la metodología de selección de muestras y refinamiento.

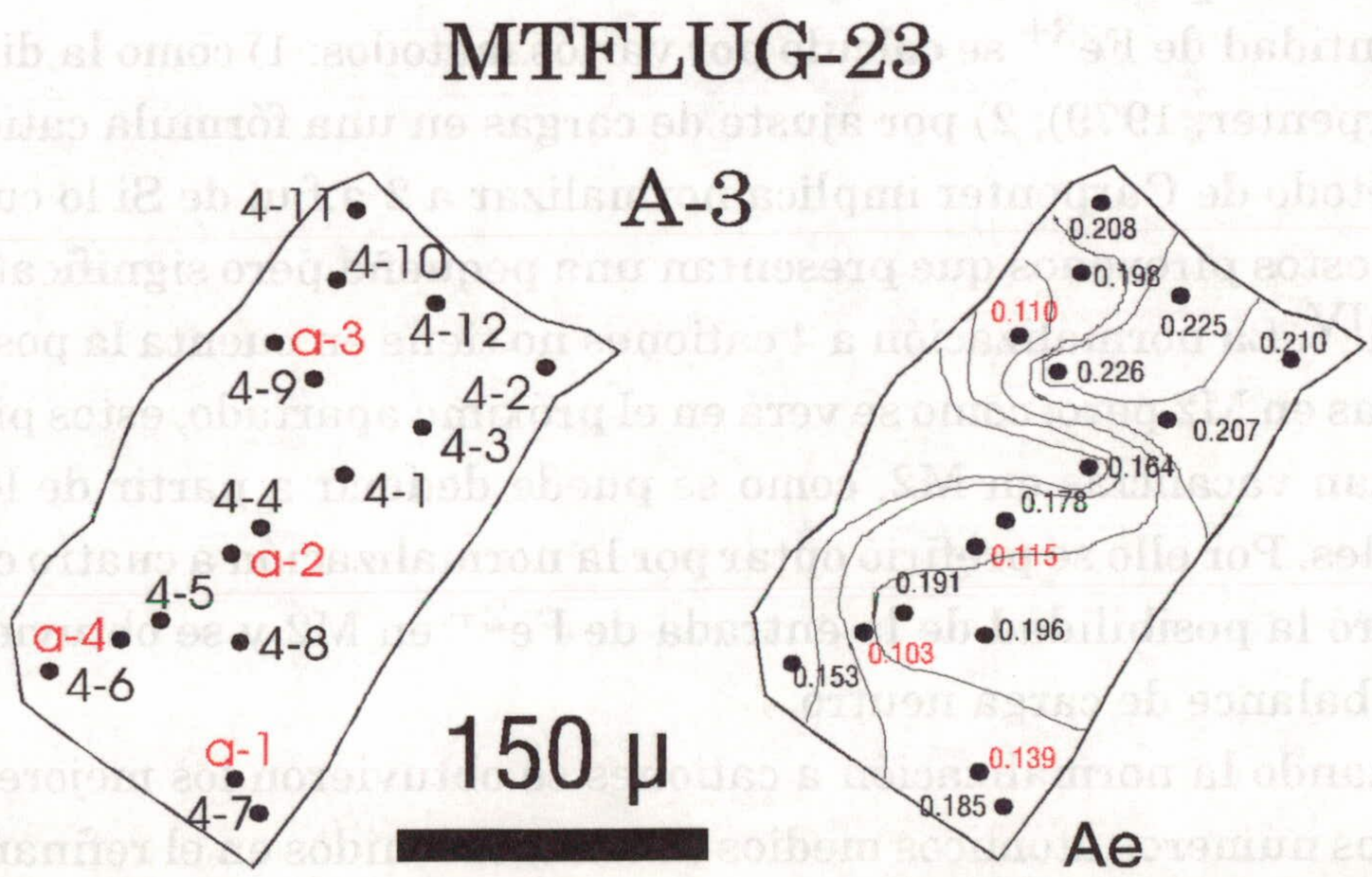


Figura 3.1.3.A. Esquema de los puntos de análisis sobre el cristal correspondiente a la muestra MTFLUG-23. Se han trazado las líneas de isovalores de Fe^{3+}. Los valores en rojo corresponde a los análisis efectuados en el servicio de microsonda de la Universidad de Edinburgo y los valores en negro a los análisis realizado en el CIC-UGR.

3.1.3. Composición química de los piroxenos refinados.

Los cristales estudiados, el tipo de roca al que pertenecen y la localidad están incluidos en la tabla A.3.1.I.

Posteriormente a su refinamiento los cristales fueron montados en microprobetas pulidas para su análisis por EMP. En el apartado 1.2.3.1. se encuentra una descripción detallada del montaje y la distribución de los análisis.

La composición química y la fórmula de los piroxenos, normalizados a 4 cationes, obtenida a partir de EMP se incluye en la tabla A.3.3.I.

Sobre cada cristal se ralizaron 8 análisis a partir de los cuales se obtuvo una media que es la presentada en la tabla A.3.3.I.. Los cristales presentaron escasa variación química salvo en el caso del cristal MTFLUG-23/N-1 que tiene zonación entre Al y Fe que se traduce en zonación en Ae (figura 3.1.3.A.). Todos los piroxenos presentaron contenidos altos y variables en FeO (5.5-10.5%) y contenidos más bajos en MgO con un rango de variación limitado (6-8%). Los contenidos en Na_2O son de 6.7-8.4%.

La cantidad de Fe^{3+} se calculó por varios métodos: 1) como la diferencia Na-Al (Carpenter, 1979); 2) por ajuste de cargas en una fórmula catiónica.

El método de Carpenter implica normalizar a 2 a.f.u. de Si lo cual no se cumple en estos piroxenos que presentan una pequeña pero significatica cantidad de Al^{IV}. La normalización a 4 cationes no tiene en cuenta la posibilidad de vacancias en M2 pero, como se verá en el próximo apartado, estos piroxenos no presentan vacancias en M2, como se puede deducir a partir de los datos estructurales. Por ello se prefirió optar por la normalización a cuatro cationes. Se consideró la posibilidad de la entrada de Fe^{2+} en M2 y se obtuvieron fórmulas con balance de carga neutro.

Utilizando la normalización a cationes se obtuvieron los mejores acuerdos entre los números atómicos medios (n.a.m.) obtenidos en el refinamiento y los calculados a partir de la normalización de los análisis. En la tabla A.3.1.II se presenta un comparación entre los n.a.m. refinados y los calculados a partir de los datos de EMP.

La determinación de las ocupaciones de los huecos se llevó a cabo utilizando el método descrito por Oberti y Caporuscio (1991).

Para la determinación de la fórmula cristalquímica se utilizaron los datos de EPM y los n.a.m. y d.m.e. (distancia media de enlace) de SRef.

El procedimiento descrito por Oberti y Caporuscio (1991) consiste en primer lugar en la determinación de la ocupación del hueco tetraédrico. Esta se obtiene considerando la distancia de enlace T-O según el procedimiento descrito por Oberti et al., (1982) por el cual la cantidad de Al^{IV} es función de la distancia de enlace T-O. No obstante, la escasa ocupación de Al^{IV} como sugieren los análisis de EMP no permite una estimación precisa de su contenido Además tal como describe Rossi (1989), en los piroxenos con substitución de Ca por Na en M2, como es el caso de las onfacitas estudiadas, hay una dependencia entre <T-O> y <M1-O> (figura 3.1.1.1.F). El mismo autor hace notar que cuando hay una presencia significativa de Al^{IV}, como en el caso de los piroxenos magmáticos, se producen desviaciones de la recta de regresión. Oberti y Caporuscio (1991) encuentran este hecho en los piroxenos mántélicos con substitución significativa en el hueco tetraédrico. En los piroxenos estudiados no se han encontrado desviaciones significativas y por ello, aunque los datos de EMP sugieren pequeñas cantidades de Al^{IV} en T, estas no se han considerado en la determinación de las ocupaciones de cada hueco.

La ocupación del hueco M2 se calcula mediante la consideración del Na y Ca obtenido mediante EMP y considerando la densidad electrónica refinada en este hueco. Las discrepancias entre la densidad electrónica refinada y la calculada a partir de EMP se resuelven considerando la presencia de Mg y/o Fe^{2+}.

Respecto al hueco M1, Oberti y Caporuscio (1991) consideran un sistema de cuatro ecuaciones y cuatro incógnitas. Las ecuaciones atienden a la distancia de enlace media <M1-O>, la densidad electrónica refinada, el balance de cargas general de la estructura y el requerimiento estequiométrico de ocupa-

Tabla 3.1.3.I. Distancias de enlace médias para cada catión empleadas en las estimaciones de la ocupación en los huecos M1.

	diopsido	**aegirina**	**ureyita**	**jadeita**	**hedenbergita**	
	<Mg-O>	<Fe3+-O>	<Cr-O>	<AlVI-O>	<Fe2+-O>	<Ti-O>
m.b.l.	2.077	2.025	1.998	1.929	2.125	1.958
Referencia	*Clark et al. 1969*	*Clark et al. 1969*	*Clark et al. 1969*	*Cameron et al. 1969*	*Oberti y Caporuscio 1991*	*Oberti et al. 1991*

ción completa del hueco M1, donde no se considera la presencia de vacancias. La obtención de la ocupación del hueco M1 se lleva a cabo resolviendo el sistema de ecuaciones:

$$x + y + z + w = 1 - (Cr + Ti)$$

$$12x + 13y + 26z + 26w = n.a.m. - (22Ti + 24Cr)$$

$$2x + 3y + 2z + 3w = 12 - (\text{carga en M2} + \text{carga en T} + 4Ti + 3Cr)$$

$$2.077x + 1.929y + 2.125z + 2.025w = d.m.e. - (1.958Ti + 1.998Cr)$$

donde x, y, z y w representan las fracciones de Mg, Al, Fe^{2+} y Fe^{3+} respectivamente. Para los términos extremos se emplearon las **d.m.e.** de la tabla 3.1.3.I.

Mediante la utilización de este método no se obtuvieron resultados coherente con las ocupaciones determinadas mediante EMP.

Oberti *et al.*, (1982) consideran la posibilidad de que las dimensiones de M1 no sean una función lineal de la ocupación en el hueco. Estos autores procedieron a calcular las distancias de enlace medias de términos extremos hipotéticos, que contienen en M1 sólo uno de los cationes considerados y teniendo en cuenta que las pequeñas cantidades de Ti, Cr y Mn pueden ser añadidas al Fe^{3+}. Esto se llevó a cabo con las ocupaciones calculadas a partir de EMP y las d.m.e <M1-O> de varios cristales de este estudio y otros procedentes de la bibliografía. Como resultado se obtuvo que las distancias de enlace eran básicamente identicas a las utilizadas por Oberti y Caporuscio (1991) pero significativamente se obtuvo una distancia media de enlace $<Fe^{3+}$-O> menor que la calculada en una aegirina por Clarck *et al* (1969) (Tabla 3.1.3.I.). El mejor acuerdo se obtuvo usando la distancia $<Fe^{3+}$-O> = 2.015Å. No obstante, algunos cristales presentaron repartos diferentes a los obtenidos mediante EMP y en algunos casos se obtuvieron ocupaciones nulas de Fe^{3+} por lo que se sugiere que la ocupación no es función lineal de la distancia de enlace media del hueco.

En la tabla A.3.1.III. se encuentran las fórmulas cristalquímicas obtenidas por el método descrito. En la tabla A.3.1.IV. se presenta una comparación entre las ocupaciones obtenidas por Sref y EMP.

Se empleó asimismo el procedimiento descrito por Rossi *et* al., (1983) que

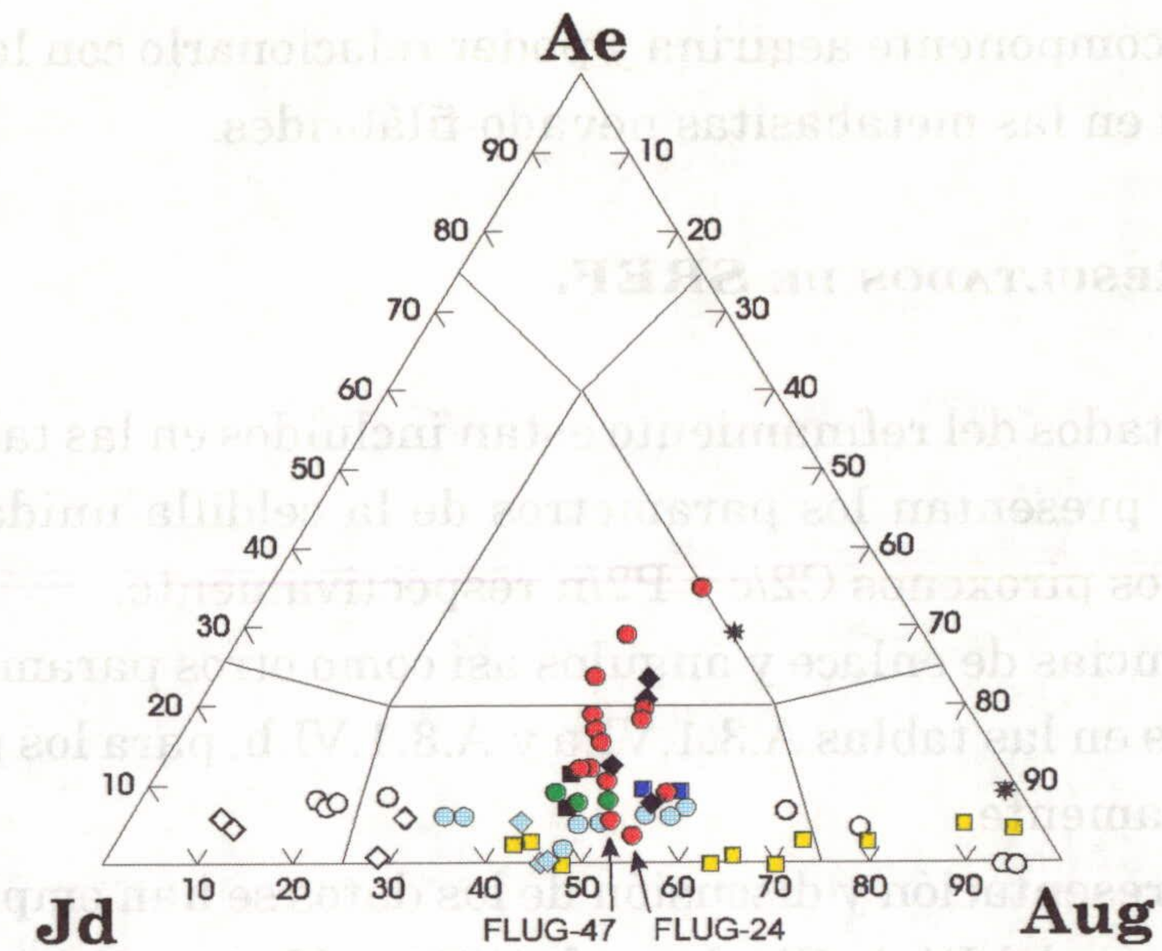


Figura 3.1.3.B. *Representación de la composición química de los cristales de piroxenos estudiados, determinada mediante EMP. Círculos rojos, muestras C2/c de este estudio; círculos verdes, muestras P2/n de este estudio; círculos blancos (C2/c) y círculos celestes (P2/n), Rossi et al (1983); rombos blancos (C2/c) y rombos celestes (P2/n), Previde (1990); rombos negros, Tribuzio (1991); cuadrados negros, Oberti et al (1987); estrellas , Morten y Puga (1983); cuadrados amarillos, Oberti y Caporuscio (1991); cuadrados azules, Curtis et al (1975). Se indica la posición de los cristales FLUG-24 y FLUG-47*

difiere básicamente en considerar las distancias de enlace individuales del hueco M1, asi como la restricción del balance de cargas entre los trivalentes en M1 y Na en M2. Se usaron las distancias de enlace individuales de las mismas fuentes bibliográficas que las d.m.e. utilizadas en el método de Oberti y Caporuscio (1991). Este método produjo resultados próximos a los obtenidos mediante EMP pero peores a los obtenidos con el método de Oberti y Caporuscio (1991) con la modificación de la distancia media de enlace $<Fe^{3+}-O>$ previamente mencionada.

En la figura 3.1.3.B. se aprecia la distribución de las composiciones de los piroxenos analizados en el gráfico de Essene y Fyfe (1967). En este gráfico se incluyen otros cristales provenientes de diferentes trabajos y que emplearemos en la presentación y discusión de los datos. Como se puede ver, los cristales correspondientes a este estudio presentan una distribución con una clara tendencia al aumento de Ae mientras que la relación Jd:Aug se mantiene más o menos constante. Esta era precisamente la característica general de la zonación en las rocas pertenecientes al Grupo-2 descrita en el apartado 2.4.2. Por ello suponen un grupo con excelentes perspectivas para analizar la

influencia del componente aegirina y poder relacionarlo con la blastesis de los clinopiroxenos en las metabasitas nevado-filábrides.

3.1.4. Resultados de SREF.

Los resultados del refinamiento están incluidos en las tablas A.3.1.V.a. y A.3.1.V.b. que presentan los parametros de la celdilla unidad y factores de acuerdo R de los piroxenos C2/c y P2/n respectivamente.

Las distancias de enlace y ángulos así como otros parametros relevantes están incluidos en las tablas A.3.1.VI.a y A.3.1.VI.b. para los piroxenos C2/c y P2/n respectivamente.

Para la presentación y discusión de los datos se han empleado como referencia los valores del Di de Clark *et al.* (1969), Jd, Ae y Hd de Cameron *et al.* (1973), y de clinopiroxenos P2/n y C2/c de otros trabajos (Rossi *et al.*, 1983; Oberti *et al.*, 1987; Oberti y Caporuscio, 1991; Previde, 1990, Tribuzio, 1992; Morten y Puga, 1983b).

Los cristales refinados presentaron el grupo espacial C2/c en la mayor parte de ellos y sólo 3 fueron refinados como P2/n dada la presencia de fuertes y marcadas reflexiones del tipo h+k= 2n+1. No obstante algunos de los piroxenos refinados como C2/c presentaron reflexiones h+k = 2n+1 discretas pero poco intensas (I_a/I_b>100) por lo que se decidió su refinamiento como C2/c.

Hueco M2

En ninguno de los cristales analizados tras realizar la síntesis de diferencias de Fourier se ha observado un desdoblamiento del hueco M2 en uno M2' satélite (Rossi *et al.*, 1987). Las distancias de enlace M2-O siguen la variación lineal entre los términos **Jd** y **Di**, excepto las distancias M2-$O3_{(l)}$ (l significa larga), (figura 3.1.4.A.a, b, c y d) que son sistemáticamente mayores que los valores lineales entre **Jd** y **Di**. Este aumento de M2-$O3_{(l)}$ está ligado a un aumento de volumen del hueco M2 (figura 3.1.4.B.) y ambos están relacionados con un aumento del componente **Ae** o **Hd** como cabe deducir por la desviación de los valores de ambos parámetros hacia los corespondientes de **Ae** y **Hd**.

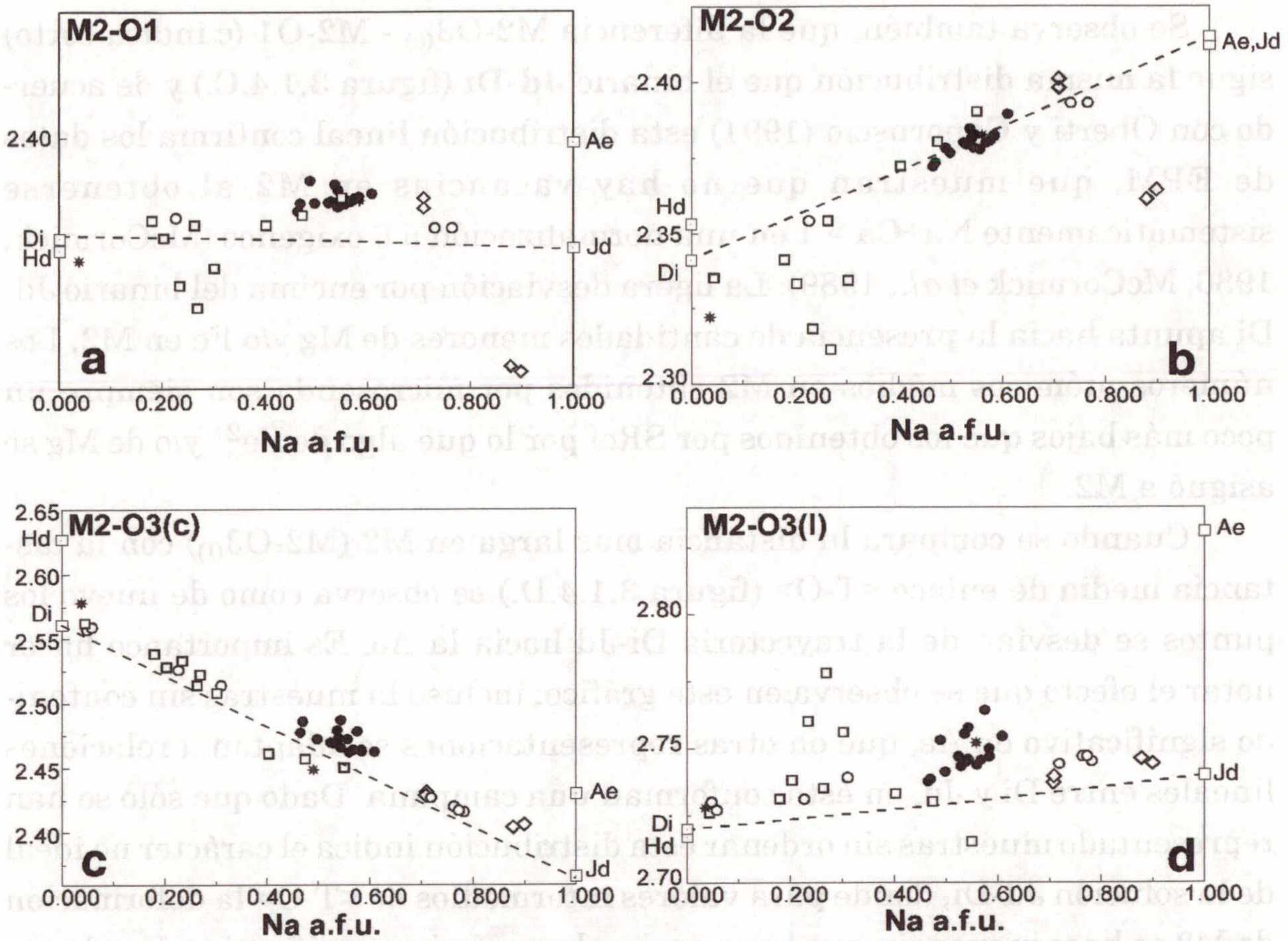


Figura 3.1.4.A. *Distancias de enlace M2-O individuales frente a la ocupación de Na en M2. Circulos negros: muestras de este trabajo; circulos blancos: muestras de onfacitas de Rossi et al (1983); cuadrados vacios: muestras de Oberti y Caporuscio (1991); rombos vacios: muestras de Previde (1991); estrellas: muestras de Morten y Puga (1983b); cuadrados con punto en el centro: terminos puros (Jd, Di, Hd y Ae, abreviaturas de Kretz, 1983).*

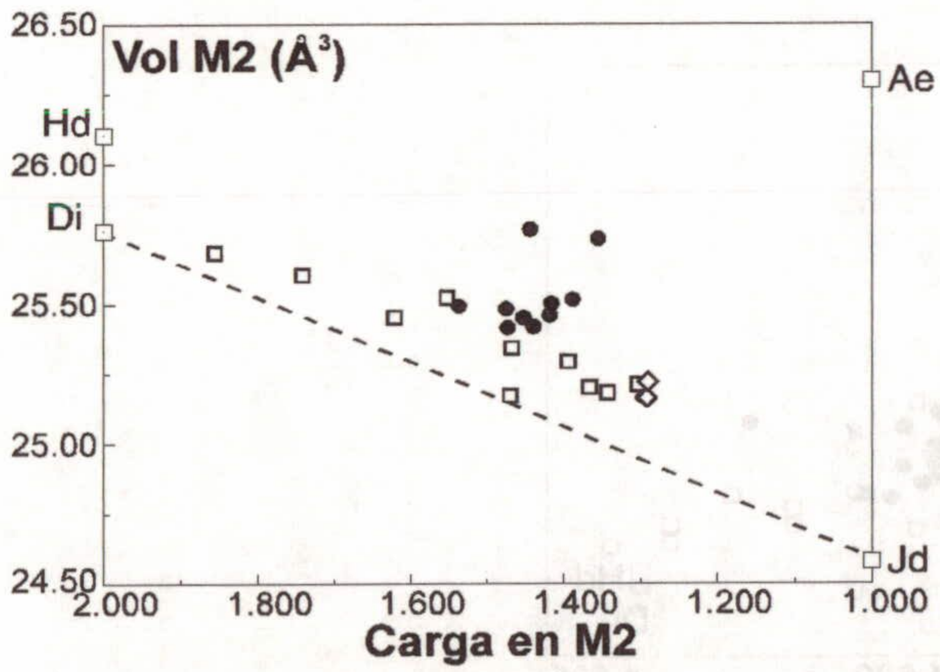


Figura 3.1.4.B. *Volumen en M2 frante a la carga en M2. Símbolos igual que en figura 3.1.4.A.*

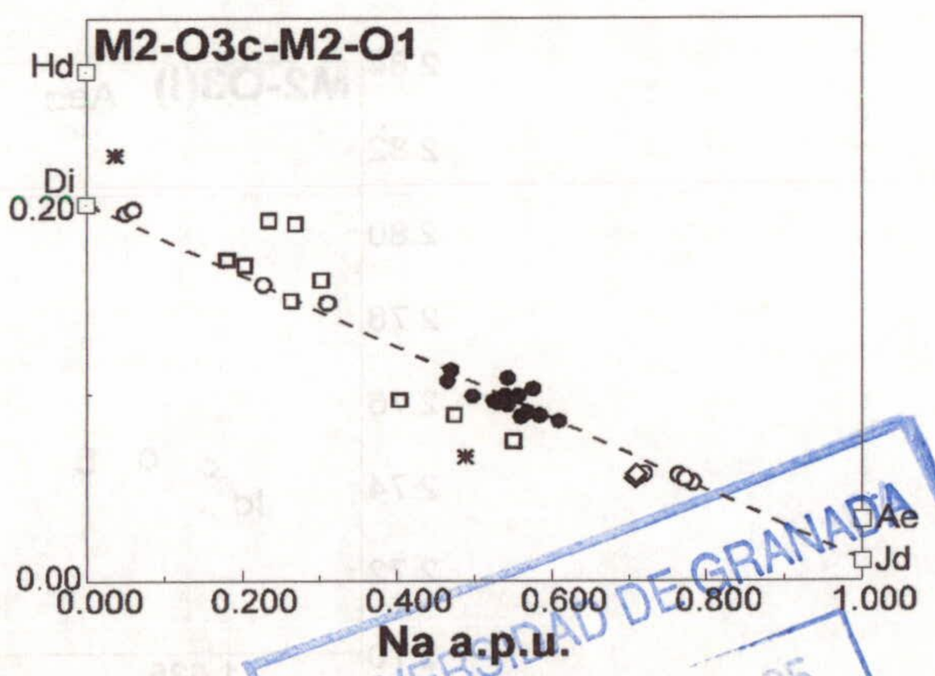


Figura 3.1.4.C. *Diferencia entre M2-O3C1,D1(c) y M2-O1 frente a la ocupación de Na en M2. Símbolos igual que en figura 3.1.4.A.*

UNIVERSIDAD DE GRANADA
20 OCT. 1995
COMISION DE DOCTORADO

Se observa también, que la diferencia M2-$O3_{(c)}$ - M2-O1 (c indica corto) sigue la misma distribución que el binario **Jd-Di** (figura 3.1.4.C.) y de acuerdo con Oberti y Caporuscio (1991) esta distribución lineal confirma los datos de EPM, que muestran que no hay vacancias en M2 al obtenerse sistemáticamente Na+Ca > 1 en una normalización a 6 oxígenos (McCormick, 1986; McCormick *et al.*, 1989). La ligera desviación por encima del binario Jd-Di apunta hacia la presencia de cantidades menores de Mg y/o Fe en M2. Los números atómicos médios en M2 obtenidos por microsonda son siempre un poco más bajos que los obtenidos por SRef por lo que algo de Fe^{2+} y/o de Mg se asignó a M2.

Cuando se compara la distancia más larga en M2 (M2-$O3_{(l)}$) con la distancia media de enlace <T-O> (figura 3.1.4.D.) se observa como de nuevo los puntos se desvían de la trayectoria Di-Jd hacia la Ae. Es importance hacer notar el efecto que se observa en este gráfico: incluso la muestras sin contenido significativo en Ae, que en otras representaciones se adaptan a relaciones lineales entre Di y Jd, en ésta conforman una campana. Dado que sólo se han representado muestras sin ordenar esta distribución indica el carácter no ideal de la solución Jd-Di, donde para valores intermedios de <T-O> la deformación de M2 se hace mayor sin que haya un cambio químico significativo. En el caso de los piroxenos en estudio, adicionalmente la presencia de Fe^{3+} en M1 provoca una deformación del hueco M2 que se sobreimpone al caracter no ideal de la solución Jd-Di.

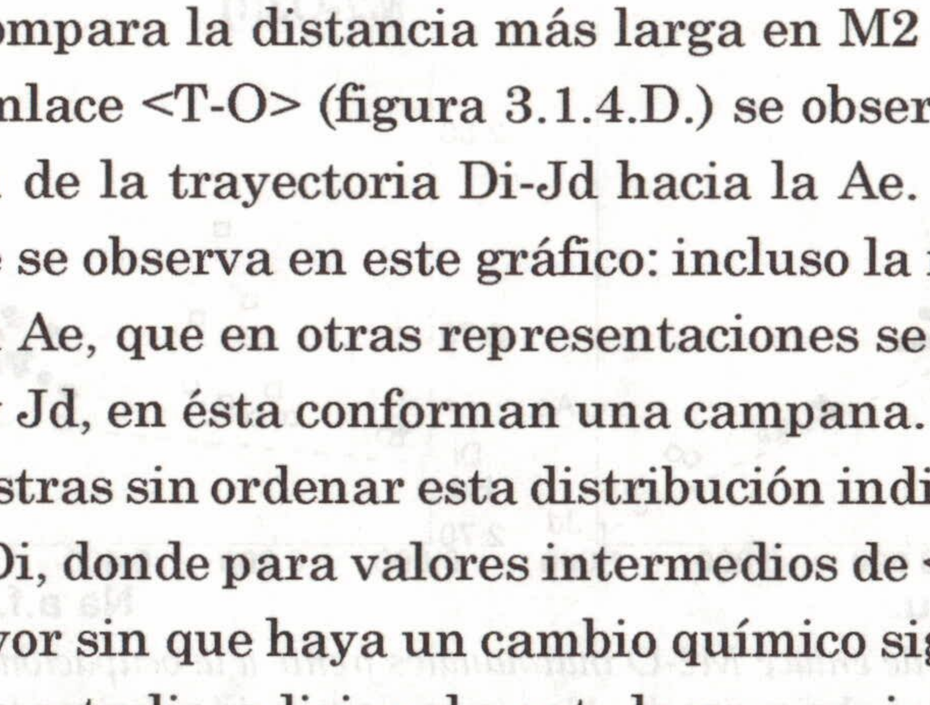


Figura 3.1.4.D. *M-O3(l) frente a la distancia media de enlace tetraédrica <T-O>. Símbolos igual que en figura 3.1.4.A.*

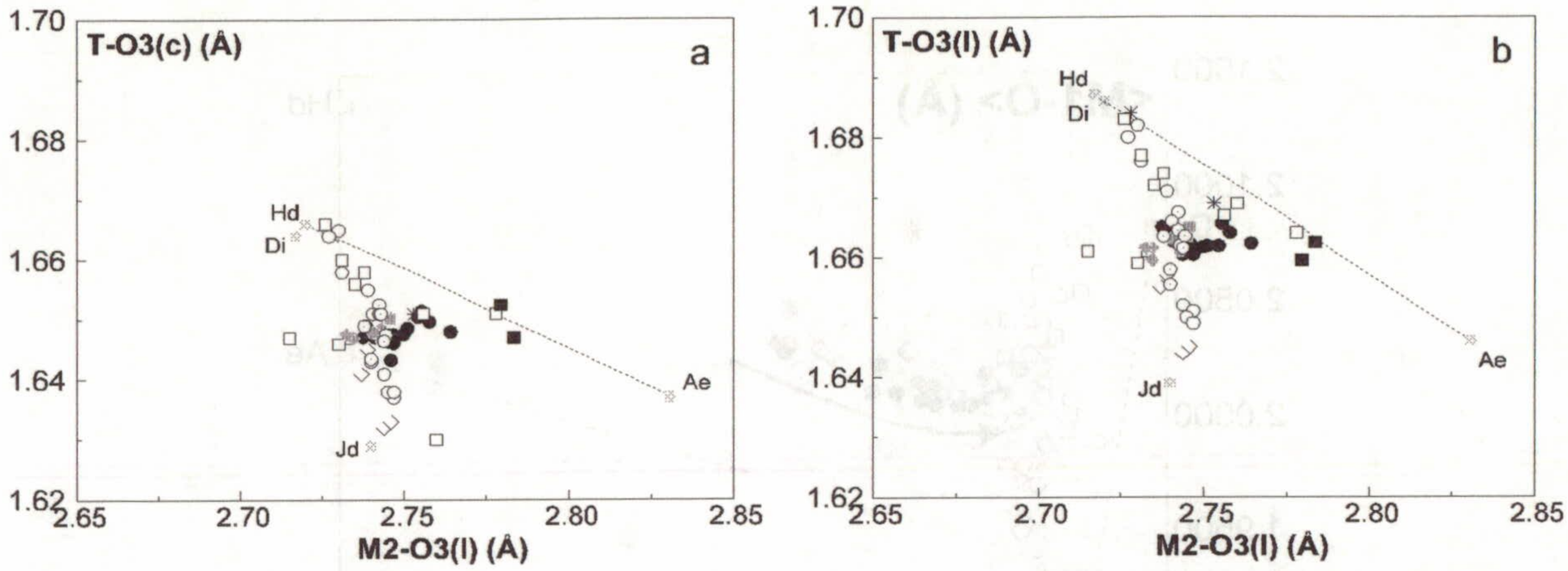


Figura 3.1.4.E.a y b *Distancias individuales de enlace tetraédricas T-O3c (a) y T-O3l (b) frente a la distancia de enlace M2-O3C1,D1(l). Símbolos igual que en figura 3.1.4.A, salvo los correspondientes a las muestras ordenadas: circulos grises este estudio, circulos blancos con punto en el interior Rossi et al. (1983); rombos grises Previde (1990); cuadrados grises Oberti et al. (1987); cuadrados negros (Curtis et al. (1975).*

En las figuras 3.1.4.E.a, y b. se ha representado la relación de M2-O3(l) con T-O3(c) y T-O3(l), respectivamente. En estas figuras se observa de nuevo el carácter no ideal de la solución Di-Jd distribuyendose los cristales con composiciones intermedias y sin Ae según una curva entre los valores de estos términos extremos. Los cristales ricos en Ae y/o Hd se desplazan aún más hacia el valor de ésta. Para los piroxenos ordenados P2/n se han representado en estas figuras los valores medios de ambos parámetros en los huecos T1 y T2 y M2 y M21 respectivamente.

En los piroxenos P2/n refinados en este estudio se observa la expansión del hueco M21, donde se ordena el Ca, simultáneamente a la contracción de M2, donde se ordena el Na, registradas ambas por la variación del volumen en ambos huecos (tabla A.3.1.VI.b.).

Hueco M1

Los piroxenos estudiados presentan proporciones variables de Al, Mg, Fe^{2+} y Fe^{3+}. La distancia media de enlace (d.m.e.) <M1-O> presenta una dispersión con respecto al n.a.m refinado en M1 con una clara tendencia hacia la **Ae** y **Hd** (figura 3.1.4.F.).

Se han comparado las distancias de enlace individuales con el contenido en Na en M2 resultando desviaciones de estas igualmente hacia la **Ae** o **Hd**.

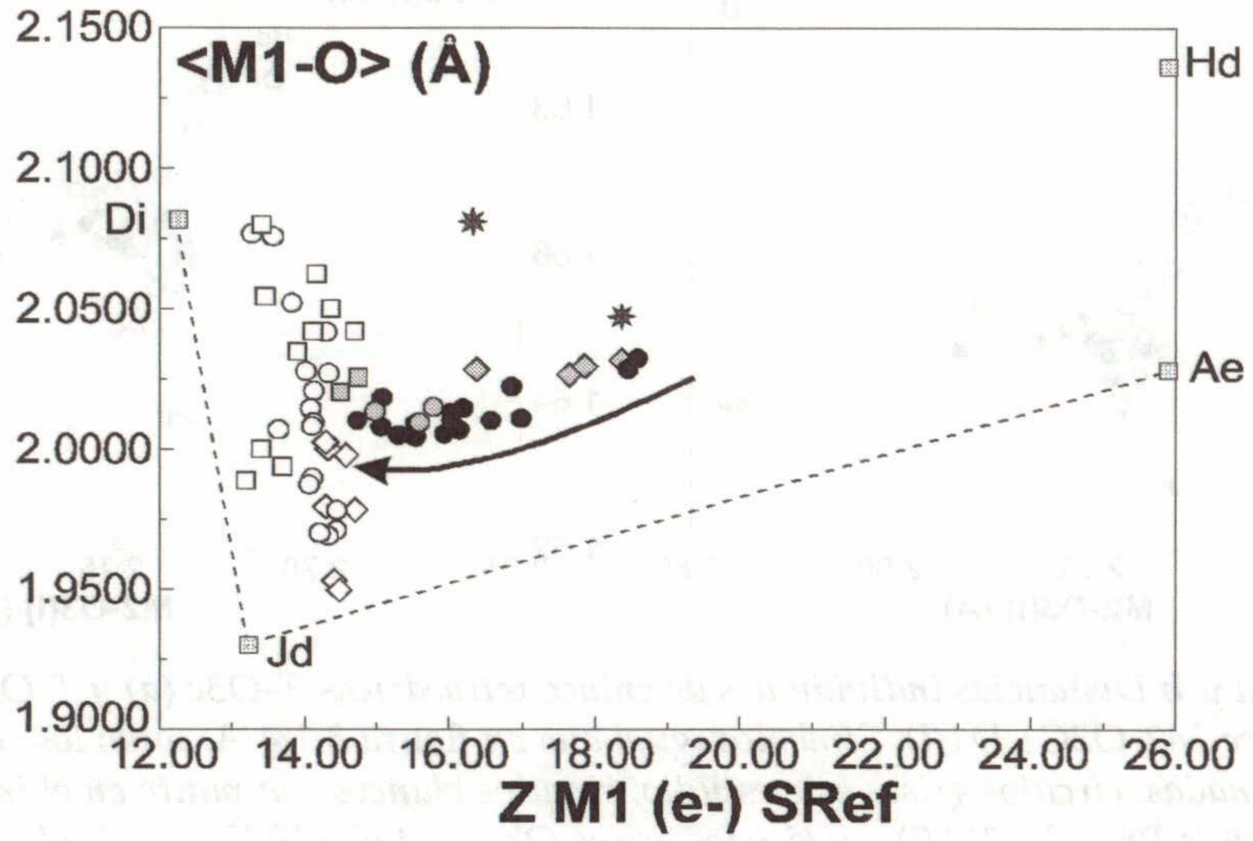


Figura 3.1.4.F. *Representación del número atómico medio en M1 obtenido en el refinamiento frente a la distancia de enlace media <M1-O>. Símbolos igual que en figura 3.1.4.A. y figura 3.1.4.E, salvo que en esta figura los rombos grises se refieren a las muestras de Tribuzio (1992). La flecha indica la evolución de las muestras de este estudio conforme disminuye el contenido en Fe^{3+} en los cristales estudiados. Todas las muestras presentan una desviación hacia la derecha causada por la presencia de cantidades menores de Fe2+.*

La mayor desviación se presenta en la distancia M1-O1A1 coincidente con la dirección de *c* y responsable del aumento de este parámetro de la celdilla conforme aumenta el volumen de M1 en función del contenido en Fe^{3+} o Fe^{2+}(figuras 3.1.4.G. a., b. y c.). La expansión de M1 es así más importante según la dirección de *c* mientras que lateralmete lo hace en menor cantidad.

En la figura 3.1.4.H. se han representado los valores de OQE frente al volumen en M1. Para los piroxenos P2/n se ha tomado la media de los valores de los huecos M1 y M11. Se observa una variación lineal entre ambos parámetros salvo una pequerña dispersión de las muestras correspondientes a este estudio asi como los clinopiroxenos ordenados.

Cuando se compara OQE con la distancia media de enlace del hueco octaédrico (figura 3.1.4.I.), se aprecia de nuevo una distribución lineal entre Jd y Di para la mayor parte de los piroxenos representados mientras que los piroxenos ricos en Fe^{3+} se desvían por encima de esta línea.

Los piroxenos ordenados muestran unas características similares a las onfacitas P2/n de Rossi *et al.* (1983). El hueco M1 está más distorsionado que el hueco M11 mientras que M11 presenta una distancia de enlace próxima a la de la Jd, su OQE es similar a la del Di.

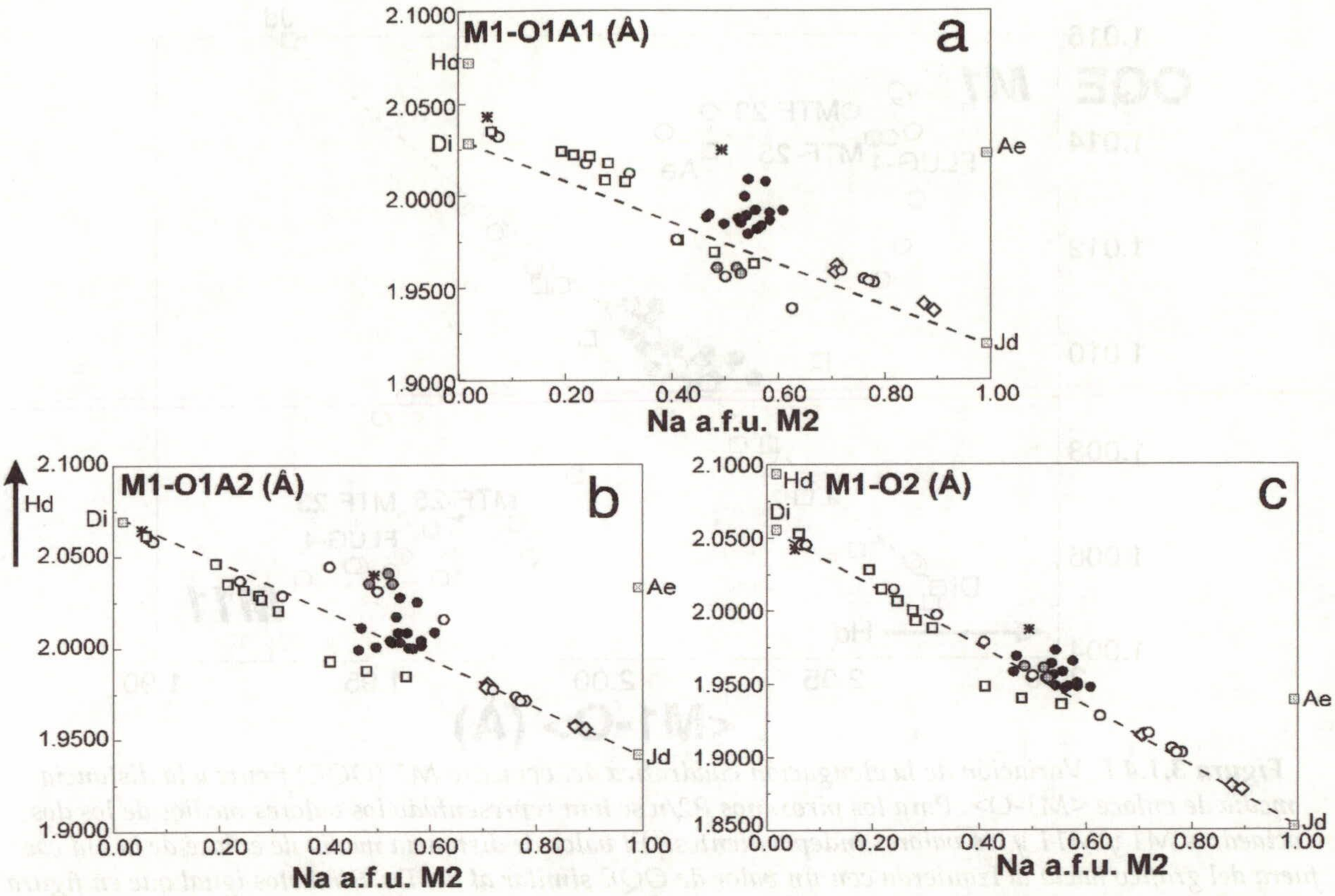


Figura 3.1.4.G. *Representación de las distancias de enlace individuales M1-O frente a la ocupación de Na en M2. Símbolos igual que en figura 3.1.4.E.*

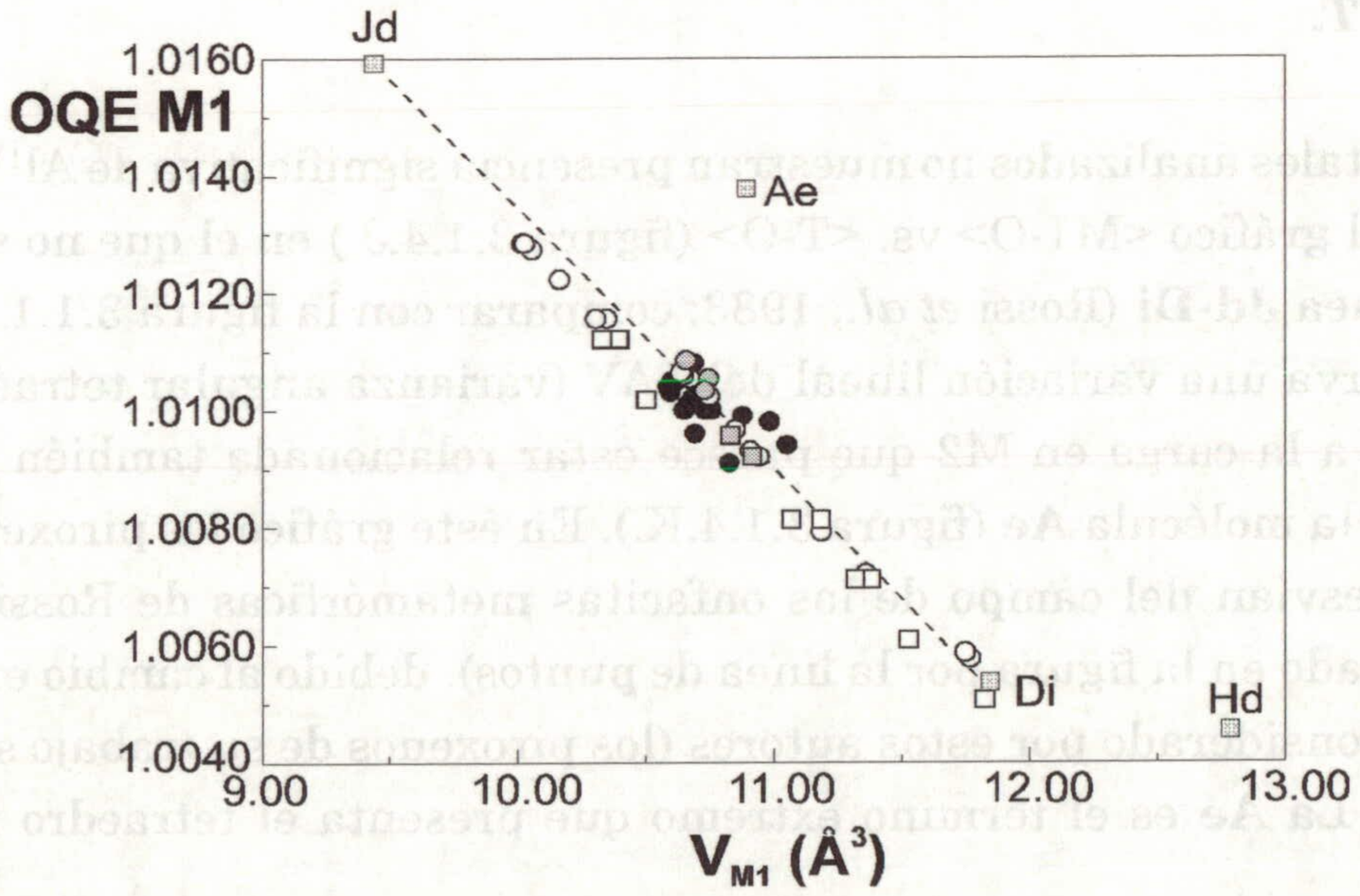


Figura 3.1.4.H. *Variación de la elongación cueadrática del octaedro M1 frente al volumen en este mismo hueco. Se observa una variación lineal entre Jd y Di. Los datos más dispersos son los de los piroxenos ricos en Ae. Símbolos igual que en figura 3.1.4.A. Circulos rellenos grises, muestras ordenadas de este estudio.*

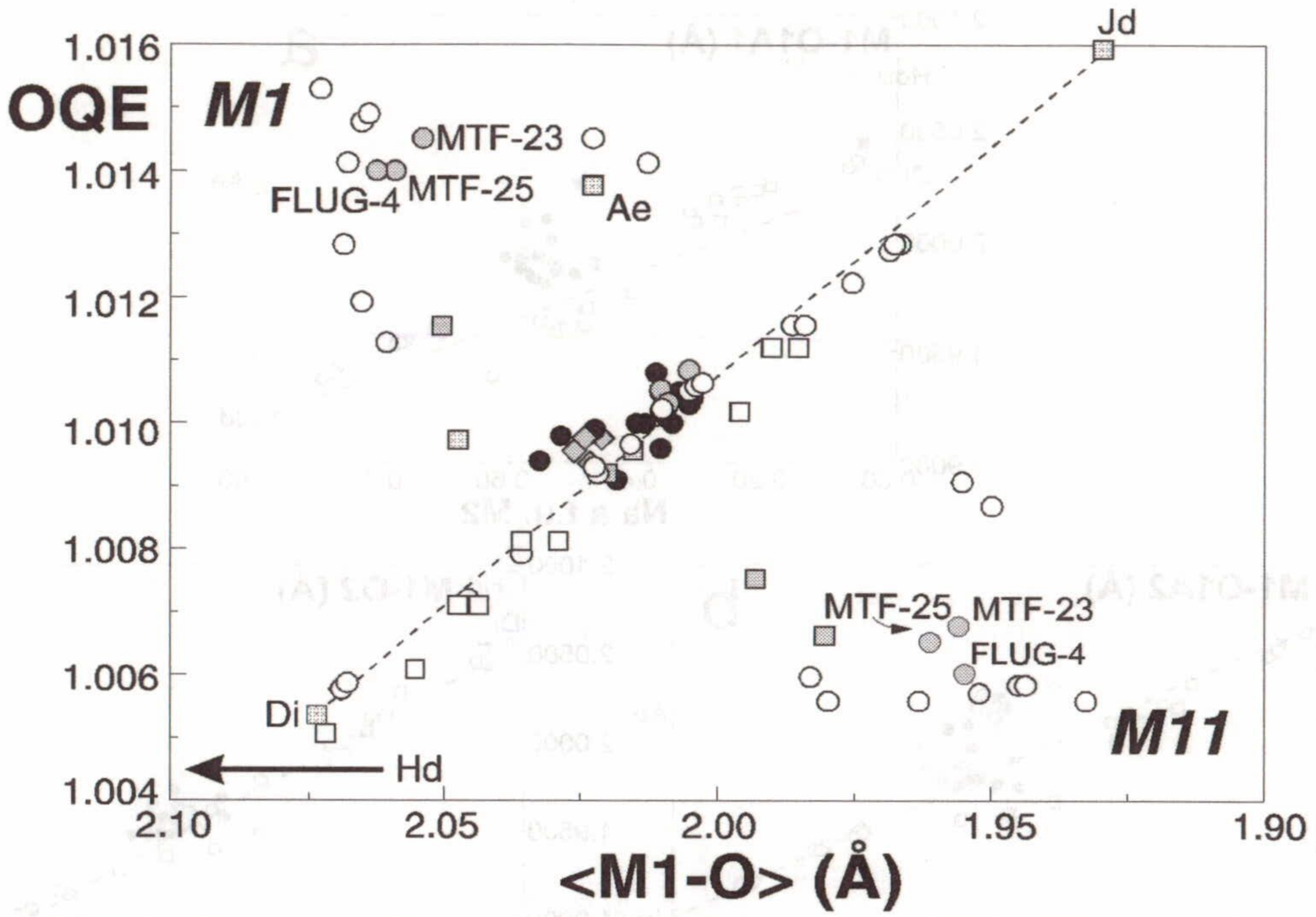


Figura 3.1.4.I*. Variación de la elongación cuadrática del octaedro M1 (OQE) frente a la distancia media de enlace <M1-O>. Para los piroxenos P2/n se han representado los valores medios de los dos octaedros M1 y M11 y los valores independientes. El valor de distancia media de enlace de la Hd cae fuera del gráfico hacia la izquierda con un valor de OQE similar al del Di. Símbolos igual que en figura 3.1.4.F.*

Hueco T.

Los cristales analizados no muestran presencia significativa de Al^{IV}. Esto se deduce del gráfico <M1-O> vs. <T-O> (figura 3.1.4.J.) en el que no se desvían de la línea **Jd-Di** (Rossi *et al.*, 1983; comparar con la figura 3.1.1.1.F.).

Se observa una variación lineal del TAV (varianza angular tetraédrica) con respecto a la carga en M2 que parece estar relacionada también con la presencia de la molécula **Ae** (figura 3.1.4.K.). En este gráfico los piroxenos en estudio se desvían del campo de las onfacitas metamórficas de Rossi *et al.* (1983) (marcado en la figura por la línea de puntos), debido al cambio en composición no considerado por estos autores (los piroxenos de su trabajo son pobres en Ae). La **Ae** es el término extremo que presenta el tetraedro menos deformado.

En los piroxenos P2/n el tetraedro menos deformado es T2 (tabla A.3.1.VI.b) y la diferencia entre éste y T1 es consecuencia del orden entre M1 y M11. Rossi *et al.* (1983) apuntan que esta distorsión de la cadena impide que

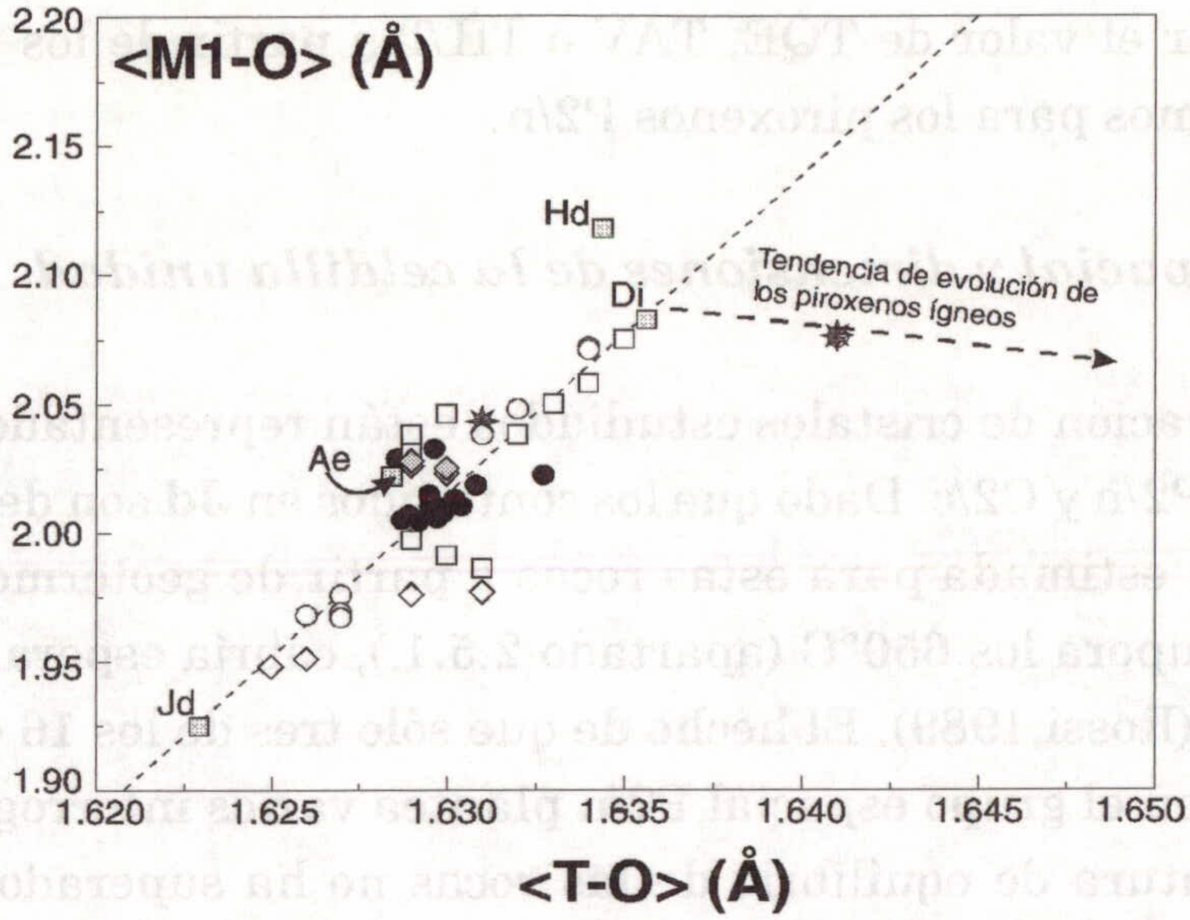


Figura 3.1.4.J. *Variación de la distancia de enlace media <M1-O> frente a la distancia de enlace media en el tetraedro <T-O>. Tal y como describen Rossi et al (1983) en los piroxenos metamórficos la distancia de enlace está influida por la ocupación en M1. Símbolos igual que la figura 3.1.4.F. La muestra que se aparta de la tendencia lineal es un diópsido ígneo refinado por Morten y Puga (1983).*

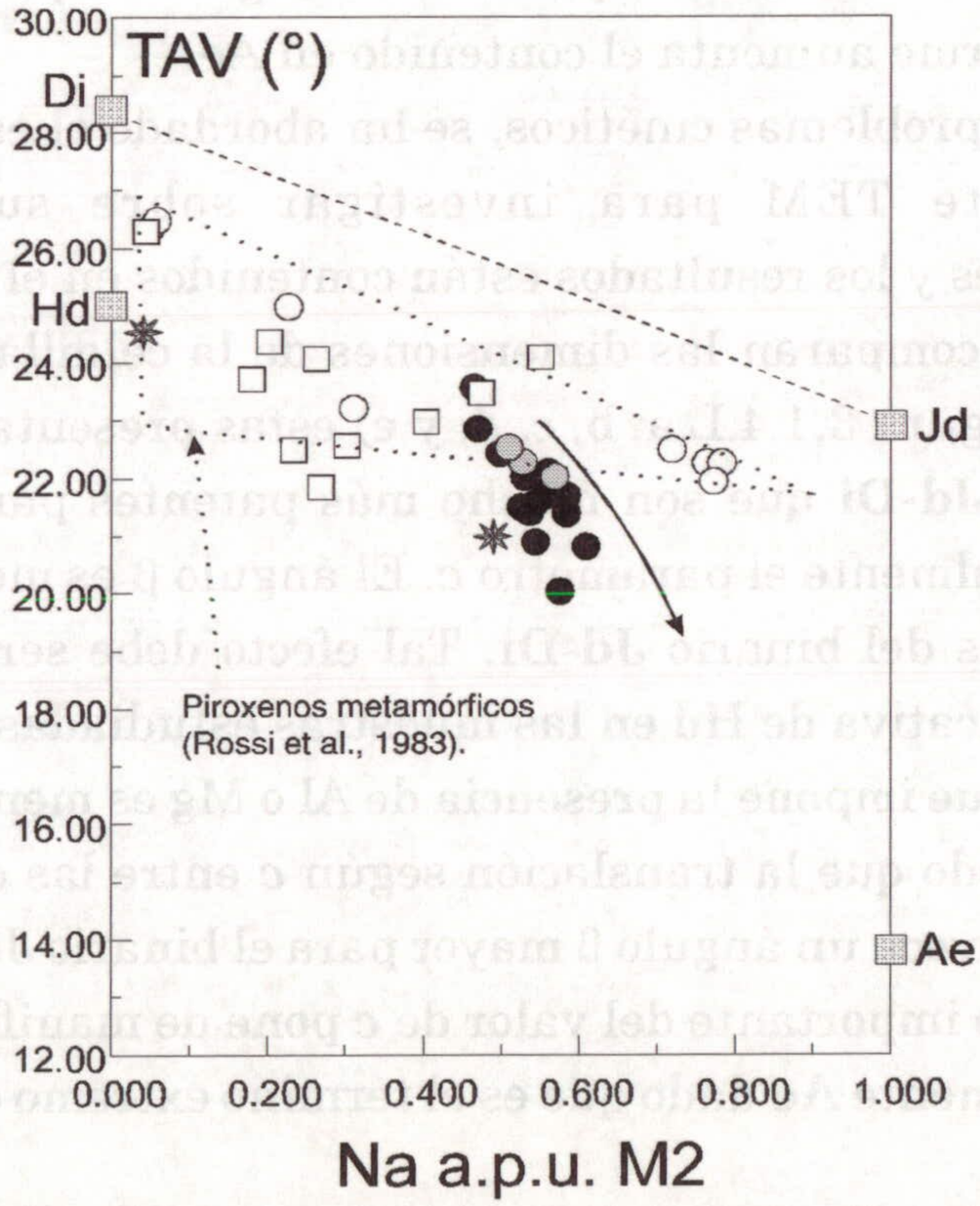


Figura 3.1.4.K*. Varianza de los ángulos tetraédicos (TAV) vs. ocupación de Na en M2. Las muestras refinadas en este trabajo se desvían claramente hacia el valor inferior de TAV de la Ae. Símbolos igual que en la figura 3.1.4.E.*

se pueda inferir el valor de TQE, TAV o TILT a partir de los valores de los términos extremos para los piroxenos P2/n.

Grupo espacial y dimensiones de la celdilla unidad.

En la población de cristales estudiados están representados los dos grupos espaciales P2/n y C2/c. Dado que los contenidos en **Jd** son de 35-55% y que la temperatura estimada para estas rocas a partir de geotermometría de intercambio no supera los 650°C (apartado 2.5.1.), cabría esperar que estuviesen ordenados (Rossi,1989). El hecho de que sólo tres de los 16 cristales estudiados presenten el grupo espacial P2/n plantea varios interrogantes. Puesto que la temperatura de equilibrio de las rocas no ha superado los 650°C, el desorden presente en la mayor parte de ellos debe estar ligado a causas cinéticas o composicionales.

Respecto a la posibilidad de una causa química, hay una relación clara entre contenido en **Ae** de EPM y el orden. Según Carpenter (1979) el orden disminuye conforme aumenta el contenido en Ae.

Respecto a problemas cinéticos, se ha abordado el estudio de estos piroxenos mediante TEM para investigar sobre sus características microstructurales y los resultados están contenidos en el apartado 3.2.

Cuando se comparan las dimensiones de la celdilla con la composición del hueco M2 (figura 3.1.4.L.a, b, c, d, y e) estas presentan ligeras desviaciones del binario **Jd-Di** que son mucho más patentes para el volumen de la celdilla y especialmente el parametro *c*. El ángulo β es menor del que presentan los piroxenos del binario **Jd-Di**. Tal efecto debe ser consecuencia de la presencia significativa de Hd en las muestras estudiadas. La deformación en el octaedro M1 que impone la presencia de Al o Mg es menor que la que provoca el Fe^{2+} de modo que la translación según *c* entre las diferentes vigas-I es mayor lo que provoca un ángulo β mayor para el binario Jd-Di que para la Hd.

El aumento importante del valor de *c* pone de manifiesto una vez más el efecto del componente **Ae** dado que es el término extremo con el valor más alto de *c* (5.288 Å).

Se ha observado una correlación notable entre *c* y TAV y entre *c* y $M2\text{-}O3_{(1)}$ (figura 3.1.4.M.a y b). Respecto a TAV presenta una relación inversa con

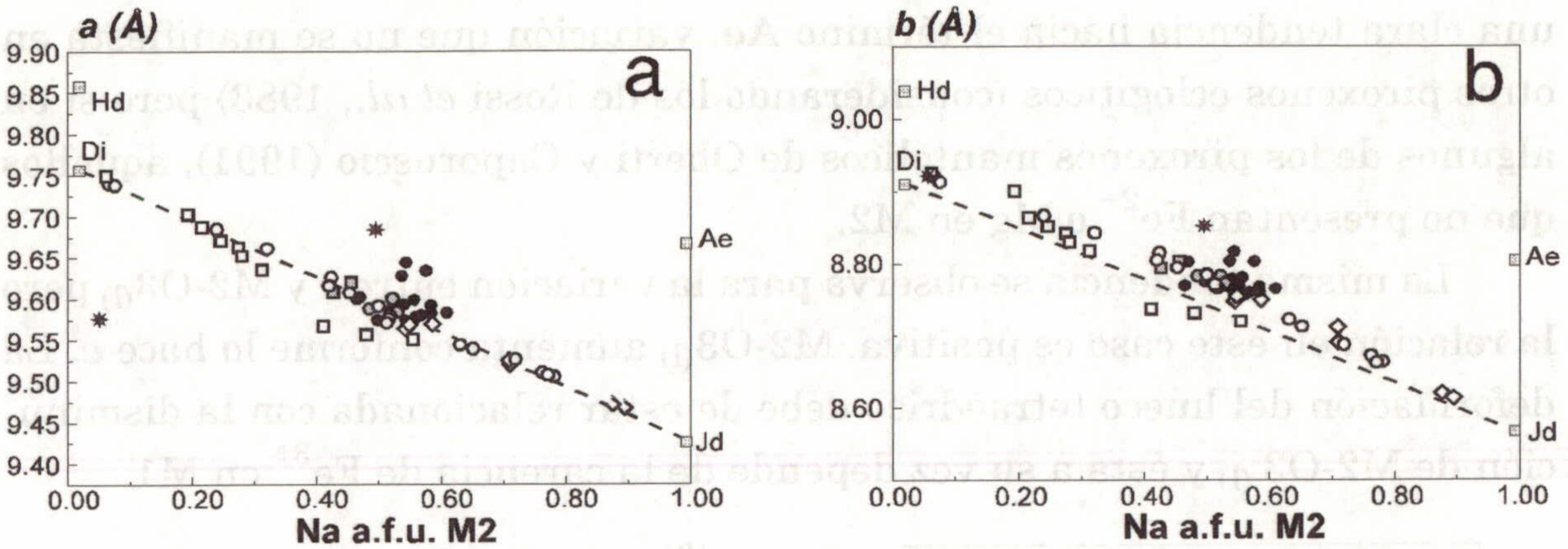


Figura 3.1.4.L. *Representación de los parámetros de la celdilla* ***a*** *(a),* ***b*** *(b),* ***c*** *(c),* ***β*** *(d) y V (e) frente al la ocupación del Na en M2. Las mayores desviaciones se presentan en c y el volumen con una clara tendencia hacia los valores correspondientes de la Ae. Símbolos igual que la figura 3.1.4.E.*

una clara tendencia hacia el término **Ae**, variación que no se manifiesta en otros piroxenos eclogíticos (considerando los de Rossi *et al.*, 1983) pero si en algunos de los piroxenos mantélicos de Oberti y Caporuscio (1991), aquellos que no presentan Fe^{2+} o Mg en M2.

La misma tendencia se observa para la variación entre ***c*** y $M2\text{-}O3_{(l)}$ pero la relación en este caso es positiva, $M2\text{-}O3_{(l)}$ aumenta conforme lo hace ***c***. La deformación del hueco tetraédrico debe de estar relacionada con la disminución de $M2\text{-}O3_{(l)}$ y ésta a su vez depende de la carencia de Fe^{3+} en M1.

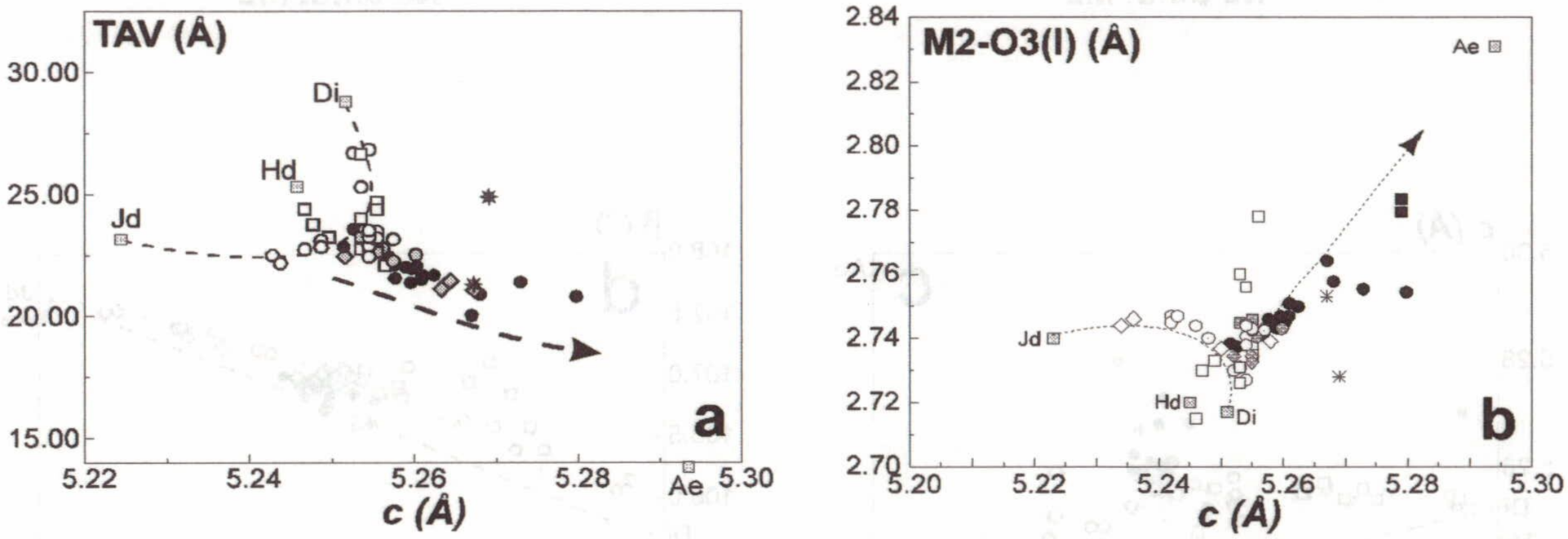


Figura 3.1.4.M. *Variación del TAV (a) y de la distancia de enlace M2-O3(l) (b) frente al parámetro c. Las muestras ricas en Ae se diferencian claramente del resto de los piroxenos metamórficos desviándose hacia el valor de la Ae. Símbolos igual que la figura 3.1.4.E.*

Orden en huecos octaédricos.

Se han refinado 3 cristales como P2/n. Estos cristales presentan un contenido bajo en Ae con respecto al grupo de cristales refinados como C2/c salvo FLUG-24 y FLUG-47. Estos dos últimos cristales presentan contenidos muy bajos en Ae y sin embargo fueron refinados como C2/c. Presentaron picos de intensidad discretos indicando la presencia real de reflexiones del tipo h+k=impar. No obstante, no fueron refinados como P2/n debido a que la relación de intensidades entre la reflexion de clase a y su correspondientes de clase b fueron bajas, hecho que fue observado en varios de los cristales refinados. Justamente éstos presentaron los contenidos más bajos en Ae a partir de los análisis de EMP realizados con posterioridad al refinamiento. En el apartado 3.2.2. correspondiente al estudio de APDs mediante TEM se presentan los datos correspondientes a estas muestras y como se verá resultaron estar

realmente ordenadas y presentan APDs. En los piroxenos P2/n, Al y Fe^{3+} se ordenan en M11 mientras que Mg y Fe^{2+} lo hacen en M1. Esta distribución provoca una diferencia de volumen entre ambos huecos. que puede emplearse como una medida del grado de orden (Rossi *et al.*, 1983). La figura 3.1.4.N. presenta la relación entre el cociente entre los volúmenes de los huecos M1 y M11 y la media del volumen entre estos dos huecos (que es función de la composición). Según Rossi *et al* (1983), las onfacitas de un mismo grupo de rocas se distribuyen según una campana en función de su contenido en Na y el grado de orden. Rocas formadas a diferentes temperaturas describen campanas diferentes con el máximo de orden para contenidos en Na de 0.5 a.f.u., siendo siempre las de mayor orden aquellas de menor temperatura (comparar

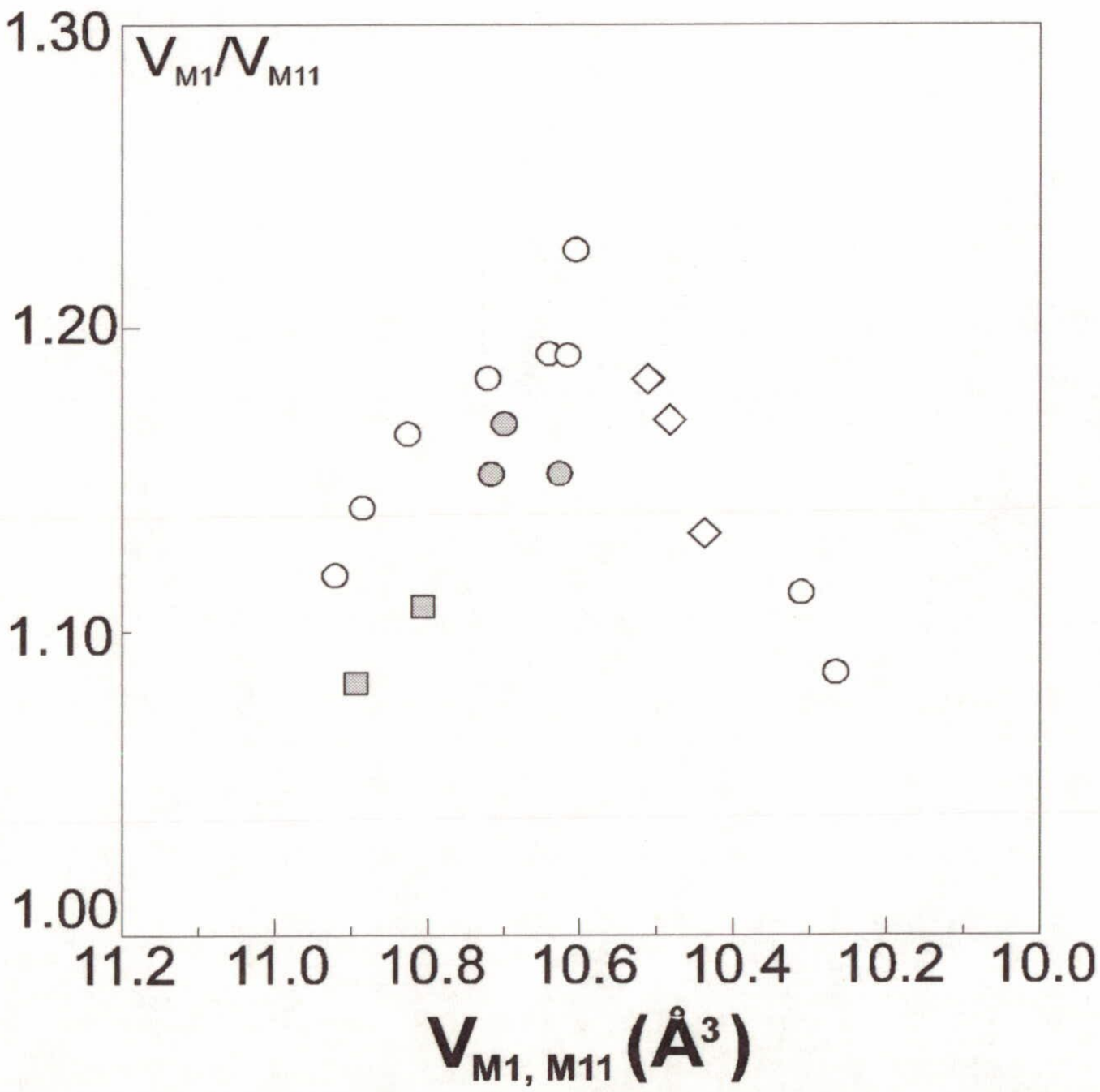


Figura 3.1.4.N. *Representación de un parámetro de orden (cociente entre los volúmenes de los dos huecos octaédricos, M1 y M11) frente a otro de composición (volumen medio del hueco octaédrico). Las muestras P2/n de este estudio (círculos grises) y las de Oberti et al (1987) (cuadrados grises) presentan un grado de orden inferior al esperable frente a los valores de Previde (1991) (rombos vacíos) y Rossi et al (1983) (circulos vacios) teniendo en cuenta que las condiciones térmicas de equilibrio calculadas son inferiores en el caso de Flemsoy (750°C, Oberti et al , 1987; Mork, 1985) y este estudio (630°C) frente a las de Nybo (850°C, Previde, 1990). Comparar con la figura 3.1.1.3.B.*

con la figura 3.1.1.3.B.). Al representar los datos de las onfacitas P2/n refinadas en este estudio y las refinadas por Oberti *et al.* (1987) estas se sitúan claramente por debajo de las curvas de rocas equilibradas en condiciones similares a cada uno de los dos grupos, en cuanto a temperatura se refiere. Este hecho se discute en el apartado 3.4.

3.2. ESTUDIO DE LOS APD EN PIROXENOS Y CINÉTICA DE ENFRIAMIENTO.

3.2.1. TERMODINÁMICA Y CINÉTICA DE LAS TRANSFORMACIONES EN PIROXENOS. Una introducción.

La cinética de las transformaciones en minerales es de interés por varios motivos:

a. Las tasas de reacción pueden ayudar a definir los campos de estabilidad de polimorfos, leyes cinéticas empíricas y la dependencia de éstas con la temperatura, la presión, la presión parcial de fluidos, etc.

b. La tasas de reacción pueden ser estudiadas por medio de los mecanismos de transformación .

c. Los experimentos en el laboratorio pueden ser extrapolados a condiciones geológicas tomando en cuenta la escala de tiempo adecuada a los diferentes procesos geológicos.

Entre los múltiples tipos de transformaciones que pueden suceder en los minerales uno de ellos son los procesos de orden-desorden. Antes de tratar las transiciones de fase de orden-desorden en piroxenos que son en las que nos centraremos en el presente trabajo es conveniente recordar algunos conceptos termodinámicos primordiales para comprender los procesos de orden-desorden. Asimismo es importante conocer las clasificaciones posibles de las transiciones de fase para saber donde se enmarcan los procesos de orden-desorden. También veremos la aplicación de la teoría de Landau y cómo es de gran importancia y utilidad en el estudio de las transiciones de orden desorden.

3.2.1.1. Termodinámica de las transiciones de fase.

En este apartado se tratará con conceptos de termodinámica básicos referidos en textos adecuados (Nordstrom y Munoz, 1985; Wood y Fraser, 1991; Chartterjee, 1991).

Comenzaremos por recordar algunos conceptos sobre entropía y desorden.

Cuando ocurre un cambio de estructura en un mineral, éste intercambia calor con el entorno. La entropía es la cantidad que mide el cambio en el estado de orden asociado al proceso, incluyendo el cambio de orden asociado al mineral y el cambio asociado a los alrededores del cristal. De acuerdo con la Segunda Ley de la Termodi-

námica, $dS > 0$ en cualquier reacción que proceda hacia el equilibrio. De modo que un mineral en el que ocurre un proceso de orden acompañando a una reacción, se liberará calor. Este calor incrementa la entropía de sus alrededores en una cantidad mayor a la reducida en el cristal de modo que se satisfaga la Segunda Ley:

$$dS > dQ/T$$

donde dQ es la cantidad de calor intercambiado con el sistema a la temperatura T. Dado que a presión constante $dQ = dH$

$$dS > dH/T$$

Cuando $dH\text{-}TdS = 0$ no se produce ningún cambio más y el sistema ha alcanzado el equilibrio. Cuando $dH\text{-}TdS > 0$ la reacción no se produce. Por lo tanto una reacción sólo procederá mientras $dH\text{-}TdS < 0$. A presión constante, la cantidad $dH\text{-}TdS$ se define como el cambio en la energía libre de Gibbs (G).

$$dG = dH - TdS$$

La entropía es un concepto poco intuitivo y puede ser explicado de un modo más concreto sobre la base atomística de la termodinámica estadística.

De acuerdo con Boltzmann, la entropía de un sistema en un estado determinado, viene dada por la probabilidad de la existencia de ese estado. El estado se refiere a una distribución concreta de los átomos en la estructura y sus niveles de energía vibracional. Esto se expresa matemáticamente como

$$S = k \ln \omega$$

donde ω es la probabilidad de que exista un estado determinado y k es la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} JK^{-1}). La probabilidad está relacionada con el estado de desorden o aleatoriedad en la estructura y puede ser expresada de un modo estadístico por el número de diferentes formas en las que los átomos pueden ordenarse.

Considerando una estructura con N posiciones atómicas y con dos tipos de átomos A y B cuyas fracciones atómicas son xA y xB, en la estructura habrá xAN átomos de A y xBN átomos de B distribuidos en N posiciones. El número de posibles disposi-

ciones, ω, será:

$$\omega = N!/(xAN)!(xBN)!$$

Cuando N es un número muy grande, como es el caso de un mol de mineral (número de Avogadro, 6.02×10^{23} mol^{-1}), la aproximación de Sterling ($N! = NLnN - N$) permite simplificar la expresión de la entropía

$$S = - Nk(xAlnxA + xBlnxB)$$

Dado que para un mol de sustancia N es el número de Avogadro (6.02×10^{23} mol^{-1}) y $Nk = R$, la constante de los gases (8.31 $Jmol^{-1}K^{-1}$), teniendo en cuenta además que en un mol de sustancia puede haber más de una posición en la que puede haber desorden

$$S = - nR(xAlnxA + xBlnxB)$$

esta es la expresión de la *entropía configuracional*. Dado que x_A y x_B son fracciones molares ($0<x_i<1$), **S** es siempre una cantidad positiva que se hará nula para $x = 0$ ó 1.

En el caso de una onfacita ($Si_2O_6Ca_{0.5}Na_{0.5}Al_{0.5}Mg_{0.5}$), los átomos de magnesio y aluminio ocupan huecos de coordinación octaédrica M1 y pueden intercambiarse entre ellos. Si los átomos de magnesio y de aluminio siempre ocupan posiciones concretas y diferentes en cualquier mol de onfacita diriamos que esta está ordenada y la entropía configuracional asociada a esta situación y a cada posición M1 sería nula. Por el contrario, si magnesio y aluminio ocupan huecos equivalentes indistintamente la entropía configuracional tomará valores en función de esta distribución y tendremos un situación de desorden.

Cuando se trata de la distribución de los electrones en átomos con capas externas incompletas hablamos de *entropía electrónica*. Los metales de transición poseen orbitales 3*d* incompletos y en ellos este tipo de entropía es especialmente importante.

Por ejemplo, un ion Ti^{3+} solo tiene un electrón 3*d* . Según la teoría del campo de cristal, en coordinación octédrica regular este electrón ocupa uno de los tres orbitales degenerados t_{2g} (los electrones d se distribuyen en cinco orbitales que se dividen en dos grupos en función de su probabilidad de distribución angular: t2g (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) y eg ($d_{x^2y^2}$ y d_{z^2})). Este electrón se puede distribuir entre los tres orbitales en un número de formas tal que, siguiendo la expresión anterior, $-3R1/3ln\,1/3 = 9.13$ $JK^{-1}mol^{-1}$. En un

hueco octaédrico distorsionado, no regular, desaparece la degeneración entre los tres orbitales t2g (ya no son equivalentes) y el electrón ocupará el orbital libre de menor energía desapareciendo de este modo la entropía electrónica asociada a esta configuración (efecto Jahn Teller).

En el caso del Fe^{3+} y Fe^{2+} en un octaedro distorsionado, los cinco electrones del Fe3+ tienen todos spin desparejo y ocupan los cinco orbitales, mientras que los seis electrones del Fe^{2+} se distribuyen de modo que el spin del electrón extra puede estar emparejado con cualquiera de los tres electrones t_{2g} con una entropía electrónica de -3R1/3ln1/3.

En relación con los cambios en la energía vibracional de una red se produce otro tipo de entropía conocida como *entropía vibracional*. Esta proviene de considerar el número de formas en que los átomos se distribuyen según los diferentes niveles de energía vibracional. La energía vibracional se mide a partir de la capacidad calorífica, que relaciona los incrementos de calor en un cristal con los incrementos en temperatura. Recordando que un fonón corresponde a un cuanto de energía vibracional, la capacidad calorífica depende de el número de formas en que los fonones se distribuyen en los diferentes niveles de energía vibracional disponibles.

A partir de la relación entre la capacidad calorífica a presión constante CP (CP = dQ/dT) y la entropía en un proceso en equilibrio (dS = dQ/T), se obtiene que dS/dT = CP/T de donde

$$S = \int C_P/T \, dT$$

la entropía a cualquier temperatura T1 viene dada por

$$S = S_0 + \int_0^{T1} \frac{C_P}{T} \, dT$$

donde S_o es la entropía a 0 K.

En el cálculo de la energía libre asociada a un proceso en el que dos o más átomos pueden intercambiarse entre posiciones cristalográficas equivalentes se debe de tener en cuenta la contribución de los tres tipos de entropía arriba mencionados (configuracional, electrónica y vibracional)

$$dG = VdP - SdT$$

que a presión constante

$$(G/T)P = - S$$

y a temperatura constante

$$(G/P)T = V$$

En una situación de equilibrio G = 0, y combinando las dos expresiones anteriores se obtiene la *relación de Clapeyron*, fundamental para el estudio de las transiciones de fase en equilibrio

$$\boxed{dP/dT = S/V}$$

Soluciones sólidas.

Denominamos *solución sólida* a una sustancia que es el resultado de la mezcla de sustancias de diferente composición con estructura equivalente o diferente. Estas sustancias tienen posiciones cristalográficas diferentes y ciertos átomos pueden intercambiarse entre ellas. Las cantidades termodinámicas de una solución sólida dependen de las de las fases puras implicadas.

En una solución sólida hay una contribución de la mezcla mecánica de los componentes y otra contribución debida a la mezcla química de éstos.

La energía libre de la solución depende de los valores de los términos puros, de modo que la mezcla mecánica de A y B resulta en

$$Gmec = X_A G_A + X_B G_B$$

y la energía libre total de la solución sólida

$$G_{SS} = G_{mec} + G_{mix}$$

Respecto a la aportación de la mezcla química a cada una de las variables termodinámicas son:

$$\Delta S_{mix} = - R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

Respecto a la entropía, asumiremos que el cambio en la entropía es el resultado de la sustitución de átomos. La energía extra proviene de las interacciones de los átomos substituyentes A y B. Suponiendo que ambos tiene la misma coordinación (z), si tenemos N átomos el número total de átomos vecinos más cercanos es 1/2Nz (1/2 es debido a que el número de enlaces es la mitad del número de átomos). Definiremos tres *parámetros de interacción*: ω_{AA} (que define la interacción entre dos átomos A vecinos), ω_{AB} (que define la interacción entre dos átomos A y B vecinos) y ω_{BB} (que define la interacción entre dos átomos B vecinos). Siendo la fracción de átomos A X_A y la de átomos B X_B, la probabilidad de enlaces AA es X_A^2, la de BB es X_B^2 y la de AB es $2X_AX_B$. y la energía total de interacción es:

$$H_{total} = 1/2Nz(X_A^2 \omega_{AA} + X_B^2 \omega_{BB} + 2X_AX_B \omega_{AB})$$

$$= 1/2Nz(X_A \omega_{AA} + X_B \omega_{BB} + X_AX_B (2 \omega_{AB} - \omega_{AA} - \omega_{BB})$$

donde los términos $1/2NzX_A \omega_{AA}$ y $1/2Nz X_B \omega_{BB}$ son las entalpias debidas a las fases puras (interacciones A-A y B-B) y la entalpía de mezcla asociada la solución sólida es

$$\Delta H_{mix} = 1/2NzX_AX_B (2 \omega_{AB} - \omega_{AA} - \omega_{BB})$$

El signo del término $(2 \omega_{AB} - \omega_{AA} - \omega_{BB})$ determina si la entalpía de la solución sólida es mayor o menor de la resultante de la mezcla mecánica de los dos componentes.

En función del valor de este término podemos clasificar las soluciones sólidas en:

Soluciones ideales. Son aquellas en las que $\Delta H_{mix} = 0$, $(2 \omega_{AB} - \omega_{AA} - \omega_{BB}) = 0$. En estas soluciones la energía interna no depende de la distribución de los átomos.

$$\Delta G_{mix} = -T\Delta S_{mix} = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

y teniendo en cuenta la energía libre debida a la mezcla mecánica, la energía

libre de la solución sólida será:

$$G_{SS} = X_A G_A + X_B G_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

En la figura 3.2.1.1.A. tenemos una representación de G versus X.

La temperatura sólo incrementa el valor negativo de ΔGmix. Esta situación ideal no se da en los minerales pues siempre hay una variación de la entalpía de mezcla por muy pequeña que sea.

Lo frecuente en minerales es que $\Delta Hmix \neq 0$. En este caso la magnitud concreta de una propiedad termodinámica y la prevista por un modelo ideal son diferentes. Esta diferencia se denomina propiedad en exceso y forma parte del término correspondiente a la mezcla química. Dependiendo que sea positiva o negativa tendremos diferentes tipos de soluciones.

$\Delta H_{mix} > 0$.

Veremos un ejemplo, la solución sólida regular. En la figura 3.2.1.1.B. tenemos una representación de ΔGmix frente a X y de T frente a X. La entalpía de mezcla es positiva y la entropía de mezcla depende sólo de los efectos configuracionales. A altas temperaturas $|T\Delta S_{mix}| > |\Delta H_{mix}|$ y ΔG será negativo en todo el intervalo de composición. A bajas temperaturas $|T\Delta S_{mix}| < |\Delta H_{mix}|$ resultando valores de ΔG_{mix} positivos. De este modo, la curva de ΔG_{mix} tendrá dos o más mínimos. Para los valores de X comprendidos entre los que existe un mínimo de ΔG_{mix}, la solución sólida toma valores de ΔG_{mix} mayores que la mezcla de dos fases, una de composición x_1 y otra de composición x_2 (figura 3.2.1.1.B). Cualquier solución sólida con una composición intermedia entre x_1 y x_2 reducirá su energía libre por medio de la desmezcla de la solución en dos fases de composición equivalente a la de los mínimos de ΔG_{mix}.

Cuando consideramos la variación de los mínimos con respecto a la temperatura (figura 3.2.1.1.C.) tendremos que, para un determinado valor de T, ΔH_{mix} deja de ser mayor que $-T\Delta S_{mix}$ y la solución sólida es estable. Representando los mínimos de ΔG_{mix} en función de la temperatura frente a la composición (X) obtenemos una curva que denominamos *solvus* o *binodal*. Esta curva delimita un campo a baja temperatura, en el cual la solución sólida no es estable y se produce la desmezcla en dos fases que, conforme desciende T, tienen composiciones progresivamente más ricas en cada uno de los términos puros.

Todo esto es lo que la termodinámica predice que debería ocurrir, pero pequeñas desviaciones del equilibrio provocarán comportamientos diferentes que estarán con-

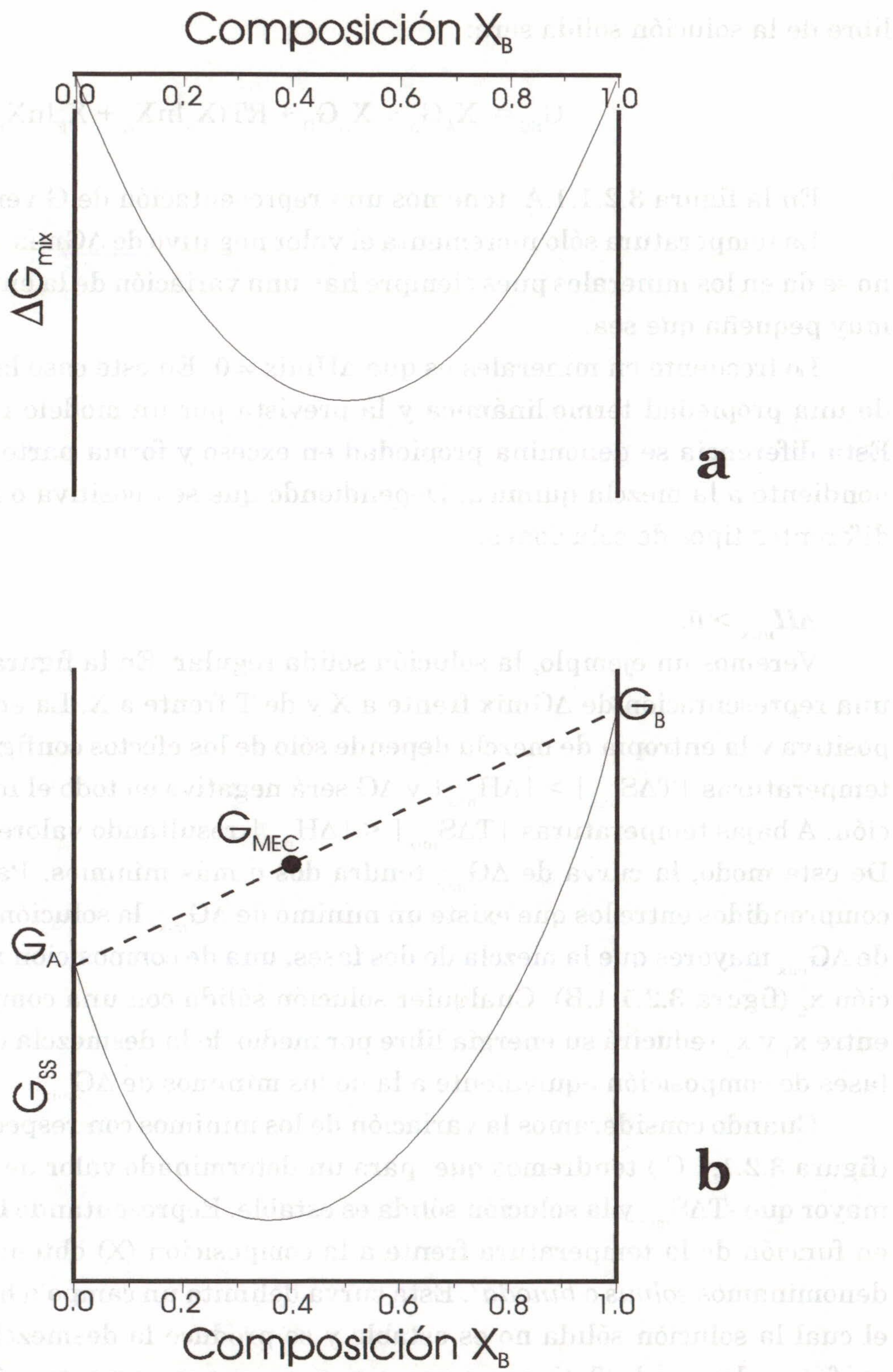


Figura 3.2.1.1.A. *Esquema de la relación entre la energía libre y la composición (X) en una solución ideal entre los términos puros A y B. En (a) se ha representado la relación entre G_{mix} y la composición mientras que en (b) se muestra cómo G_{ss} es función de G_{mix} y G_{mec}, siendo Gmec un valor comprendido en la línea recta de las energía libres de cada componente (A y B). Tomado de Putnis (1992).*

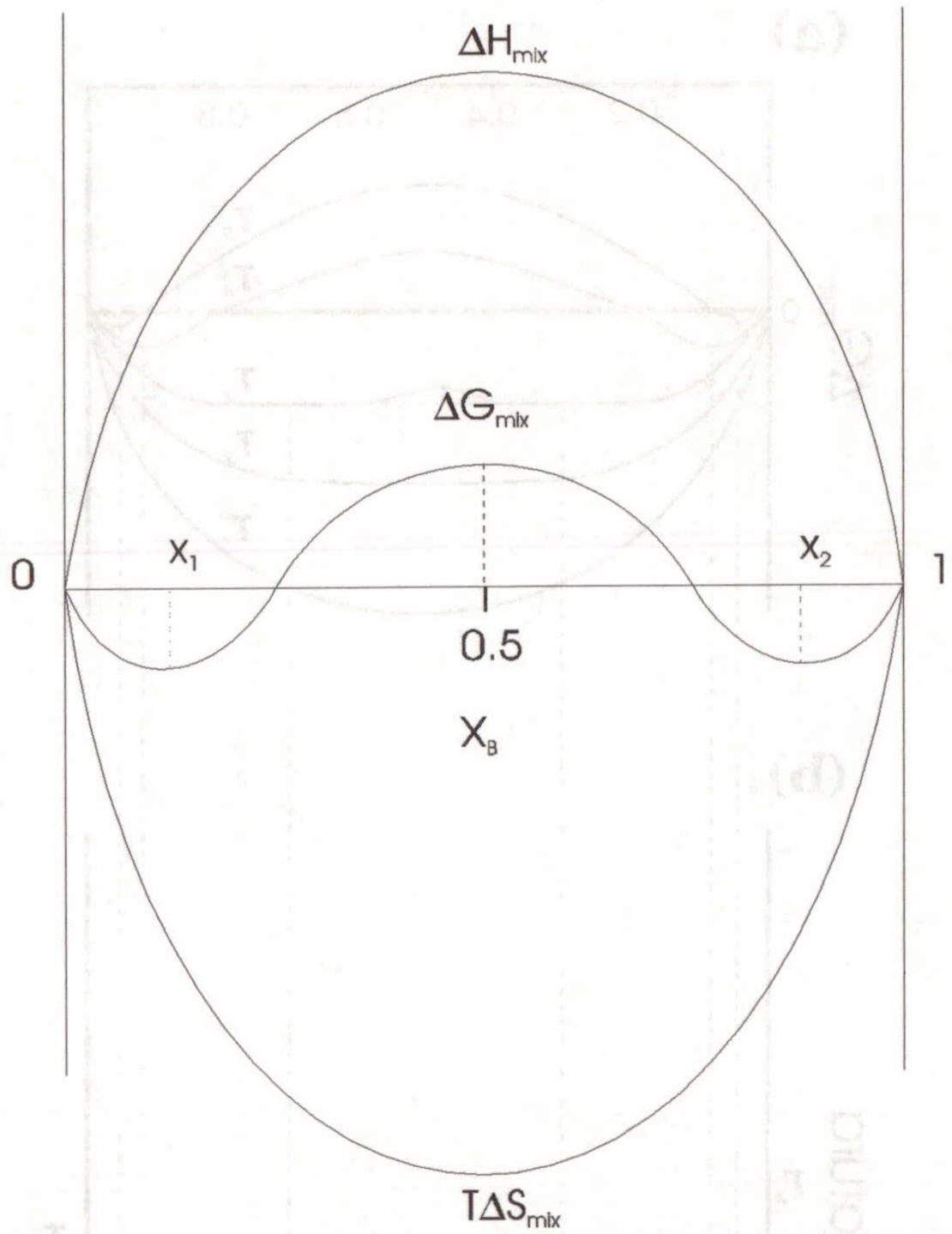


Figura 3.2.1.1.B. *La energía libre de una solución sólida regular es la resultante de la entalpía ΔHmix y del término -TΔSmix que es siempre negativo. La energía libre resultante es negativa en soluciones diluidas de un componente en otro pero se hace positiva para composiciones intermedias. Los dos mínimos de la curva de G ocurren a las composiciones x_1 y x_2 Tomado de Putnis (1992).*

trolados por la cinética que es la que finalmente determina lo que ocurrirá. Dos ejemplos de posibles razones por las que un proceso como el de desmezcla puede apartarse del equilibrio serían: **a**. la desmezcla involucra la nucleación de una segunda fase (esto implica una energía de activación que suele traer consigo una disminución de la temperatura de desmezcla); **b**. la formación de una nueva fase requiere difusión de uno de los componentes al lugar de nucleación (la difusión en estado sólido es muy lenta a bajas temperaturas).

Un caso especial de desmezcla es la ***descomposición espinodal***. El modelo de solución sólida regular predice que en la región en torno al valor de X en el que $d^2G/dX_2 = 0$ (es decir un punto de inflexión en la curva) la solución sólida es inestable frente a pequeñas fluctuaciones de la composición (figura 3.2.1.1.D.). En la región comprendida entre los valores de composición para los que $d^2G/dX_2 = 0$, cualquier pequeña fluctuación de la composición viene acompañada de una disminución de ΔG_{mix} (figura 3.2.1.1.D.a). Si la amplitud de estas fluctuaciones crece se produce un proceso

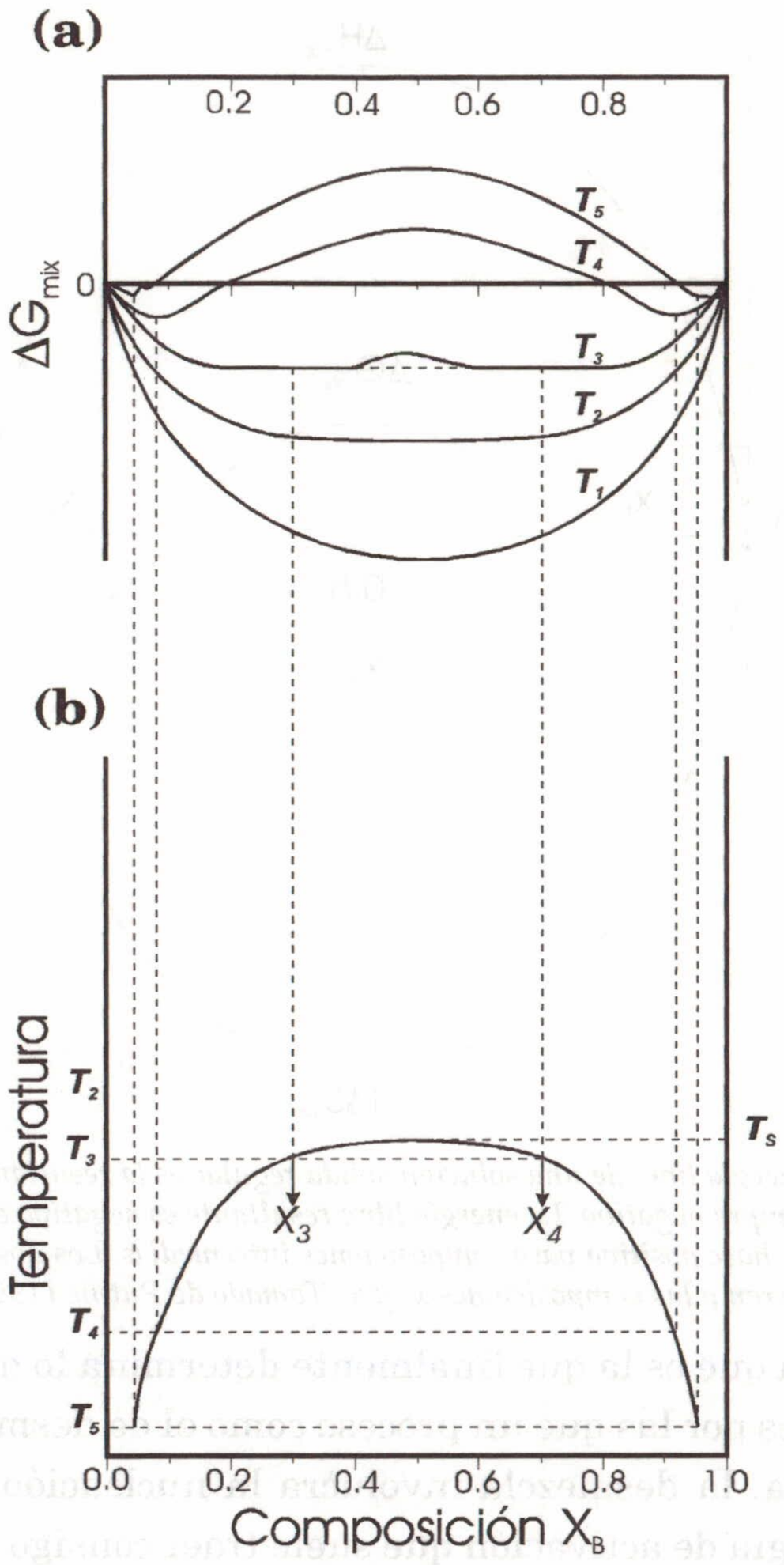


Figura 3.2.1.1.C. *Relación entre la dependencia de la energía libre de la temperatura y un diagrama de fase en equilibrio. (**a**) muestra la variación de la energía libre de mezcla ΔGmix en función de la temperatura en una solución sólida regular. Conforme disminuye la temperatura desde T_1 a T_5, disminuye el término -TΔS y se desarrollan dos mínimos en la energía libre (ver figura .2.1.1.B.). (**b**) la posición de los dosmínimos define la curva de solvus que describe la extensión del equilibrio de la solución sólida en función de la temperatura. Por encima de Ts hay solución sólida contínua, pero por debajo de esa temperatura, en la región limitada por el solvus, una situación de equilibro implica la desmezcla de dos fases separadas. Tomado de Putnis (1992).*

de desmezcla que se denomina *descomposición espinodal*.

En la región comprendida entre el mínimo de ΔG_{mix} y $Xd^2G/dX^2 = 0$, cualquier pequeña fluctuación de X produce un aumento en ΔG_{mix}.

En un diagrama T-X la localización de los puntos de inflexión de ΔG_{mix} para

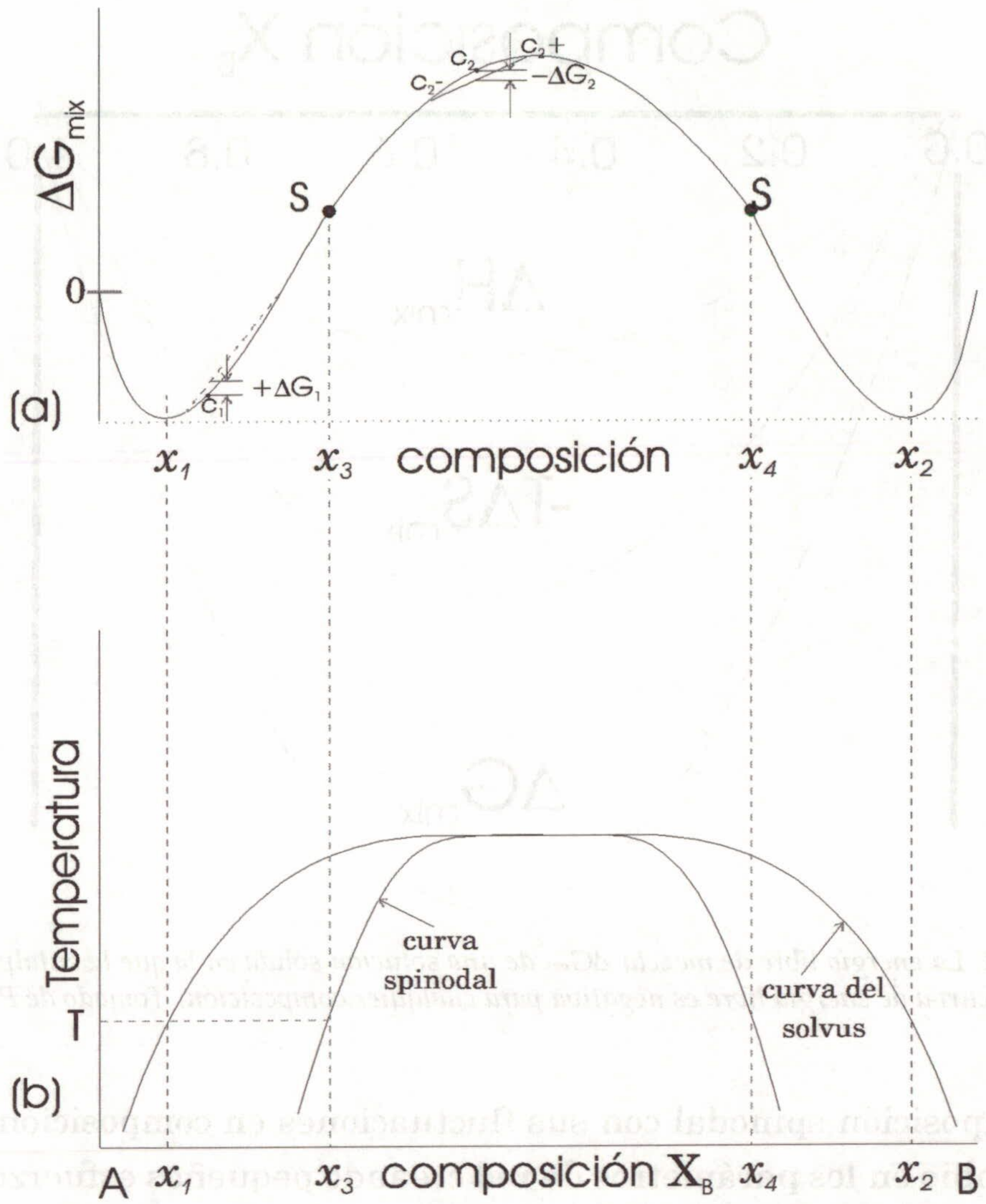


Figura 3.2.1.1.D. *(**a**) la curva ΔG_{mix} para una solución sólida regular en la cual la entalpía de mezcla es positiva. Esta curva posee dos puntos de inflexión S. Entre esos dos puntos, la energía libre de la solución sólida se reduce como respuesta a cualquier fluctuación de la composición. Para una composición c_2 las fluctuaciones composicionales entre c_{2+} y c_{2-} reduce la energía libre en ΔG_2.. Para composiciones fuera de esos puntos, como c_1, las fluctuaciones aumentan la energía libre. (**b**) La posición de los puntos de inflexión S, en función de la composición, define la curva espinodal, que se muestra junto con el solvus definido por la posición de los puntos tangentes a las curvas de energía libre. Tomado de Putnis (1992).*

diferentes T (es decir los valores para los que $d^2G/dX^2 = 0$) define una curva que se llama *curva espinodal* (figura 3.2.1.1.D.b). La descomposición spinodal no implica la nucleación de una nueva fase de composición muy diferente por lo que está energéticamente favorecida frente a la desmezcla o exsolución y por ello en el rango de composición de la espinodal esta será la dominante ocurriendo así un proceso metaestable ya que de no ser por los impedimentos cinéticos lo estable sería la exsolución.

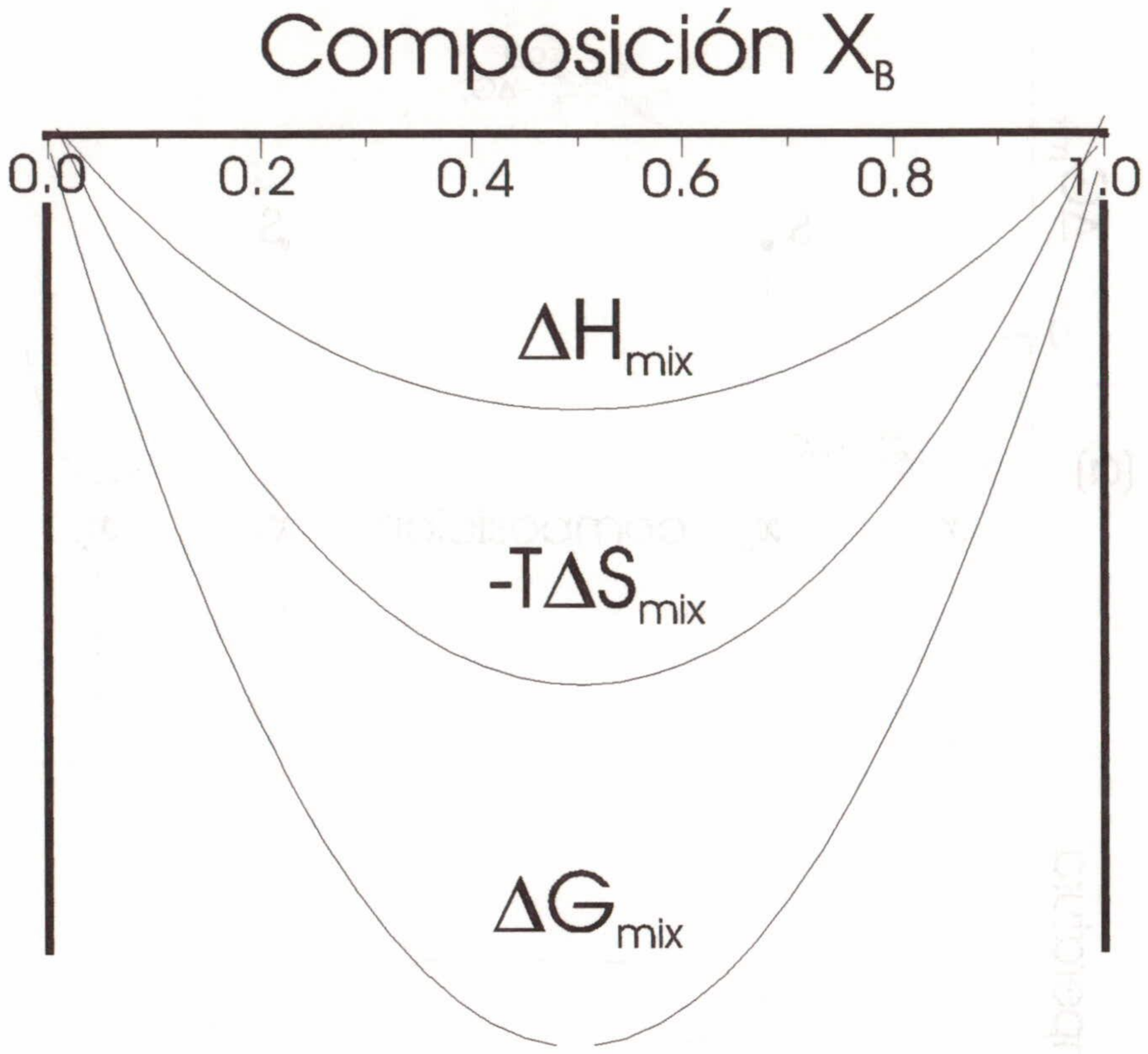


***Figura* 3.2.1.1.** *La energía libre de mezcla ΔG_{mix} de una solución sólida en la que la entalpía de mezcla ΔH_{mix} es negativa. La curva de energía libre es negativa para cualquier composición. Tomado de Putnis (1992).*

La descomposición spinodal con sus fluctuaciones en composición lleva consigo un pequeño cambio en los parámetros de red creando pequeños esfuerzos en el cristal que serán resueltos modulándose la amplitud de las fluctuaciones composicionales las cuales pasan a ser periódicas sinusoidales con una longitud de onda característica en minerales que oscila entre 50Å y 500Å.

$\Delta Hmix < 0$.

En este caso tanto la entalpía como la entropía contribuyen a una ΔG_{mix} negativa a cualquier temperatura por lo que la solución sólida es estable en todo el rango composicional (figura 3.2.1.1.E.). En el enfriamiento se tiende a incrementar el número de enlaces A-B. En una solución regular simétrica el mínimo de ΔG_{mix} se alcanza a 50:50 de A y B ($\omega_{AB} = \omega_{BA}$). En dicho mínimo la estructura puede estar completamente ordenada de modo que los átomos A y B se alternan en la estructura.

Pero el orden causa que los huecos que eran cristalográficamente equivalentes en un estado desordenado sean diferentes en el estado ordenado, y ello debido a que los átomos que se ordenan no son exactamente equivalentes. Esto sería una situación

de *orden convergente* ya que los huecos vuelven a ser equivalentes en el estado desordenado (e.g. orden de Mg,Al en la onfacita). Cuando los huecos son cristalográficamente diferentes incluso en el estado desordenado se habla de *orden no-convergente* (e.g. orden de Fe^{2+} y Mg en los huecos M1 y M2 en piroxenos).

Más adelante volveremos a tratar más a fondo la termodinámica de los procesos de orden.

Conviene anticipar que la energía libre de mezcla tiene dos componentes uno que se debe a la mezcla ideal y otro que describe las desviaciones de la idealidad o término en exceso.

$$G_{mix} = G_{id} + G_{ex}$$

por ello en las soluciones minerales resulta fundamental estudiar el término en exceso ya que éste será el responsable de las comportamientos no ideales.

Procesos reversibles e irreversibles. Concepto.

Cuando un proceso se puede producir en sentidos opuestos se dice que la transformación es reversible, conservando $\Delta S = 0$.

Normalmente no ocurre así. Las reacciones no se producen a la temperatura de reacción T_c ya que la energía libre de fases implicadas es la misma a dicha temperatura. Por ello, se requiere un reducción de G para que la reacción proceda dirigida por una fuerza motriz.

La nucleación de una fase conlleva una energía de activación (como se vio en el apartado anterior sobre transformaciones de fase) y es la magnitud de esta energía de activación la que condicionará una diferencia de T respecto de T_c.

En los procesos irreversibles el incremento de T necesario para que proceda la reacción depende de si requiere un calentamiento o un enfriamiento ya que a altas temperaturas se favorece la difusión de los cationes y por ello depende de la cinética del proceso.

A bajas temperaturas donde la cinética de los procesos está desfavorecida, se pueden alcanzar transformaciones que implican fases que no son termodinámicamente estables pero que están favorecidas cinéticamente frente a la fase estable correspondiente (la energía de activación relacionada con su nucleación, es inferior). Se accede entonces a fases *metaestables* y este tipo de equilibrio se denomina metaestable y está

gobernada por la regla de Ostawald (e.j. Morse y Casey, 1985).

La preservación de asociaciones de minerales estables en condiciones de P y T muy diferentes a las que las encontramos en la superficie de la corteza implica que todas estas asociaciones son metaestables en la superficie y da una idea de la extrema lentitud a la que proceden las transformaciones minerales retrógadas (aquellas que proceden a temperaturas progresivamente más bajas).

Es útil considerar el concepto de equilibrio parcial. Debido a la diferente cinética de las diversas reacciones que suceden en un sistema, un grupo de fases puede haber alcanzado el equilibrio mientras que otros grupos de fases pueden hallarse aún bastante lejos de conseguirlo. Es común que un sistema no llegue a alcanzar jamás su estado de mínima energía aunque en él se sucedan reacciones que tiendan a minimizar la energía libre.

3.2.1.2. Clasificación de las transformaciones de fase.

Se pueden seguir varios criterios para clasificar las transiciones de fase. Aqui presentaremos brevemente algunas.

A. Clasificación siguiendo el número de fases.

Reacciones del tipo $\alpha \Rightarrow \alpha + \beta$

La más característica es la precipitación de soluciones sólidas sobresaturadas. Esta precipitación se denomina continua puesto que la fase α, inicialmente sobresaturada (o subsaturada), se empobrece (o se enriquece) progresivamente en los átomos del constituyente más concentrado (menos concentrado) en la fase producto β, en forma de precipitados con una distribución homogénea.

Reacciones del tipo $\alpha \Rightarrow \alpha + \gamma$ ***ó*** $\alpha \Rightarrow \alpha' + \beta$.

Se caracterizan morfológicamente por un frente de reacción. Las fases producto $(\beta + \gamma)$ y $(\alpha' + \beta)$ forman una estructura en duplex laminar. Si las tres fases α, β y γ tienen estructuras diferentes se dice que la transformación es *eutectoide*. Si α tiene la misma estructura que α' pero composiciones claramente diferentes la transformación se denomina *discontinua*.

B. Clasificación siguiendo cambios en la composición química.

· *Variación en la concentración de los elementos constituyentes.*

Implica un proceso térmicamente activado y en función de la difusión de los elementos implicados distinguimos:

Difusión a larga distancia. En al menos una de las fases existe un flujo difusional real que se extiende a grandes distancias y está gobernado por la *ley de Fick* ($J = -D \delta C/\delta x$; siendo J el flujo de átomos por unidad de área en la unidad de tiempo, D el coeficiente de difusión, C la concentración de átomos en un lugar concreto del espacio y x la distancia).

Difusión a corta distancia. Corresponde a una redistribución de los átomos en alguna de las fases o a un intercambio entre dos fases a nivel de la interfase entre ambas.

· *Cambio de estructura sin cambio de composición.*

Incluye las transiciones polimórficas (aquellas en las que cambia la estructura sin cambiar la composición, v.g. andalucita-silimanita) y la recristalización. No implica difusión salvo un pequeño desplazamiento de átomos a muy corta distancia (del orden del enlace interatómico). Un cambio en la estructura puede realizarse de dos modos:

Transformación por desplazamiento. Por ejemplo, un paso de una estructura de alta simetría a otra de baja. No hay rotura de enlaces ni variación de los átomos vecinos (e.g. transformación de cuarzo-α a cuarzo-β). Si se describe la estructura en términos de poliedros, se modifica el ordenamiento de los átomos en ellos pero no la geometría del poliedro. Deben ser observadas las relaciones entre los cristales de las misma fase y el producto.

Transformación por reconstrucción. Se destruye la estructura de la fase y los átomos se incorporan individualmente a la nueva red. El crecimiento de la nueva fase puede ser bastante lento de modo que puede llegar a inhibirse. Los poliedros de coordinación pueden ser eventualmente conservados pero presentarán entre ellos nuevas relaciones estructurales (e.g. las transformaciones polimórficas de la sílice: cuarzo, tridimita, cristobalita, stishovita). No existe relación de orientación entre las fases (salvo que los núcleos estuviesen orientados) y la interfase es incoherente.

Las transiciones de orden-desorden escapan a esta clasificación ya que si bien implican un cambio en la simetría, también llevan consigo un cambio en el enlace a nivel de la primera capa de coordinación y una migración de átomos a corta distancia y por ello el proceso sería térmicamente activo.

C. Clasificación metalúrgica.

Las transiciones de fase también han sido clasificadas por los metalúrgicos en transiciones de fase homogéneas y heterogéneas.

Las *transformaciones homogéneas* se producen por procesos continuos que ponen en juego la unión entre los átomos.

Las *transformaciones heterogéneas* se producen por procesos discontinuos y localizados tales que a cada instante de la transformación un número limitado de átomos pasa de la disposición del reactivo a la del producto. Por ellos existen dominios transformados y dominios sin transformar.

Esta división es independiente de las estructuras y la distribución final de éstas. Asimismo, es demasiado simple y se contemplan numerosos casos intermedios.

· *Transformaciones heterogéneas.*

1) Transformaciones con crecimiento termo-activado.

En función de la eficacia de la difusión se distinguen:

- *Transformaciones con difusión a corta distancia.* (transformaciones alotrópicas, polimórficas, transiciones orden-desorden (dominios de antifase en onfacitas) y recristalización estática).

- *Transformaciones con difusión a larga distancia.* Están gobernadas por la difusión volumétrica (precipitación continua, reacciones proeutectoides) o por difusión atómica a nivel de interfases (reacciones eutectoides, precipitación discontinua).

- *Transformaciones por flujo de calor.* En la interfase de la reacción se libera calor que debe disiparse. Dependiendo de las propiedades térmicas de las fases involucradas el flujo de calor será isótropo o no. Si el flujo de calor no es isótropo se favorece en una de las fases y se introduce un parámetro añadido de control cinético. El flujo de calor ha de ser considerado en paralelo a la eficacia del proceso difusional. Ejemplo de estas transformaciones son los procesos de fusión y solidificación.

2) Transformaciones por crecimiento no activado térmicamente.

- Transformaciones martensíticas. Se producen por causa de un esfuerzo o deformación Estas pueden ser atérmicas o isotermales según el modo de nucleación.

Transformaciones martensíticas atérmicas son aquellas en las que la fracción transformada a partir de un valor de temperatura no depende del tiempo sino de la variación de la temperatura. Son independientes de la velocidad de enfriamiento y son incongelables, no es posible inhibirlas mediante un sobrenfriamiento rápido. Son reversibles. Ejemplo: la transformación de proto-enstatita en clinoenstatita; es incongelable, en sentido cinético, y un enfriamiento rápido produce una clinoenstatita con gran densidad de defectos de apilamiento.

Transformaciones martensíticas isotérmicas en las que la transformación depende del tiempo y no del grado de enfriamiento. Son fácilmente inhibibles mediante un enfriamiento rápido. Son irreversibles. La transformación de clino- a ortoenstatita y de orto- a protoenstatita son consistentes con una transición martensítica isotermal.

· *Transformaciones homogéneas.*

Un cambio de composición con respecto al valor medio de composición lleva consigo un incremento de la entalpía a temperatura constante que generalmente es negativo. Se producen fluctuaciones en la composición acompañadas de fluctuaciones en la entalpia, que son responsables de procesos de desmezcla. Un tipo de estas transformaciones son las espinodales responsables de exsoluciones y de ciertas transiciones de orden-desorden.

D. Clasificación termodinámica de las transiciones de fase.

Las transiciones de fases ocurren en respuesta un cambio en el medio externo al sistema. A la temperatura, o presión, de equilibrio a la que ocurre una transición de fase la energía libre de las fases implicadas es la misma por lo que no hay discontinuidad en G cuando se pasa de una fase a otra.

· Transiciones de primer orden.

Son aquellas en las que la primera derivada de G respecto de T ($\delta G/\delta T$) o respecto de P ($\delta G/\delta P$) son discontinuas. Dado que $\delta G/\delta T = -S$ y $\delta G/\delta P = V$, las transiciones de fase de primer orden se caracterizan por cambios discontinuos en S y V a Tc (tempera-

tura de reacción o temperatura crítica) así como de la entalpía (H). La capacidad calorífica a Tc es ∞ ya que el calor que se desprende en el proceso es empleado en la transformación de otras fases y no en un aumento de T.

· Transiciones de segundo orden.

En ellas la primera derivada de G es continua pero la segunda derivada es discontinua. El cambio en H es sin embargo continuo y no hay intercambio de calor latente asociado a estas transformaciones. Dado que

$$\delta 2G/\delta T2 = -\delta S/\delta T = -CP/T$$

$$y\ \delta 2G/\delta P2 = -V\beta;\ \delta 2G/\delta T\delta P = V\alpha$$

las discontinuidades ocurren en la capacidad calorífica específica a presión constante(C_P), la compresibilidad β y la expansión térmica α.

En muchas transiciones de segundo orden las transformaciones comienzan antes de que se alcance T_c y esta temperatura es a la cual la transformación es completa.

Es importante resaltar que la distinción entre transiciones de primer y segundo orden no siempre es fácil y en ocasiones es realmente difícil discernir el orden de la transición.

3.2.1.3. Termodinámica de los procesos de orden

A. Orden a corto rango y largo rango.

Una solución sólida que experimenta orden lo puede alcanzar en diferentes grados. Por ello cuando se trata el grado de orden hay dos conceptos fundamentales, orden a corto rango y a largo rango.

El orden a *corto rango* se define en términos de la proporción de átomos que poseen los átomos vecinos correctos, es decir, la proporción de átomos A rodeados por átomos B. El parámetro de orden a corto rango σ se define como

$$\sigma = (q-q_{aleat.})/(q_{max}-q_{aleat.})$$

donde q es la proporción de enlaces A-B entre átomos vecinos más próximos, qmax es la máxima proporción de enlaces A-B entre átomos vecinos más próximos en la estructura mejor ordenada y qaleat. es la proporción en una estructura desordena-

da aleatoriamente. Dada una composición AB, $q_{max} = 1$ y $q_{aleat.} = 0.5$ de modo que

$$\sigma = 2q-1$$

En la estructura aleatoria $\sigma = 0$ mientras que en la completamente ordenada $\sigma = 1$, de donde se deduce que sólo la composición estequiométrica AB es capaz de alcanzar un orden completo.

El orden a largo rango se define en función de la ocupación de los huecos no equivalentes llamados en una solución binaria A-B, α y β. Para una estructura completamente ordenada en la composición estequiométrica AB, todos los huecos α están ocupados por átomos A y todos los huecos β están ocupados por átomos B.

El parámetro de orden a largo rango Q se define de modo que la fracción de átomos en los huecos correctos viene dada por 1/2 (1 + Q) así como la fracción de átomos en huecos incorrectos es 1/2 (1 + Q). En una estructura desordenada Q = 0 mientras que en una completamente ordenada Q = 1.

El orden a largo rango que acompaña al enfriamiento sugiere un fenómeno por el cual todas las ocupaciones de los huecos en el cristal están correlacionadas. Pero antes de que se alcance una situación de orden a largo rango se produce algo de orden a corto rango que se distribuirá en pequeños dominios aunque la solución sólida sea todavía desordenada y los dominios no estén correlacionados. Las experiencias han mostrado que a temperaturas a las que el orden a largo rango ha desaparecido, es frecuente encontrar todavía orden a corto rango.

El grado de orden puede ser medido mediante difracción de rayos X: el orden a largo rango en el que dos huecos se vuelven cristalográficamente diferentes reduce la simetría Si esta reducción va acompañada de una reducción en la simetría translacional, de un aumento de la celdilla o de un cambio del tipo de red, produce la aparición de reflexiones de superred. Si el orden alcanzado es alto estas reflexiones serán netas y bien definidas en un diagrama de difracción; el orden a corto rango puede ser medido estudiando como de difusas se vuelven las reflexiones de superred con forme el orden pierde periodicidad.

Como consecuencia de la perdida de simetría translacional aparecen dominios de antifase en cuyos límite los huecos están relacionados por el vector de desplazamiento. Esto significa un problema en la definición de orden a largo rango. Por ello, el orden a largo rango se define en relación con el volumen de cristal que difracta coherentemente los rayos X. Conforme los dominios de antifase se hacen más pequeños que este volumen, las reflexiones de superred se vuelven más difusas.

B. Expansión de Landau de la energía libre.

Las transiciones de fase pueden ser estudiadas en términos de la teoría de Landau según la cual la energía libre de exceso de una transición de fase puede ser descrita en términos de la expansión polinómica del parámetro de orden Q:

$$Gex = \alpha Q + 1/2AQ^2 + 1/3\,\beta Q^3 + 1/4BQ^4 + \ldots$$

donde α, A, β, B son coeficientes que pueden depender o no de las propiedades del material o de las variables intensivas como la presión y temperatura.

De este modo las variables termodinámicas que actúan como fuerzas motrices pueden ser expresadas como expansiones Landau con el mismo parámetro de orden. Estas expansiones parecen ser efectivas para describir las transiciones de fase en los minerales en un rango de temperatura de interés geológico (Carpenter y Salje, 1989).

En el equilibrio $dG/dQ = 0$ y $d^2G/dQ^2 > 0$. Por encima de la temperatura crítica T_c el parámetro de orden en la estructura de alta simetría es $Q = 0$. Para que se satisfaga la condición de equilibrio el término lineal αQ ha de ser nulo. A es función de la temperatura de modo que

$$A = a(T\text{-}T_c)$$

siendo a otra constante. El resto de los coeficientes se asume que son independientes de la temperatura. De este modo la expansión de la energía libre queda

$$G_{ex} = 1/2a(T\text{-}T_c)Q^2 + 1/3bQ^3 + 1/4BQ^4 + \ldots.$$

La teoría de Landau también predice las condiciones de simetría necesarias para que una transición sea de segundo orden, aquellas en las que Q varía entre 0 y 1.

Para $dG/dQ = 0$ a T o Tc se obtienen dos soluciones, $Q = 0$ y $Q = -b/B$ (considerando que los términos por encima de Q^4 son insignificantes). Para que sea compatible con un cambio continuo de Q el coeficiente b ha de ser 0 y así todos los términos de coeficiente impar (Q^3, Q^5, Q^7 etc.).

Cuando los términos de orden impar están presentes en la expansión la transición es discontinua y es de primer orden.

Cuando los términos de coeficiente impar están ausentes Q puede variar de modo continuo entre 0 y 1 pero dependerá de los valores que tome B. Tenemos tres posibilidades:

a. $B > 0$.

Siendo el término de sexto orden insignificante la expansión describe una transición de segundo orden. La variación de Q respecto a la temperatura viene dada por

$$dG/dQ = a(T-T_c)Q + BQ^3 = 0$$

de donde $$Q = a/B(T_c-T)1/2$$

dado que por definición $Q = 1$ a $T = 0$, $a/B = 1/T_c$ y

$$Q = (T_c-T)/T_c^{1/2}$$

substituyendo esta expresión de Q en la expansión correspondiente a un proceso de segundo orden obtenemos la dependencia de la energía libre en exceso G con la temperatura

$$G = - a^2/4B(T-T_c)^2$$

A temperaturas inferiores a T_c queda establecido claramente la variación de Q posible para que se cumpla el mínimo posible de G cuyo desplazamiento es hacia valores mayores de Q conforme disminuye T (figura 3.2.1.3.A).

De la expresión anterior se pueden extraer otras magnitudes termodinámicas

$$S = -dG/dT = a^2/2B \cdot (T - T_c) = -1/2 \cdot aQ^2$$

$$H = G + TS = -1/2 \cdot aT_cQ^2 + 1/4 \cdot BQ^4$$

$$CP = T \cdot dS/dT = a^2/2B \cdot T$$

b. $B < 0$.

Esto implica que a y c han de ser positivos. Para $T < T_c$ cuando $Q > 0$ el término de sexto orden ha de ser significativo obteniéndose en el equilibrio

$$dG/dQ = 0 = a(T-T_c)Q + BQ^3 + cQ^5$$

de donde

$$Q^2 = \frac{-B \pm \left[B^2 - 4ac(T-T_c)\right]^{1/2}}{2c} \text{ c ó } Q = 0$$

expresión que describe una discontinuidad para Q en función de T, por lo que la transición sería de primer orden (figura 3.2.1.3.B.).

La temperatura de transformación no coincide con T_c y se denominará T_{tr}. Es a esta $T_{tr} > T_c$ cuando se produce el equilibrio entre la fase de alta temperatura, $Q = 0$, y la de baja temperatura, $Q = Q_o$.

De la ecuación anterior se deduce que la temperatura de transformación

$$T_{tr} = T_c + \frac{3B^2}{16ac}$$

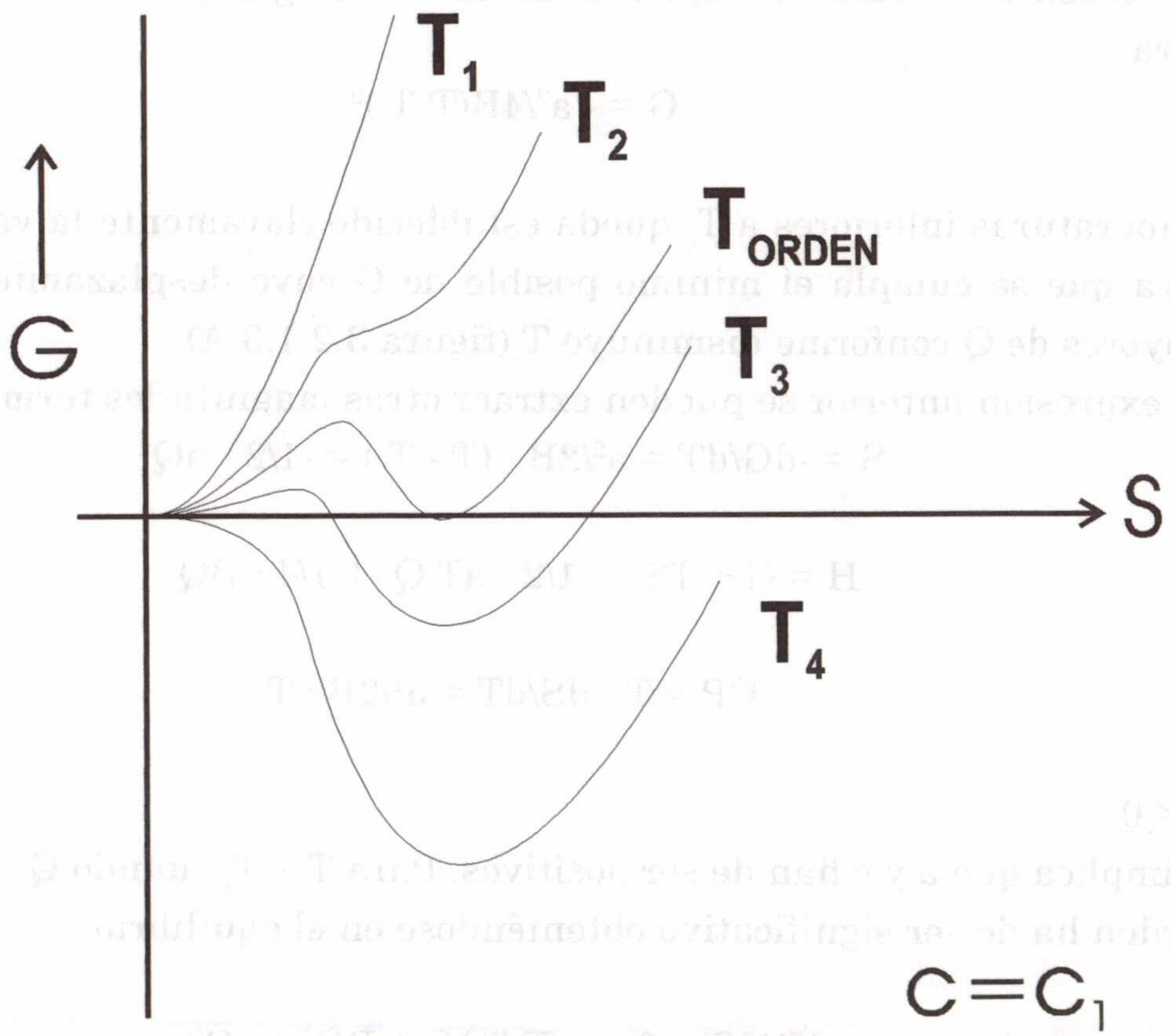


***Figura 3.2.1.3.A.** Variación de la energía libre en función del parámetro de orden S para una transición de segundo orden. Por encima de T_{orden} cualquier grado de orden aumenta la energía libre. Por debajo de T_{orden} hay una trayectoria continua desde S=0 hasta el el valor de G de equilibrio. Tomado de Carpenter (1980).*

y

$$Q_o = \pm\left[\frac{-4a(T_{tr} - T_c)}{B}\right]^{1/2}$$

Conforme mayor sea Q_o la transición será más fuertemente de primer orden. Conforme más negativo sea B, mayor será el salto de primer orden y mayor será la diferencia entre T_{tr} y T_c.

c. B = 0.

Este caso intermedio entre los dos anteriores es denominado «tricrítico» y corresponde al límite entre una transición de primer orden (B < 0) y una de segundo orden (B > 0). Cuando B = 0 la expansión de Landau debe incluir el término de sexto orden con c positivo de modo que se produzca un mínimo en la parte de menor temperatura, y G vendrá dado por

$$G = 1/2\ a(T-T_c)Q^2 + 1/6\ cQ^6$$

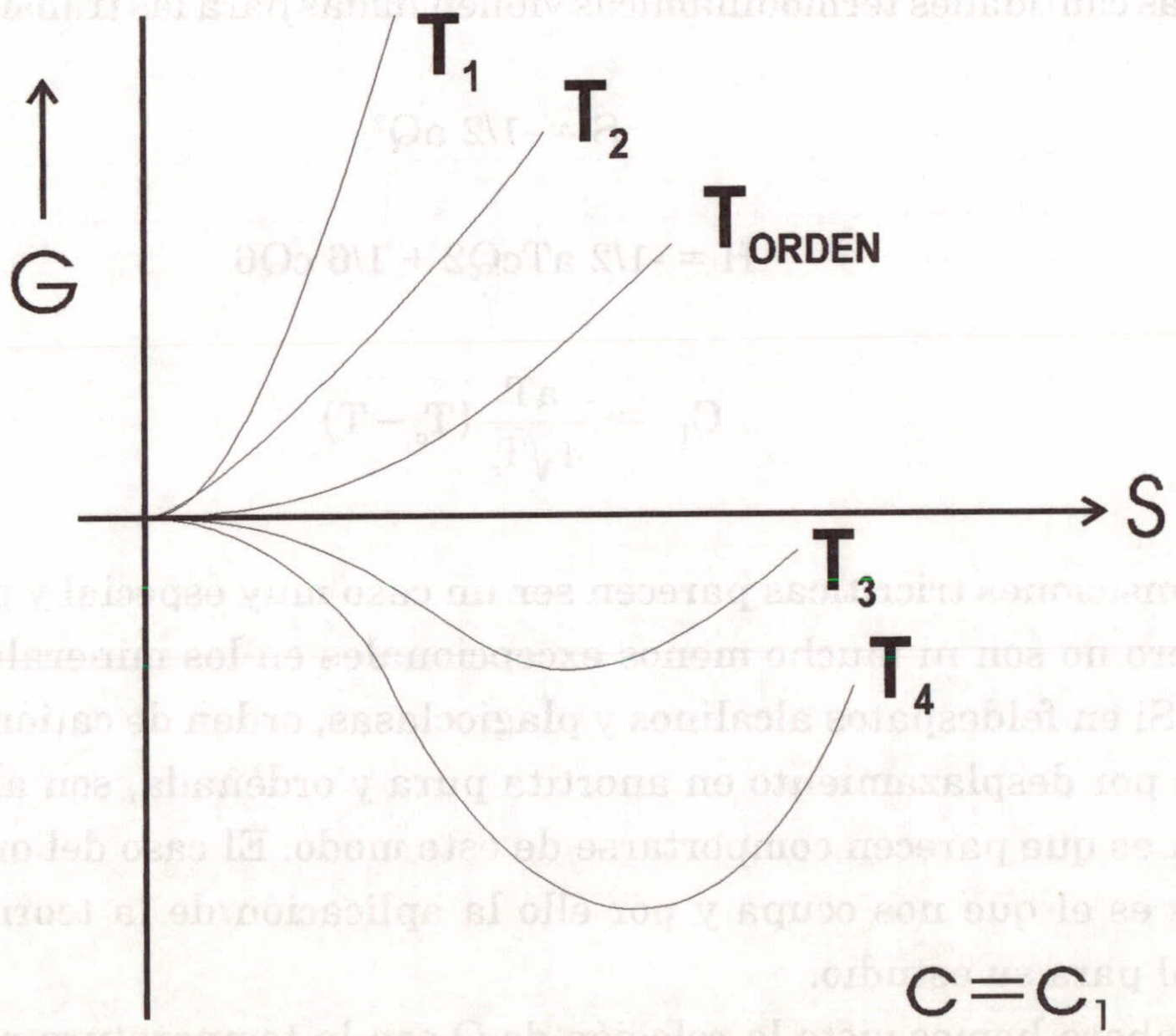


Figura 3.2.1.3.B. *Variación de la energía libre en función del parámetro de orden S (Q) para una transformación de primer orden. Por encima de la energía de transición* T_{orden} *cualquier grado de orden aumenta la energía libre. A* T_{orden} *un material desordenado (S=0) está en equilibrio con un material con un grado de orden* S_1*. Existe una discontinuidad a esta temperatura ya que ningún grado de orden intermedio entre* S_1 *y el material desordenado es posible. A temperaturas inferiores (*$T_1 > T_2 > T_{orden} > T_3 > T_4$*), la discontinuidad se reduce hasta que a* T_4 *el parámetro de orden en equilibrio se puede alcanzar mediante un aumento de S. Tomado de Carpenter (1980).*

de donde la variación en equilibrio de Q respecto de T será

$$Q = a/c\ (T_c - T)^{1/4}$$

y $T_c = c/a$ por lo que

$$Q = [(T_c - T)/T_c]^{1/4}$$

siendo continua la variación de Q entre Q = 0 y Q = 1. Esta expresión es similar a la obtenida para las transiciones de segundo orden, por lo que la expresión puede quedar como

$$Q = [(T_c - T)/T_c]^{\beta}$$

donde β se denomina «exponente crítico» y describe la variación del parámetro de orden con la temperatura en las transiciones continuas. En casos ideales β será 1/2 en las transiciones de segundo orden y β = 1/4 en las transiciones tricríticas.

Las otras cantidades termodinámicas vienen dadas para las transiciones tricríticas como

$$S = -1/2\ aQ^2$$

$$H = -1/2\ aTcQ2 + 1/6\ cQ6$$

$$C_P = \frac{aT}{4\sqrt{T_c}}(T_c - T)^{-1/2}$$

Las transiciones tricríticas parecen ser un caso muy especial y por lo tanto poco frecuente pero no son ni mucho menos excepcionales en los minerales. Transiciones de orden Al,Si en feldespatos alcalinos y plagioclasas, orden de cationes en onfacitas, transiciónes por desplazamiento en anortita pura y ordenada, son algunos ejemplos de transiciones que parecen comportarse de este modo. El caso del orden de cationes en onfacitas es el que nos ocupa y por ello la aplicación de la teoría de Landau es fundamental para su estudio.

Hasta ahora hemos visto la relación de Q con la temperatura pero si queremos tener en cuenta los efectos de la presión, el cambio de volumen o bien el efecto de cambiar la composición, debemos incluirlo en los coeficientes a y B.

Efecto de la presión.

Antes hemos asumido que en la expansión de la energía libre sólo Q^2 depende de la temperatura y lo mismo ocurre con la presión, de donde

$$G = 1/2a(T-T_c)Q^2 + 1/4BQ^4 + ...+ 1/2\ a_vPQ^2$$

donde av es un coeficiente que describe la dependencia de la presión.

Reordenando la expresión anterior e introduciendo un nuevo valor para la temperatura de transición $= T_c - a_v/a\ P$ nos queda

$$G = 1/2a(T-Tc^*)Q2 + 1/4BQ4 + ...$$

así, T_c sería la temperatura de transición a presión cero y T_c^* es la temperatura de transición a presión P. La presión a la que ocurre la transición es

$$Pc = a/a_v \cdot (T_c - T_c^*)$$

El efecto de la presión en una transición de segundo orden será inducir un cambio lineal en la temperatura de transición de modo que si el volumen en exceso es positivo, a_v será positivo y un incremento de presión producirá una disminución de la temperatura de transición.

Efecto de un cambio en la composición.

Es frecuente que las transiciones de fase que implican términos puros de una solución sólida, aumenten o disminuyan su temperatura de transición por un cambio en la composición. La adición de un componente extra produce un termino extra en la expansión de la energía libre. Dependiendo de la cantidad de impureza añadida, X (fracción molar del componente añadido) el efecto será mayor o menor. Este efecto va emparejado con un cambio en el parámetro de orden Q. Este efecto emparejado produce la adición de un término en potencia de segundo orden a la expansión de la energía libre de modo que

$$G = 1/2a(T - T_c)Q^2 + 1/4BQ^4 + 1/6\ cQ^6 +....+ mXQ + nXQ^2$$

el comportamiento observado indica que el término lineal (mXQ) no es significativo por lo que

$$G = 1/2a(T - T_c + 2n/a \cdot X)Q^2 + 1/4BQ^4 + 1/6\ cQ^6 ....$$

y como antes podemos expresar lo anterior en función de la temperatura de transición Tc*

$$T_c^* = T_c - 2n/a \cdot X$$

La teoría de Landau falla si intentamos modelizar el orden a corto rango o bien para el intervalo de temperatura cercano a T_c donde las fluctuaciones locales de Q exceden al valor global de Q en todo el cristal. Este intervalo es conocido como intervalo de Ginzburg y es de unos pocos grados por lo que no supone una seria limitación a la aplicabilidad de la teoría (Carpenter y Salje, 1989).

C. Diagramas de fase para procesos continuos y discontinuos de orden.

Existen dos tipos posibles de diagramas de fase para un proceso de orden dependiendo que éste sea discontinuo o continuo (de primer o segundo orden respectivamente).

Diagramas para transformación de primer orden.

Las transiciones de primer orden presentan una discontinuidad en la primera derivada de G con respecto a Q, como se ha comentado antes. También vimos como la energía libre varía en función de Q en relación con T. A T_{tr} teníamos que hay un valor de $Q \neq 0$ en equilibrio con $Q = 0$ indicando una discontinuidad en el cambio del orden (figura 3.2.1.3.A.). Este comportamiento sugiere que algunas regiones con cierto grado de orden a largo rango pueden crecer junto a material desordenado. A temperaturas por encima de T_{tr} cualquier incremento en el grado de orden lleva implícito un aumento de G. A temperaturas inferiores a T_{tr} la discontinuidad persiste pero llega un momento en que puede desaparecer (lo cual no es necesariamente cierto para todas la transiciones de primer orden). Para este valor de $T < T_{tr}$ la estructura desordenada es inestable frente a cualquier cambio en el grado de orden y puede alcanzarse un proceso de orden continuo impuesto por el mínimo de la energía libre. Por analogía con el proceso continuo de descomposición espinodal este mecanismo de orden continuo se ha dado en llamar *orden espinodal*.

En las transiciones de primer orden se pueden tratar por separado dos curvas de energía libre una que se refiere a la solución ordenada y la otra a la desordenada. Por

encima de T_{tr} la curva de G para la solución desordenada cae por debajo de la curva de la solución ordenada en todo el intervalo de composición (figura 3.2.1.3.C.a.). A T_{tr} ambas curvas son tangentes para una composición 50:50 (figura 3.2.1.3.C.b.). A $T < T_{tr}$ el equilibrio viene definido por las tangentes comunes a ambas curvas. Las dos tangentes definen 4 composiciones y cinco campos composicionales (figura 3.2.1.3.C.c.). Una sección T-X que representa las diferentes situaciones a temperaturas mayores,

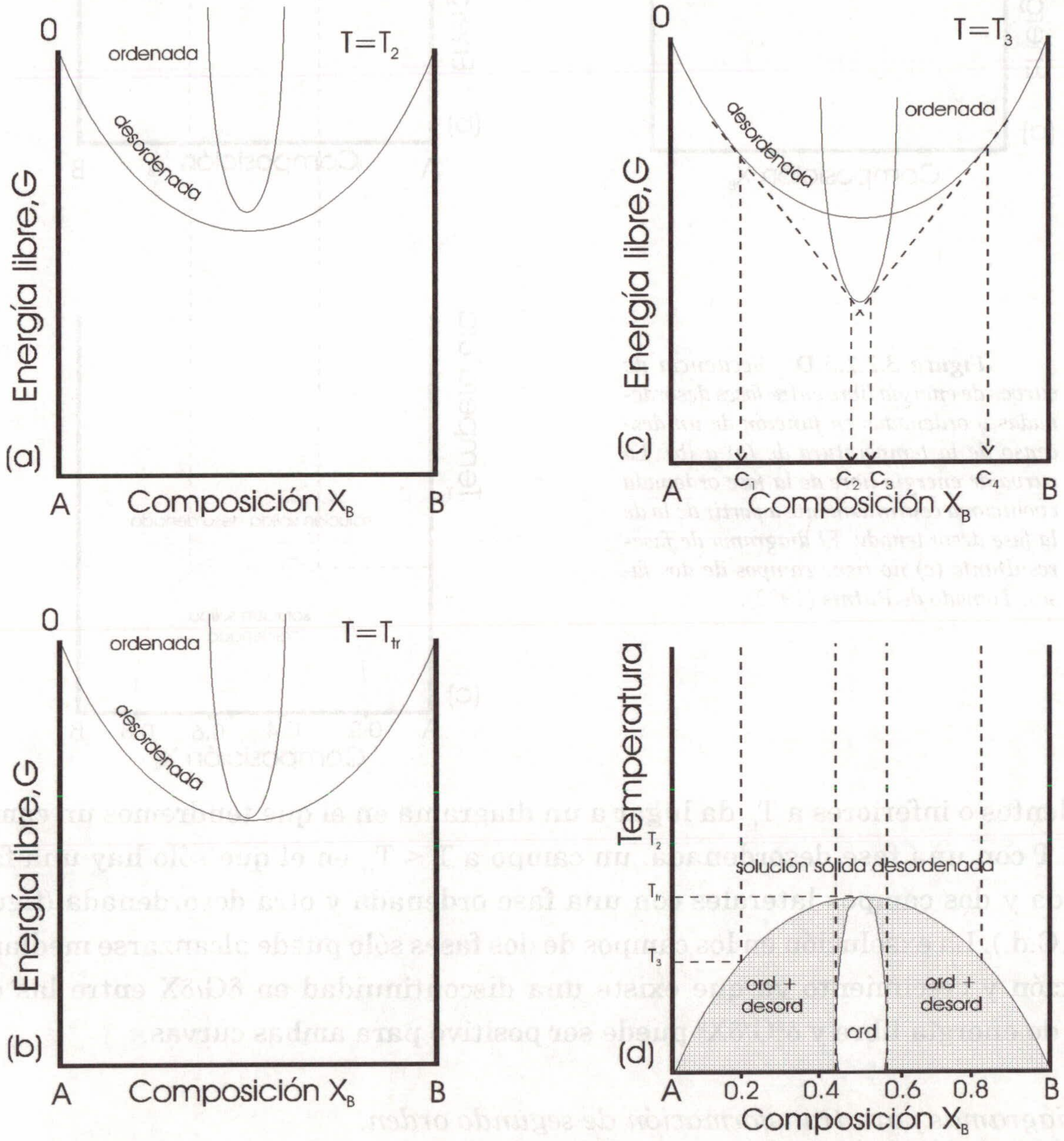


Figura 3.2.1.3.C. *Secuencia de curvas de energía libre para fases ordenadas y desordenadas en una transición de primer orden, conforme disminuye la temperatura de (a) a (c). Por debajo de T_{tr} las tangentes comunes definen el campo de dos fases (sombreado) en el diagrama de fases (d). Entre estas dos regiones de dos fases existe un campo estrecho en el que es estable la fase ordenada. Tomado de Putnis (1992).*

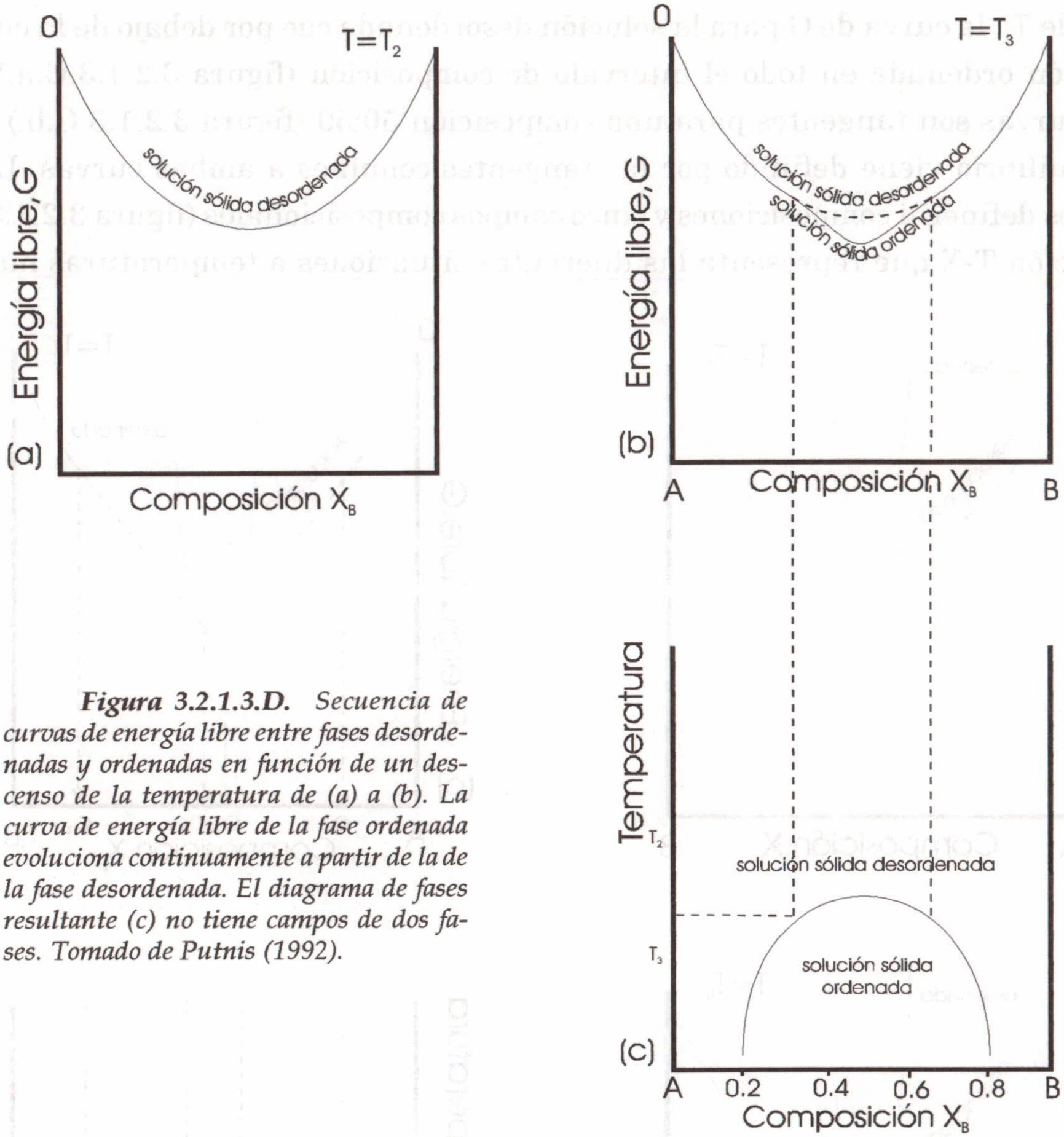


Figura 3.2.1.3.D. *Secuencia de curvas de energía libre entre fases desordenadas y ordenadas en función de un descenso de la temperatura de (a) a (b). La curva de energía libre de la fase ordenada evoluciona continuamente a partir de la de la fase desordenada. El diagrama de fases resultante (c) no tiene campos de dos fases. Tomado de Putnis (1992).*

equivalentes o inferiores a T_{tr} da lugar a un diagrama en el que tendremos un campo de alta T con una fase desordenada, un campo a $T < T_{tr}$ en el que sólo hay una fase ordenada y dos campos laterales con una fase ordenada y otra desordenada (figura 3.2.1.3.C.d.). La exsolución en los campos de dos fases sólo puede alcanzarse mediante nucleación y crecimiento ya que existe una discontinuidad en $\delta G/\delta X$ entre las dos curvas de energía libre y $\delta^2 G/\delta X^2$ puede ser positivo para ambas curvas.

Diagramas para transformación de segundo orden.

En la figura 3.2.1.3.B. podemos ver la variación de G respecto de Q a diferentes temperaturas. Para cualquier temperatura el valor de equilibrio de Q ocurre para un mínimo de G en todo el intervalo de composición y Q aumente conforme disminuye T

$< T_{tr}$. De este modo hay una transformación continua en equilibrio en la que Q aumente de modo continuo. La variación de G respecto a la composición se representa mediante una sola curva que aumenta su concavidad conforme disminuye la temperatura (figuras 3.2.1.3.D.a y b.). En el diagrama T-X no aparecen, por lo tanto, campos laterales de dos fases (figura 3.2.1.3.D.c.).

D. Diagramas para sistemas con orden y exsolución sobreimpuesta.

Dado que los procesos de orden son aquellos en los que $\Delta H_{mix} < 0$, no parece que orden y desmezcla (que requiere $\Delta H_{mix} > 0$) sean compatibles. Pero esto es sólo considerando soluciones sólidas regulares. Si se consideran modelos de solución más sofisticados (e.g. modelos regulares asimétricos, modelos de solución no ideal) podemos tener que ΔH_{mix} de la fase desordenada sea positiva (como correspondería a una situación de desmezcla) mientras que la de la fase ordenada es negativa.

La relaciones topológicas de un sistema de este tipo se derivan de la superposición de las curvas de G correspondientes para orden y desmezcla. Dado que hay transiciones de orden continuas y discontinuas tendremos de nuevo dos tipos de diagramas.

Orden discontinuo y exsolución.

Al disminuir la temperatura, un cristal desordenado de composición c1 (figura 3.2.1.3.E.a. y b.) puede descomponerse y luego ordenarse o bien ordenarse y posteriormente presentar exsolución. Lo último sería lo esperable dado que la cinética de orden es más rápida que la de desmezcla. De este modo no será posible una descomposición continua o spinodal y se requiere nucleación y crecimiento que dará lugar a una fase desordenada dado que existe una discontinuidad en $\delta G/\delta X$ y para la fase ordenada $\delta^2 G/\delta X^2$ puede ser positivo. Un cristal de composición c_2 sufrirá descomposición espinodal hasta que llegue un momento en el que uno de los componentes de la modulación alcance una composición crítica (el límite de composición para orden continuo) y este comience a ordenarse.

Orden continuo y exsolución.

Cuando el orden es de segundo orden o superior existen dos tipos de descomposición spinodal (figura 3.2.1.3.F.a. b.). Dependiendo que los puntos de intersección entre la curva de G para la solución ordenada y para la desordenada, x_1 y x_2, estén entre los puntos de inflexión , s_1 y s_2, de la curva de la solución desordenada, o fuera de este intervalo, la descomposición espinodal será más o menos inestable. Además existe un

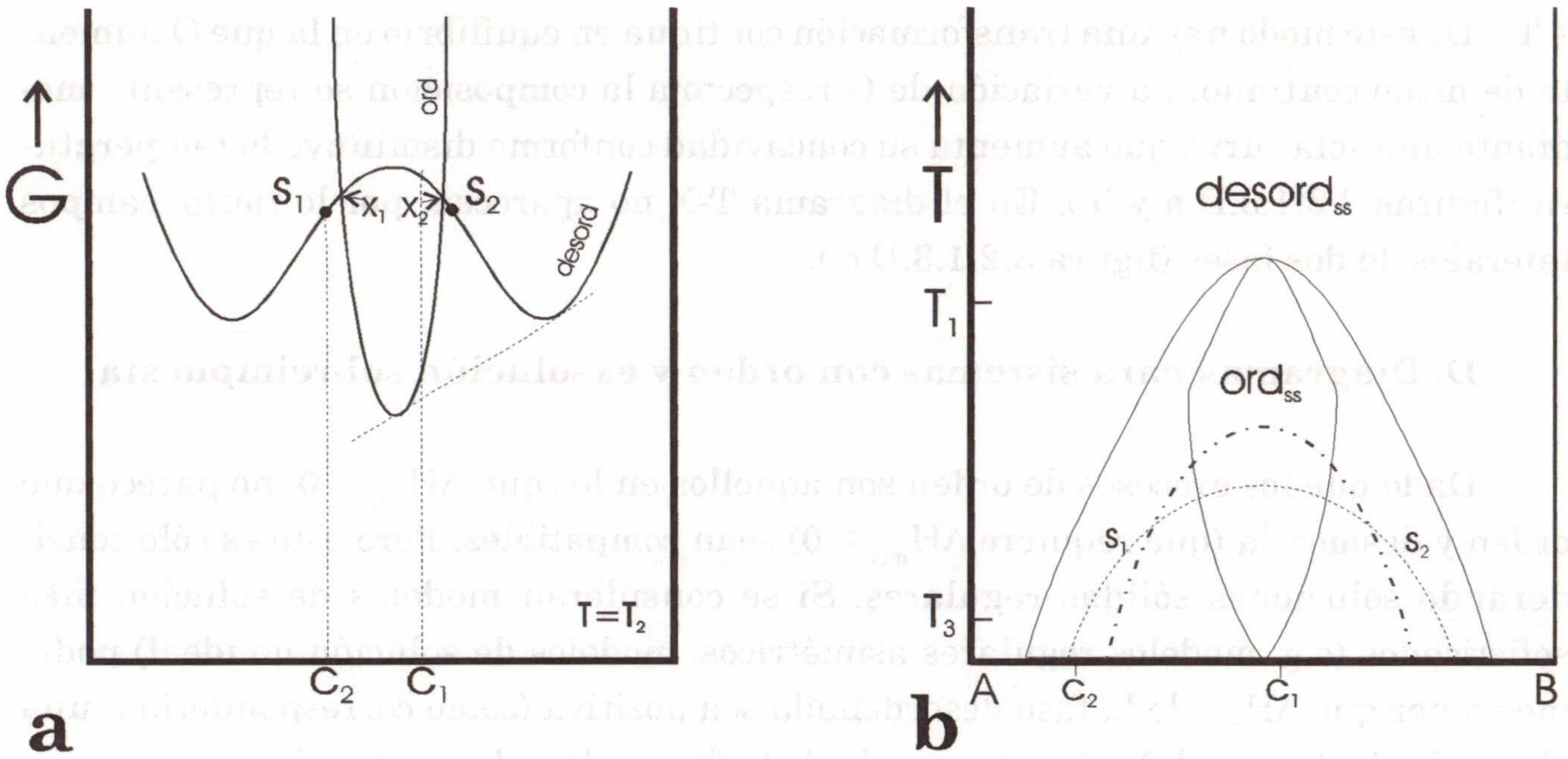


Figura 3.2.1.3.E. *Diagramas de fases para una solución sólida binaria con miscibilidad limitada y una fase ordenada intermedia. (a) Relaciones de energía libre a bajas temperaturas en una transformación de primer orden. Un cristal desordenado de composicón c_1 puede descomponerse mediante un mecanismo espinodal y luego ordenarse u ordenarse primero y luego exsolver una fase desordenada por nucleación y crecimiento. Los cristales con composición c_2 pueden sufrir descomposición espinodal hasta que la composición de uno de los componentes pase al campo de fase ordenada. En este momento puede comenzar el orden en este componente. (b) Diagrama de fase en el que la línea discontínua es el espinodal coherente para la fase desordenada y la linea de trazos y puntos es el límite en el cual un mecanismo de orden contínuo es posible. Tomado de Carpenter (1980).*

espinodal condicional (sólo existe si la fase ordenada esta presente) en los dos campos de dos fases y cuya localización está marcada por x_1 y s_3, x_2 y s_4 (s_3 y s_4 son los puntos de inflexión de la curva de G para la solución ordenada). Las composiciones en estos dos intervalos pueden descomponerse espontáneamente dando modulaciones de composición con una fase ordenada y otra desordenada ya que $\delta G/\delta X$ es continua y $\delta^2 G/\delta X^2$ es negativa.

El punto en el que la curva de transición de orden de segundo orden encuentra el solvus es un punto tricrítico (Allen y Cahn, 1975; 1976; 1976)(tr_1 y tr_2 en la figura 3.2.1.3.F.b.).

Consideremos la transición en varias composiciones posibles. La composición c1 desordenada podría descomponerse espontáneamente, conforme desciende la temperatura, en dos componentes ordenados y entonces comenzar a ordenarse. O bien podría ocurrirle al contrario, ordenarse y luego descomponerse espontáneamente. Un cristal desordenado de composición c_2 fuera del límite metaestable de orden (que viene dado por la curva discontinua X1 en la figura 3.2.1.3.F.b.) podría sufrir descompo-

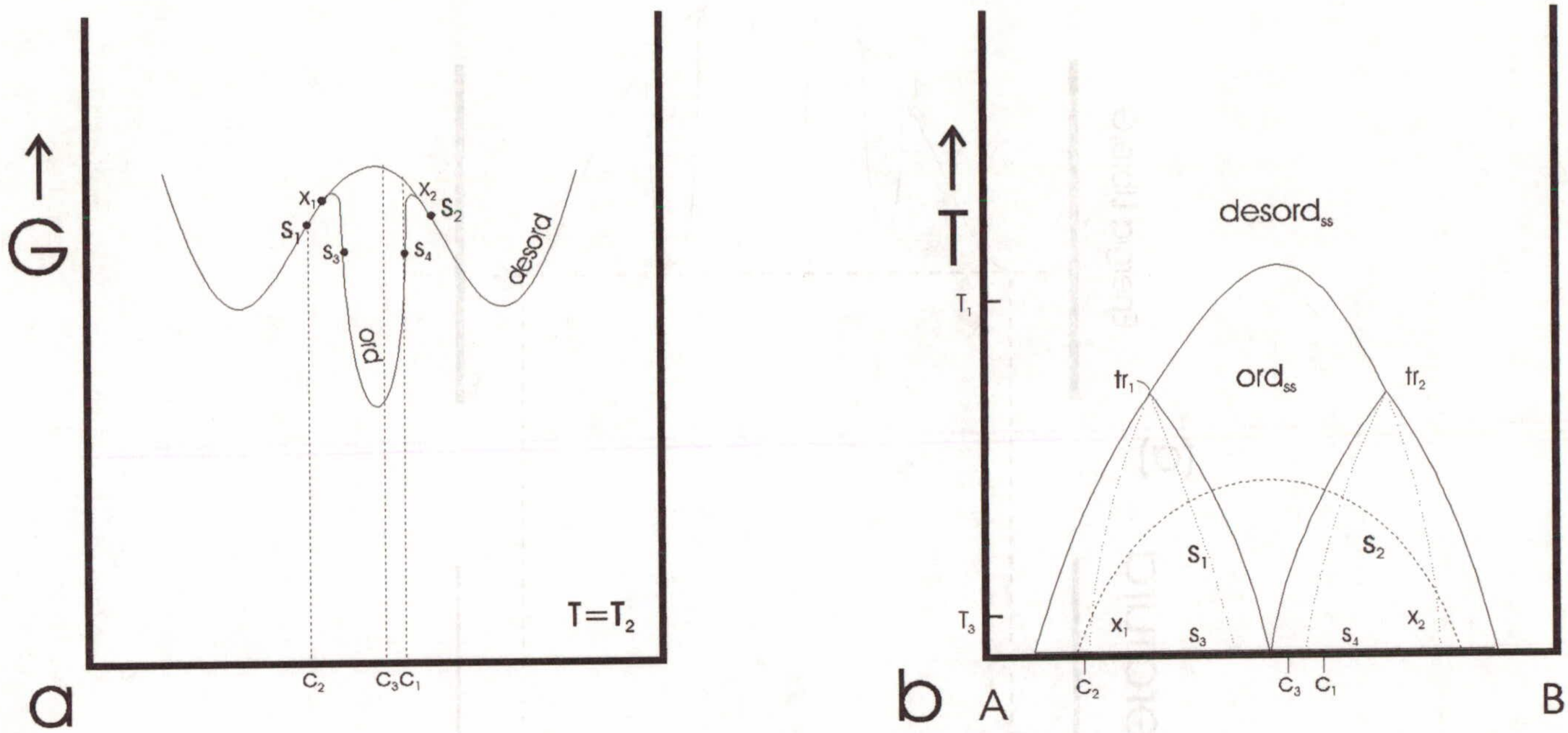


Figura 3.2.1.3.F. *La misma explicación que para la figura 3.2.1.3.E.a. y b. para una transición de segundo orden. El espinonal desordenado viene marcado por la línea discontínua mientras que las líneas de puntos representan la posición de X_1, s_3, s_4, y X_2; tr_1 y tr_2 son los puntos tricríticos. Tomado de Carpenter (1980).*

sición espinodal de modo que uno de sus componentes pasaría enseguida al campo ordenado. Conforme avanzase la exsolución, aumentaría el orden en el componente ordenado. Un cristal ordenado de composición c3 nuclearía un precipitado desordenado a T2 pero siempre sería un pequeño volumen.

Orden metaestable y exsolución.

Un caso más es aquel en que el orden que puede alcanzar una solución sólida es sólo metaestable ya que la energía libre de las fases desordenadas es menor que la de las fases ordenadas en todo el intervalo de temperatura (figura 3.2.1.3.G.a. y b.). Si el orden fuera favorecido cinéticamente por algún motivo, a ciertas composiciones (que no requieren ser estequiométricas), a temperatura inferior se mantendrían ordenadas debido a que el orden reduce la energía libre motriz para la desmezcla y podría persistir metaestablemente de forma indefinida..

Parece claro que los mecanismos de exsolución dependen de la naturaleza del proceso de orden-desorden. Por tanto, la comprensión de los procesos de exsolución en un sistema particular permite estudiar el tipo de proceso de orden (Carpenter, 1980).

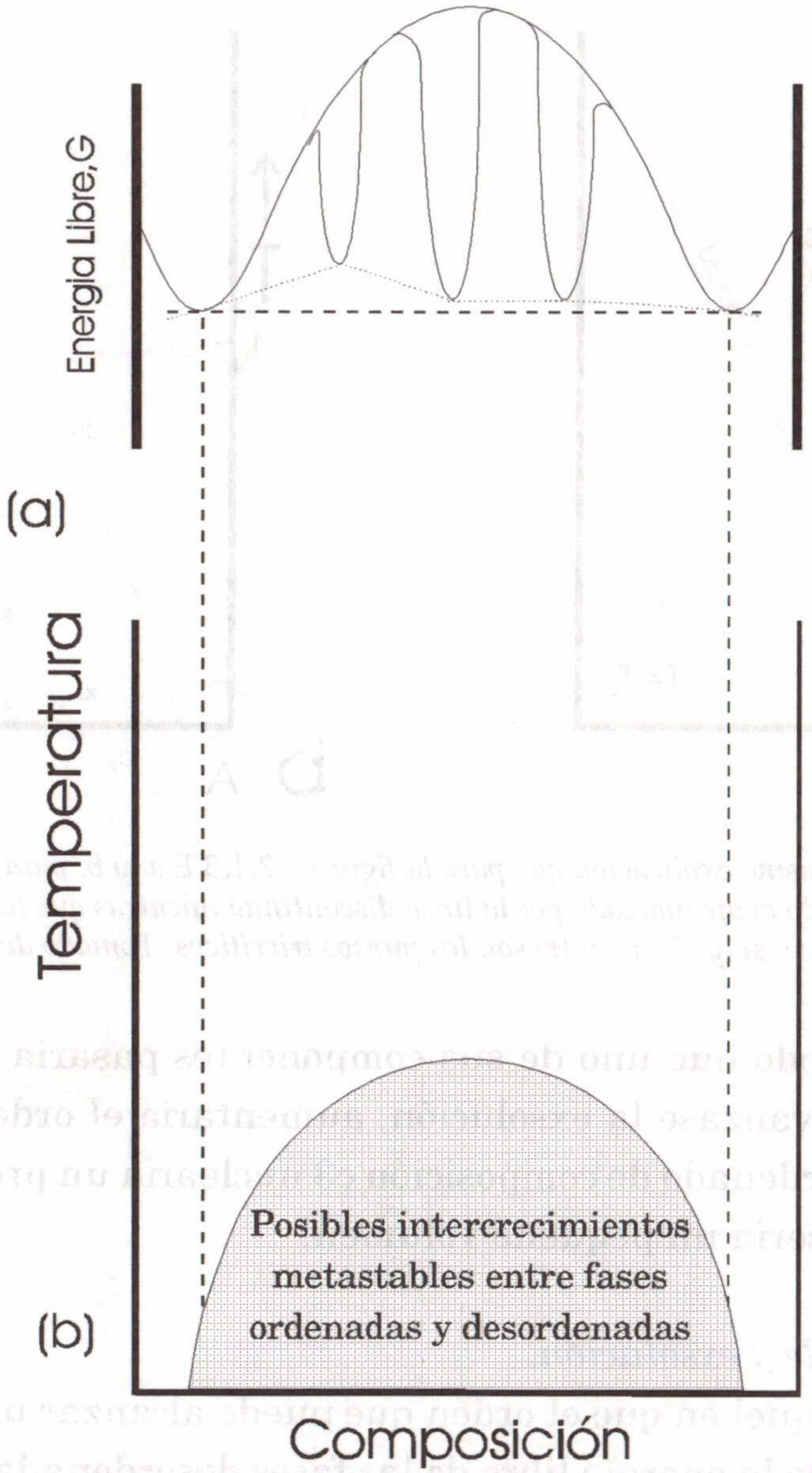


Figura 3.2.1.3.G. *Curva de energía libre para un hueco de composición en una solución sólida desordenada. Sobreimpuestas sobre este hay tres fases ordenadas metaestables. El diagrama de fase en equilibrio (b) es un solvus simple, aunque es posible que se formen intercrecimientos metaestables entre fases ordenadas y desordenadas mostrado por las tangentes comunes de (a). Tomado de Putnis (1992).*

E. El caso de estudio. El sistema Diópsido-Jadeíta y su extensión a un tercer componente, Aegirina.

La solución sólida entre diópsido y jadeita es no ideal por lo que tenemos una variación de G con la composición con dos mínimos. Durante el enfriamiento el orden de cationes desarrolla un mínimo en la curva de energía libre para composiciones intermedias. Conforme disminuye la temperatura, este mínimo se vuelve más profun-

do y reduce su rango de composición. En los rangos composicionales adyacentes al de la fase ordenada, los dos mínimos de la solución sólida no ideal de la onfacita desordenada dan lugar, en conjunción con el mínimo de orden, a dos campos de dos fases con la coexistencia estable de una fase ordenada y otra desordenada (figura 3.2.1.3.H.).

En las onfacitas aparecen microestructuras como resultado de cambios en las condiciones termodinámicas que causan modificaciones del grado de orden y procesos de exsolución. Se encuentran gran diversidad de tipos que corresponden a diferentes trayectorias de transformación. No son compatibles con un sistema en equilibrio y por ello se interpretan como el resultado de un comportamiento metaestable (Carpenter, 1983).

Las onfacitas que se ordenan en condiciones metaestables presentan una serie de defectos de orden tras la transformación, defectos que se denominan limites de antifase (APBs). Un límite de antifase es una interfase en un cristal a través de la cual hay un defecto en la simetría translacional pero conserva la misma orientación

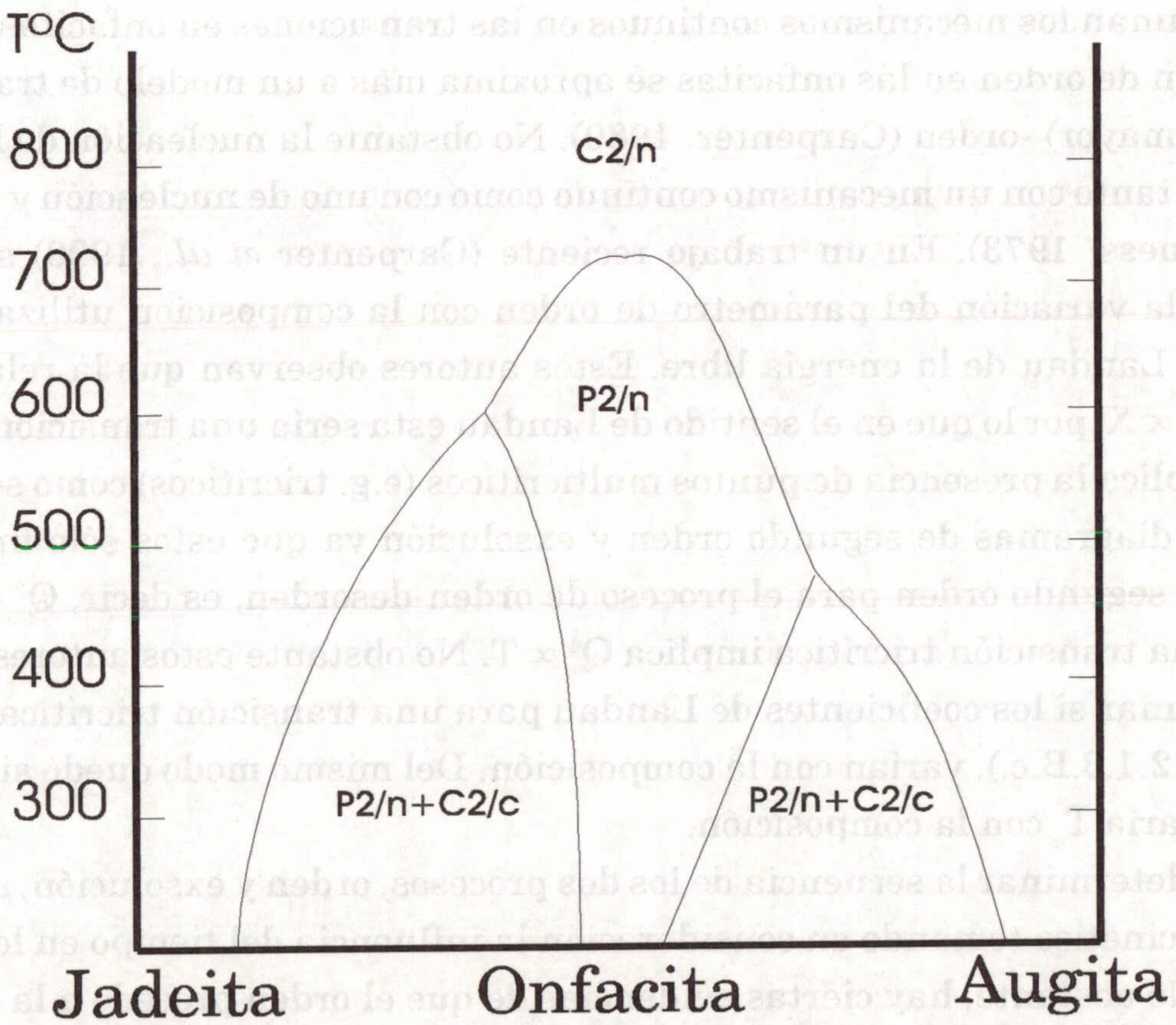


Figura 3.2.1.3.H. *Diagrama de fase en equilibrio propuesto por Carpenter (1980) para el binario Jd-Di. Un campo de onfacita ordenada P2/n está limitado por dos campos de dos fases a bajas temperaturas. No se muestran las curvas espinodales pero son identicas a las mostradas en la figura 3.2.1.3.F.b.*

cristalográfica a uno y otro lado de la interfase. Esta interfase es generalmente curvada y aparece como consecuencia de la transformación de un cristal de una simetría más alta a otra menor reteniendo una estructura similar pero con la pérdida de algún elemento de simetría translacional (Putnis, 1992). Algunos ejemplos de APBs son: la transformación de pigeonita de alta a pigeonita de baja; orden de Si y Al en plagioclasas ricas en Ca; orden de cationes en onfacitas, que es el caso que nos ocupa.

Como se ha visto antes, en el sistema Di-Jd existen dos huecos de miscibilidad a ambos lados del solvus de orden. En estos, de composición intermedia entre Jd50-Di50 y los términos extremos, existirían dos fases, una ordenada y otra desordenada y con ello las exsoluciones correspondientes consisten en una fase desordenada y otra que podría resultar ordenada conforme desciende la temperatura. La modulación de composición en sus primeros episodios causa diferente comportamiento respecto al proceso de orden y se presentan menos o nada ordenadas las lamelas con una composición más lejana a Jd_{50}-Di_{50}.

Los estudios microtexturales y cristalográficos de onfacitas ordenadas revelan que predominan los mecanismos continuos en las transiciones en onfacitas por lo que la transición de orden en las onfacitas se aproxima más a un modelo de transición de segundo (o mayor) -orden (Carpenter, 1980). No obstante la nucleación de los APD es compatible tanto con un mecanismo continuo como con uno de nucleación y crecimiento (Champness, 1973). En un trabajo reciente (Carpenter *et al.*, 1990) se hace un estudio de la variación del parámetro de orden con la composición utilizando la expansión de Landau de la energía libre. Estos autores observan que la relación de Q con X es $Q^4 \propto X$, por lo que en el sentido de Landau esta sería una transición tricrítica. Esto no implica la presencia de puntos multicríticos (e.g. tricríticos) como se ha discutido en los diagramas de segundo orden y exsolución ya que estos sólo implican un carácter de segundo orden para el proceso de orden-desorden, es decir, $Q^2 \propto T$, mientras que una transición tricrítica implica $Q^4 \propto T$. No obstante estos autores no pudieron determinar si los coeficientes de Landau para una transición tricrítica, a y c (ver apartado 3.2.1.3.B.c.), varían con la composición. Del mismo modo quedó sin determinar como varía T_c con la composición.

Para determinar la secuencia de los dos procesos, orden y exsolución, se requiere un estudio cinético tomando en consideración la influencia del tiempo en los procesos de orden. No obstante, hay ciertas evidencias de que el orden precede a la exsolución (Carpenter, 1979). Ello es lo esperable si consideramos que el proceso de orden sólo requiere intercambio de cationes entre huecos vecinos, un proceso más rápido que la difusión de mayor magnitud requerida para la exsolución espinodal.

Influencia de la aegirina.

Carpenter (1980) propuso que el efecto de añadir aegirina al sistema Di-Jd tendría un efecto similar al de aumentar la temperatura, dado que la substitución de Fe^{3+} debe provocar una disminución de la fuerza motriz de ambos procesos, orden y exsolución (el Fe^{3+} tiene un radio iónico intermedio entre el del Al^{3+} y el del Fe^{2+}). A partir de las observaciones por TEM, dedujo un diagrama de fase a temperatura fija y baja cuyas relaciones topológicas serían equivalentes al del sistema Di-Jd con respecto a la temperatura (figura 3.2.1.3.L.). A dicha temperatura el campo de las onfacitas ordenadas se extiende hacia la aegirina mientras que los campos de inmiscibilidad se

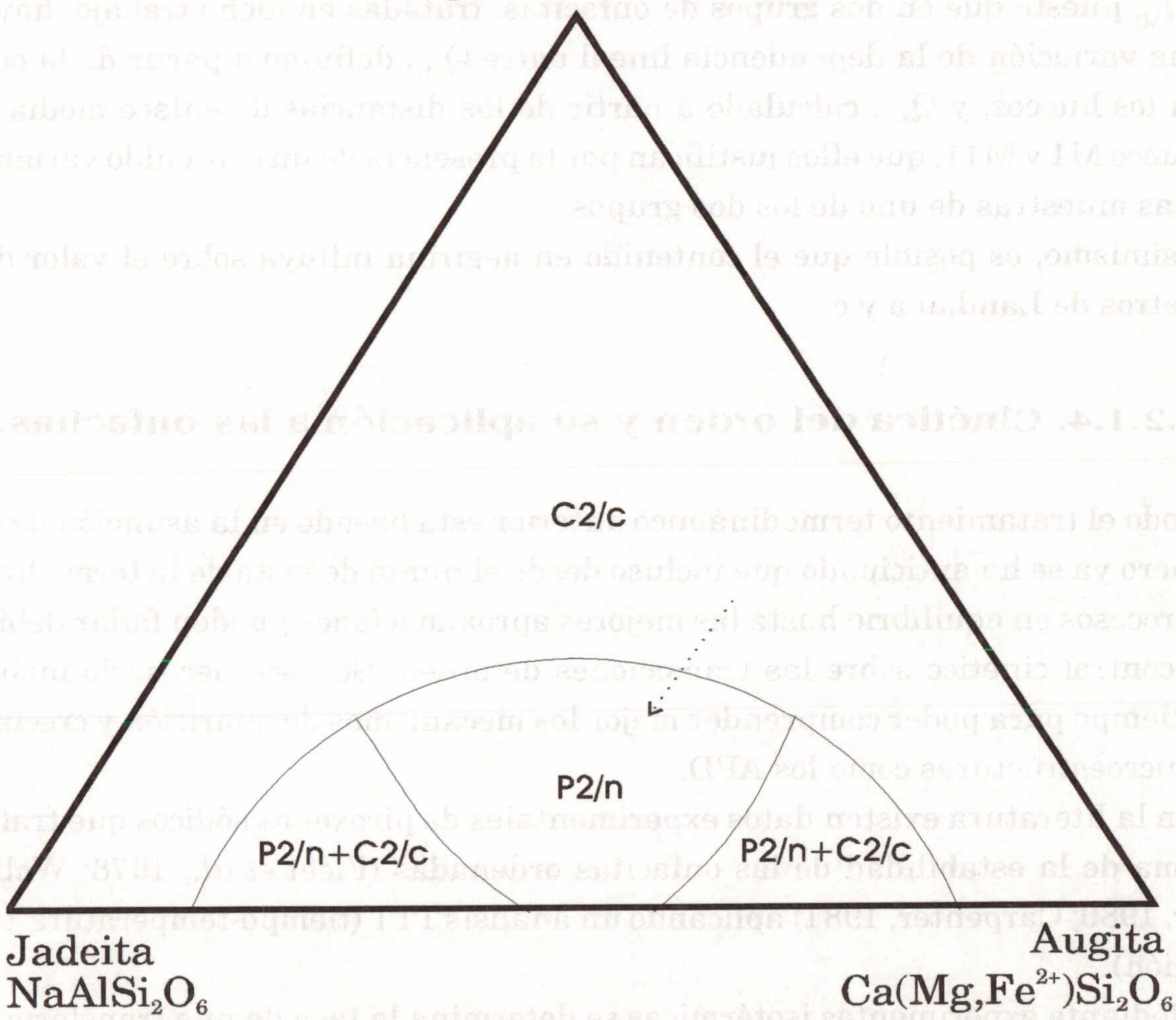


Figura 3.2.1.3.I. *Diagrama de fase en equilibrio para la solución ternaria Ae-Jd-Di propuesto por Carpenter (1980). El efecto de la adición de Ae es similar a aumentar la temperatura de modo que los campos de estabilidad isotérmicas mostrados son topológicamente parecidos a los mostrados en la figura 3.2.1.3.H. La flecha de puntos indica la trayectoria composicional de los cristales zonados de un esquisto azul alpino con bordes ordenados y núcleos desordenados sin signos de exsolución. La temperatura aproximada de la sección isotérmica es de 350°C.*

estrechan hasta desaparecer. Por lo tanto predijo así que no habría exsolución entre onfacita y cloromelanita. Incluso describe una muestra de clinopiroxeno procedente de esquistos azules de los Alpes que presenta un núcleo rico en aegirina y desordenado y unos bordes empobrecidos en aegirina y ordenados sin que se desarrollen entre ambas zonas exsoluciones o saltos en el patrón de zonación. Relaciones de fase muy similares se han propuesto con anterioridad en los sistemas $CaCO_3$-$MgCO_3$ (Goldsmith y Heard, 1961) y $CaCO_3$-$MgCO_3$-$MnCO_3$ (Goldsmith y Graf, 1960). Carpenter (1980) propuso que la topología a diferentes temperaturas de las relaciones de fase en el sistema Di-Ae-Jd debe ser muy similar a la de las secciones isotermales de Goldsmith y Graf (1960).

Carpenter et al. (1990a) estiman que la presencia de Fe^{3+} en M1 debe influir sobre Q_{M1} puesto que en dos grupos de onfacitas, tratadas en dicho trabajo, hay una pequeña variación de la dependencia lineal entre Q_{M1}, definido a partir de la ocupación en los huecos, y Q_{M1}, calculado a partir de las distancias de enlace media para cada hueco M1 y M11, que ellos justifican por la presencia de un contenido variable de Ae en las muestras de uno de los dos grupos.

Asimismo, es posible que el contenido en aegirina influya sobre el valor de los parámetros de Landau a y c.

3.2.1.4. Cinética del orden y su aplicación a las onfacitas.

Todo el tratamiento termodinámico anterior esta basado en la asunción de equilibrio pero ya se ha anticipado que incluso desde el punto de vista de la termodinámica de procesos en equilibrio hasta las mejores aproximaciones pueden fallar debido al fuerte control cinético sobre las transiciones de orden. Se hace necesario incluir el factor tiempo para poder comprender mejor los mecanismos de aparición y crecimiento de microestructuras como los APD.

En la literatura existen datos experimentales de piroxenos sódicos que tratan el problema de la estabilidad de las onfacitas ordenadas (Fleet *et al.*, 1978; Walitzi y Walter, 1980; Carpenter, 1981) aplicando un análisis TTT (tiempo-temperatura-transformación).

Mediante experimentos isotérmicas se determina la tasa de una transformación térmicamente activada, como las transiciones de orden. La fase de alta temperatura se somete a temperatura constante por debajo de la temperatura crítica (T_c). El progreso de la reacción se mide enfriando rápidamente la muestra y se determina el

porcentaje de transformación. En el caso de las onfacitas, el porcentaje de transformación se determina como el cociente de intensidades entre una correspondiente a la fase desordenada y una de superred (e.g. $I_{(060)}/I_{(050)}$). Cuando este proceso se repite a varios tiempos de «annealing» (de mantenimiento de la temperatura) y a diferentes temperaturas, se obtienen diagramas Tiempo-Temperatura-Transformación que describen el progreso de una transformación en una gráfica de la temperatura frente al tiempo.

Diferentes aproximaciones se han hecho para explicar el proceso de orden-desorden en onfacitas.

Ross (1988) describe un modelo mecánico estadístico para la cinética de orden-desorden.

Carpenter *et al.* (1990b) hicieron un tratamiento experimental sobre la cinética de orden-desorden en onfacitas aplicando la expansión de Landau de la energía libre y la ecuación de Ginzburg-Landau (GL). La ecuación de Ginzburg-Landau establece la tasa de cambio del parámetro macroscópico de orden Q (o de orden a largo rango) y la energía libre motriz responsable de dicho cambio. Toda la base teórica y una pequeña introducción matemática del tratamiento se halla en Carpenter y Salje (1989) y su exposición aquí alargaría innecesariamente lo que pretende haber sido una introducción de los conceptos básicos sobre las transiciones de fase. Por ello sólo comentaremos los aspectos más importantes.

En este tratamiento se deduce cómo para materiales en los que Q tiene una gran longitud de correlación $\xi^{(1)}$ con respecto a la magnitud de la escala en la que el proceso es conservativo, ξ_c, es corta la ecuación de Ginzburg-Landau es:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{-\gamma\lambda \exp(-\Delta G^*/RT)}{2RT} \frac{\partial G}{\partial Q}$$

donde γ y λ son constantes del material, ΔG^* es la energía libre de activación, G es la energía libre en exceso asociada a la transición orden desorden, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta (°K) (Carpenter *et al.*, 1990).

Las transiciones de fase en silicatos parecen tener longitudes de correlación suficientemente grandes de modo que el parámetro de orden macroscópico Q parece adecuado para describir el comportamiento en equilibrio (Carpenter, 1988).

---

(1) *Este término se introduce en el análisis estadístico para definir como localmente, en un cristal, la extensión de cada paso individual en el parámetro de orden influenciará o inducirá cambios en ese mismo parámetro pero a escala de todo el cristal; se denomina longitud de correlación formalmente y juega un papel primordial en el análisis del comportamiento cinético.*

Los experimentos de Carpenter *et al.* (1990b) mostraron un comportamiento homogéneo en Q y por tanto la energía libre vendría dada por la expansión de Landau. La transición estaría gobernada sólo por un parámetro escalar de orden (Q) y por ello los estados estructurales que ocurren durante un experimento cinético serán idénticos a los que ocurren en condiciones de equilibrio. Partiendo de este supuesto y substituyendo la expansión tricrítica para el orden en equilibrio de la onfacita en la ecuación ***GL***

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{-\gamma\lambda \exp(-\Delta G^*/RT)}{2RT} \frac{\partial G}{\partial Q}\left[a(T - T_c)Q + Q^5\right]$$

de donde podemos deducir una ley de tasa para describir el desorden de cationes en onfacitas que tendrá la forma

$$t - t_o = \int_{Q_o}^{Q} \frac{-2RT \cdot \exp(-\Delta S^*/R) \cdot \exp(-\varepsilon_S Q^2/R)}{\gamma\lambda \cdot \exp(-\Delta H^*/R) \cdot \left[a(T - T_C)Q + cQ^5\right]} dQ$$

donde Q_o es el valor inicial de Q (a $t = t_o$), ΔS^* es la entropía de activación, ΔH^* es la entalpía de activación, a y c son los parámetros de la expansión de Landau, y εS es la contribución del estado de orden a la entropía de activación.

Un comportamiento homogéneo simple para una transición de segundo orden predice que $\ln\Delta Q \propto t$, mientras que la relación encontrada en las onfacitas fue de $Q^2 \propto \ln t$ que se ajusta a un comportamiento homogéneo según un modelo tricrítico.

Los datos experimentales permitieron dar una solución numérica a esta ecuación de modo que los valores que mejor se ajustan a los datos empíricos son $\varepsilon_S = 20$ $Jmol^{-1}K^{-1}$, $\Delta H^* = 540$ $kJmol^{-1}$ y $\exp(-\Delta S^*/R)/\gamma\lambda = 9 \times 10^{-19}$ secs. El valor de ΔH^* estimado es muy similar al obtenido por análisis TTT. No obstante estos autores proponen que debido al contenido en Ae de las muestra empleadas para el estudio ($\sim Ae_9$) claramente mayor que el de los cristales empleados por Carpenter (1981) ($\sim Ae_1$) la temperatura crítica Tc puede ser menor para las onfacitas ricas en Ae provocando que la relación entre ΔS^* y Q estimada en el estudio no sea suficientemente contrastada.

Otro punto que no queda bien establecido por el momento es la influencia de la presión sobre ΔH^* (los experimentos de Carpenter (1981) se llevaron a cabo a 1·6 GPa, mientras que los de Carpenter *et al.* (1990) se hicieron a presión ambiente).

En el caso de que Q no permanezca homogéneo sino que presente fluctuaciones la ecuación cinética se complica aún más. La presencia de fluctuaciones influye obviamente sobre la energía libre en exceso y ello puede ser tenido en cuenta incluyendo un término de gradiente en la expansión de Landau

$$\Delta G = \int\left[\tfrac{1}{2}a(T - T_C)Q^2 + \tfrac{1}{6}cQ^6 + \tfrac{1}{2}g(\nabla Q)^2\right]dV$$

donde la integración de G respecto al volumen hace a ΔG independiente de la composición. El coeficiente de gradiente de energía g representa la contribución de los gradientes en Q a la energía libre, por lo tanto es una variable que depende del orden y no de la composición. La ecuación ***GL*** correspondiente sería

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta Q}{\tau} - \frac{\gamma\lambda \cdot \exp(-\Delta G^*/RT)g\nabla^2 Q}{2RT}$$

donde τ es una constante de tiempo

$$\tau = \frac{RT}{\gamma\lambda \cdot \exp(-\Delta G^*/RT)bQ_{eq}^2}$$

Q_{eq} es el orden en la situación de equilibrio y de aquí

$$\ln\Delta Q \propto \frac{t - t_o}{\tau_k}$$

siendo

$$\tau_k^{-1} = \tau^{-1} - \frac{\gamma\lambda(-\Delta G^*/RT)gk^2}{RT}$$

donde k es el vector de onda de las fluctuaciones de orden.

Este planteamiento asume que las heterogeneidades, en un cristal que desarrolla fluctuaciones en Q en un experimento cinético, no influyen por si mismas sobre la tasa de orden o desorden de regiones mesoscópicas individuales. Pero si regiones locales ejercen un control importante sobre la cinética del orden en regiones mayores, el planteamiento es diferente y el efecto del «campo local» debe ser tenido en cuenta. Un ejemplo de esto sería el orden en zona central en cordierita que produce una estructura modulada consistente en dos modulaciones ortogonales transversales (Carpenter y Salje, 1989).

3.2.2. DOMINIOS DE ANTIFASE (APD) EN ONFACITAS.

3.2.2.1. Dominios de antifase.

Como resultado de cambios en las condiciones termodinámicas que causan modificaciones del grado de orden y procesos de exsolución, aparecen microestructuras. Se pueden encontrar gran diversidad de tipos que corresponden a diferentes caminos de reacción. Pero la presencia de un registro de estas trayectorias implica un proceso alejado de las condiciones de equilibrio y a menudo las microestructuras son interpretadas como el resultado de un comportamiento metaestable (Carpenter, 1983). En el apartado anterior se discuten los aspectos termodinámicos del proceso.

Las onfacitas cristalizan en estado desordenado independientemente de cual sea la temperatura de cristalización y prueba de ello es la aparición de microestructuras como consecuencia del proceso de orden cristalino. Estas onfacitas se ordenan en condiciones metaestables y presentan una serie de defectos de orden tras la transformación, defectos que se denominan *límites de antifase* (APBs).

Un límite de antifase es una interfase en un cristal a través de la cual hay un defecto en la simetría translacional conservando la misma orientación cristalográfica a ambos lados de la interfase. La interfase es generalmente curvada y aparece como consecuencia de la transformación de un cristal de simetría más alta a otra menor reteniendo una estructura similar pero con pérdida de algún elemento de simetría translacional (Putnis, 1992). Algunos ejemplos de APBs en minerales son: la transformación de pigeonita de alta a pigeonita de baja; orden de Si y Al en los huecos tetraédricos de plagioclasas ricas en Ca; orden de cationes en onfacitas, que es el caso que nos ocupa.

En la onfacita, el elemento de simetría translacional que se pierde es la celdilla C (centrada en las caras; ver apartado 3.1.1.2., figura 3.1.1.2.B.). La distribución por difusión de los cationes en huecos diferentes simultáneamente en todo el cristal, provoca zonas con diferente disposición de los huecos ordenados, que cuando confluyen no se encuentran en fase, de modo que se produce una interfase a modo de defecto de orden. El vector de desplazamiento entre los dos dominios confluyentes en un APB es 1/2[110] que equivale a la

pérdida de translación producida en la transformación de celdillas C desordenadas a la P ordenada (figura 3.1.1.2.B.).

Otra forma de explicar los APBs es que la estructura de baja temperatura P2/n puede tener dos posibles orígenes (000 ó 1/2,1/2, 0) dando lugar a la formación de dos tipos de regiones en el cristal relacionadas mediante el vector 1/2[110]. Estos dominios son los llamados *dominios de antifase* (APDs). En las onfacitas estos dominios son redondeados mientras que en las pigeonitas son alargados (figura 3.2.2.1.A.). En el límite de los dominios existe un error en el patrón de orden y la estructura es localmente desordenada. Si se mantiene la temperatura, los dominios, que han comenzado a aparecer como resultado de un proceso similar al de nucleación, comienzan a crecer y coalescen, y posteriormente tienden a fusionarse disminuyendo la superficie de los APBs y reduciendo con ello la energía libre del sistema. En la figura 3.2.2.1.B. se puede ver un esquema del resultado de la transición de orden en una onfacita teórica. Si las bolas de diferente tono fueran todas iguales (como los son antes de que se produzca el proceso de orden) no hay defectos de fase y desaparecen los APBs y los APDs que limitan.

Considerando ahora el proceso de exsolución en relación con el de orden-desorden, aún no se ha determinado la secuencia entre ambos pero hay ciertas evidencias de que el orden precede a la exsolución (Carpenter, 1979b). Si tenemos en cuenta que ambos procesos están gobernados por un proceso

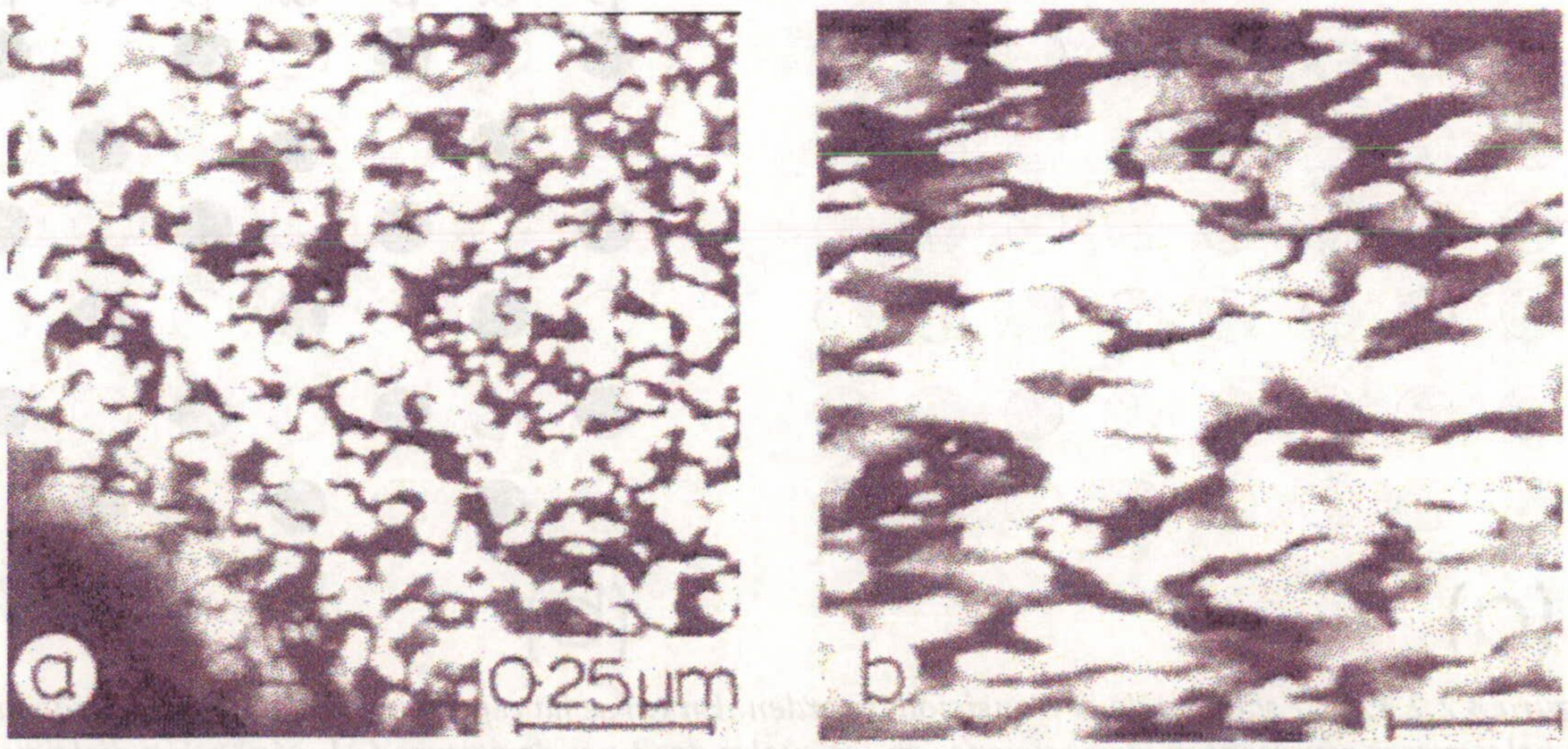


Figura 3.2.2.1.A.a. y b. *APDs en (a) onfacita y (b) pigeonita. Los APDs en onfacitas son homogéneos y equiaxiales mientras que en las pigeonitas son alargados (tomado de Carpenter, 1979).*

difusional, el proceso de orden requiere la difusión de cationes entre huecos adyacentes mientras que el de exsolución requiere desplazamientos mayores. Existen evidencias de que la exsolución no está favorecida a altas temperaturas pues sólo se ha registrado en onfacitas en esquistos azules de baja temperatura (Carpenter y Smith, 1981). Este tipo de observaciones llevó a Carpenter a proponer huecos de miscibilidad para la solución sólida Jd-Di a baja temperatura (Carpenter, 1978).

El tamaño de los APDs varía ampliamente de una roca a otra (desde 50 a 4000 Å). Se ha estudiado la relación entre el tamaño de los dominios y la temperatura como se verá en el apartado 3.2.3.

Los APDs se visualizan por medio del TEM utilizando reflexiones del tipo h+k = impar. Los primeros estudios mostraron que el vector responsable de la transición C2/c a P2/n es 1/2(a+b) (Champness, 1973; Phakey y Ghose, 1973). Las imágenes de los dominios se obtienen operando en campo obscuro (DF) seleccionando reflexiones con h+k=impar. En dichas imágenes las zonas con red tipo C (límites) no contribuyen a la reflexión de *clase b* y aparecen obscuras, mientras que las zonas con red tipo P (dominios) aportan reflexiones de *clase b* y por consiguiente aparecen iluminadas. Todas las onfacitas naturales ordenadas estudiadas han mostrado APDs. La textura más frecuente son APDs regulares y equiaxiales. Otras estructuras más irregulares encontradas han

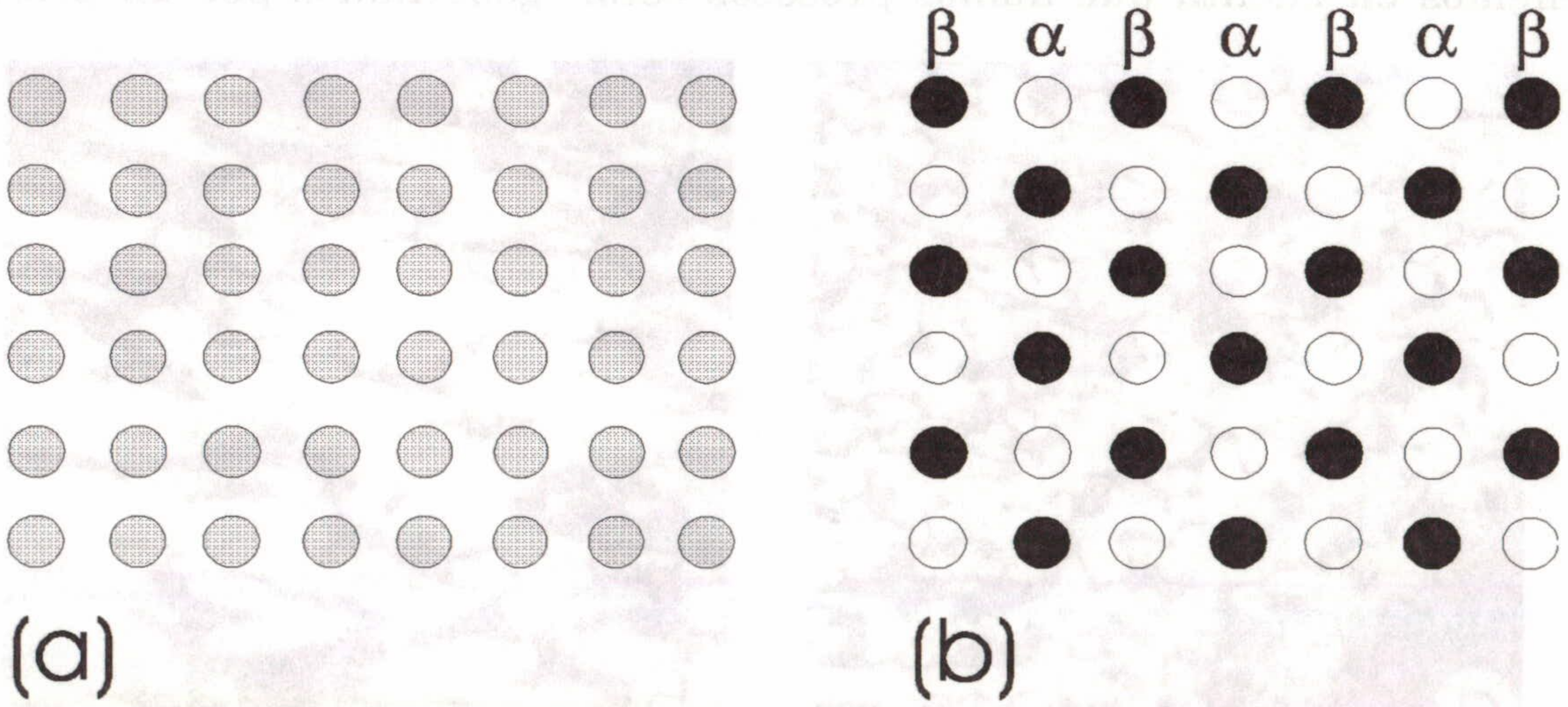


Figura 3.2.2.1.B. *Esquema de la transición de orden. En (a) se ha representado el estado desordenado. Las bolas grises representan las posiciones en las cuales dos tipos de átomos (Al, Mg) están distribuidos aleatoriamente. En (b) se ha representado el estado ordenado. α y β representan las diferentes posiciones en las que se ordenan los cationes (tomado de Putnis, 1992).*

sido interpretadas en términos de engrosamiento de APDs a expensas de otros dominios más pequeños (Carpenter, 1979a) o de interacciones entre dislocaciones y APDs (van Roermund y Boland, 1983; van Roermund y Lardeaux, 1991; Buatier *et al.*, 1991).

En ocasiones se observan dos efectos sobreimpuestos, esto es, APDs gruesos con un fondo sucio que cuando se visualiza en alta resolución puede deberse a otros dominios de menor tamaño. Este efecto se ha interpretado como el producto de dos transformaciones de orden sucesivas (Carpenter, 1978; van Roermund, 1984; van Roermund y Lardeaux, 1991). El hecho de que todas las onfacitas naturales ordenadas tengan APDs implica que sufrieron un proceso de orden y la extremada regularidad de las texturas parece contradecir la posibilidad de que los APDs se deban a defectos de crecimiento cristalino como se propuso en un principio (Fleet *et al.*, 1978).

Respecto a las microestructuras de exsolución, la presencia de lamelas de exsolución en algunos piroxenos en esquistos azules prueba la existencia de huecos de miscibilidad en el sistema Jd-Ae-Aug (figura 3.2.1.2.I.). En estos casos se han descrito intercrecimientos de un piroxeno desordenado (C2/c) con otro ordenado (P2/n). Las lamelas son aproximadamente paralelas a (100) y



***Figura* 3.2.2.1.C.** *Imagen de una exolución de tipo espinodal en jadeita impura. La microestructura consiste en componentes ordenados y desordenados aproximadamente paralelos a (010). En el recuadro superior derecho se muestran dos reflexiones de clase a tomadas del patrón de difracción. (tomado de Carpenter, 1980).*

(010) siendo más frecuente (010) en piroxenos más ricos en Jd (Carpenter, 1978; Carpenter, 1980) (figura 3.2.2.1.C.). Muchas de estas lamelas parecen ser productos de una descomposición espinodal y con frecuencia aparecen onduladas. Pero no se han observado las reflexiones satélites características de una microestructura resultado de una descomposición espinodal. En algunos casos se observa que el componente ordenado presenta APDs. Dado que los APDs algunas veces se extienden hacia los precipitados desordenados, el orden debe preceder a la exsolución. En estos casos la microestructura consiste en lamelas ordenadas y lamelas desordenadas. La modulación de composición en sus primeros episodios podría causar un comportamiento diferente respecto al proceso de orden, presentándose menos ordenadas las lamelas con una composición más lejana de Jd_{50}-Di_{50}.

3.2.2.2. Interés del estudio de las microestructuras causadas por procesos de orden. Dominios de antifase.

El interés del estudio de los APDs en onfacitas está relacionado con la posibilidad de comprender los procesos cinéticos que han gobernado la historia de una roca.

Las rocas estudiadas presentan claros síntomas de desequilibrio como ya se ha comentado previamente (apartado 2.5.). Es importante conocer que factores han gobernado la cinética de las reacciones para comprender los diferentes tipos de rocas que encontramos, el desarrollo diferencial de texturas a partir de un mismo litotipo y la diferencia del quimismo de los minerales que componen la roca.

Un estudio de la cinética de las reacciones puede ser abordado desde el punto de vista de la difusión. En este trabajo se apunta en diferentes ocasiones hacia procesos difusionales como los responsables de ciertas características de las rocas de estudio.

Otra aproximación al problema de la cinética es mediante el estudio de las microestructuras asociadas a los procesos de orden. En este sentido se puede obtener información valiosa para comprender el orden de magnitud del tiempo requerido por los procesos responsables de los resultados observados en las rocas estudiadas.

Las onfacitas son una fase primaria en la facies de eclogitas y por ello nos informan directamente de la cinética de las reacciones en condiciones eclogíticas.

Por estos motivos, el estudio de las microestructuras presentes en las onfacitas, y en concreto, el estudio de los APDs puede permitir arrojar luz sobre los procesos en condiciones de alta presión en estas rocas.

Al mismo tiempo, el estudio y caracterización de los APDs en onfacitas con contenidos significativos en molécula Ae permite una mayor comprensión del proceso de orden en si mismo. Sobre todo en un aspecto poco tratado hasta ahora como es la influencia del Fe^{3+} en la transformación de orden en onfacitas. Las composiciones de los clinopiroxenos presentes en estas rocas parecen interesantes y aptas para un estudio de este tipo.

Se ha completado el estudio mediante la comparación de onfacitas ricas en Ae provenientes de otros macizos metamórficos con historias metamórficas distintas y equilibradas en condiciones de presión y temperaturas diferentes, con el objeto de establecer relaciones P-T-X de índole más general.

3.2.2.3. Tamaño y morfología de los APD.

El estudio fue realizado en preparaciones obtenidas a partir de las muestras estudiadas previamente por cristal único. Se prepararon aros de cobre según se describe en el apartado 1.2.3.3.1.

Se estudiaron las muestras que mostraron cristales ordenados mediante Sref (FLUG-4, MTFLUG-23 y MTFLUG-25) y aquellas que sin haber presentado cristales P2/n, mostraron picos definidos aunque muy poco intensos en las exploraciones previas a la recogida de reflexiones en el difractómetro automático. También se estudiaron las muestras que pese a presentar una cantidad de Fe^{3+} muy baja según los análisis de EMP efectuados sobre los cristales refinados, no presentaron el grupo espacial P2/n (FLUG-47 y FLUG-24) (figura 3.1.3.B.) así como dos muestras para completar el espectro de composiciones y tipos de muestras. Estas muestras fueron FLUG-19 y FLUG-4, ambas perteneciente al Grupo-1.

Provenientes do otras áreas se estudiaron dos muestras de eclogitas del Grupode Voltri (Alpes Ligures) (RM 1/2 y RM 1/3 cedidas por el Dr. Tribuzio)

y dos de eclogitas de la Región del Gneis Occidental (Noruega) (Eh-13 y GE-7, cedidas por la Dra. Oberti).

Del estudio mediante TEM se obtuvieron los siguientes resultados:

a) Las muestras refinadas como C2/c y con altos contenidos en Fe^{3+} (FLUG-38, FLUG-137) no presentaron reflexiones de superred o presentaron reflexiones muy débiles que no permitieron la construcción de imágenes de APD en campo oscuro (DF).

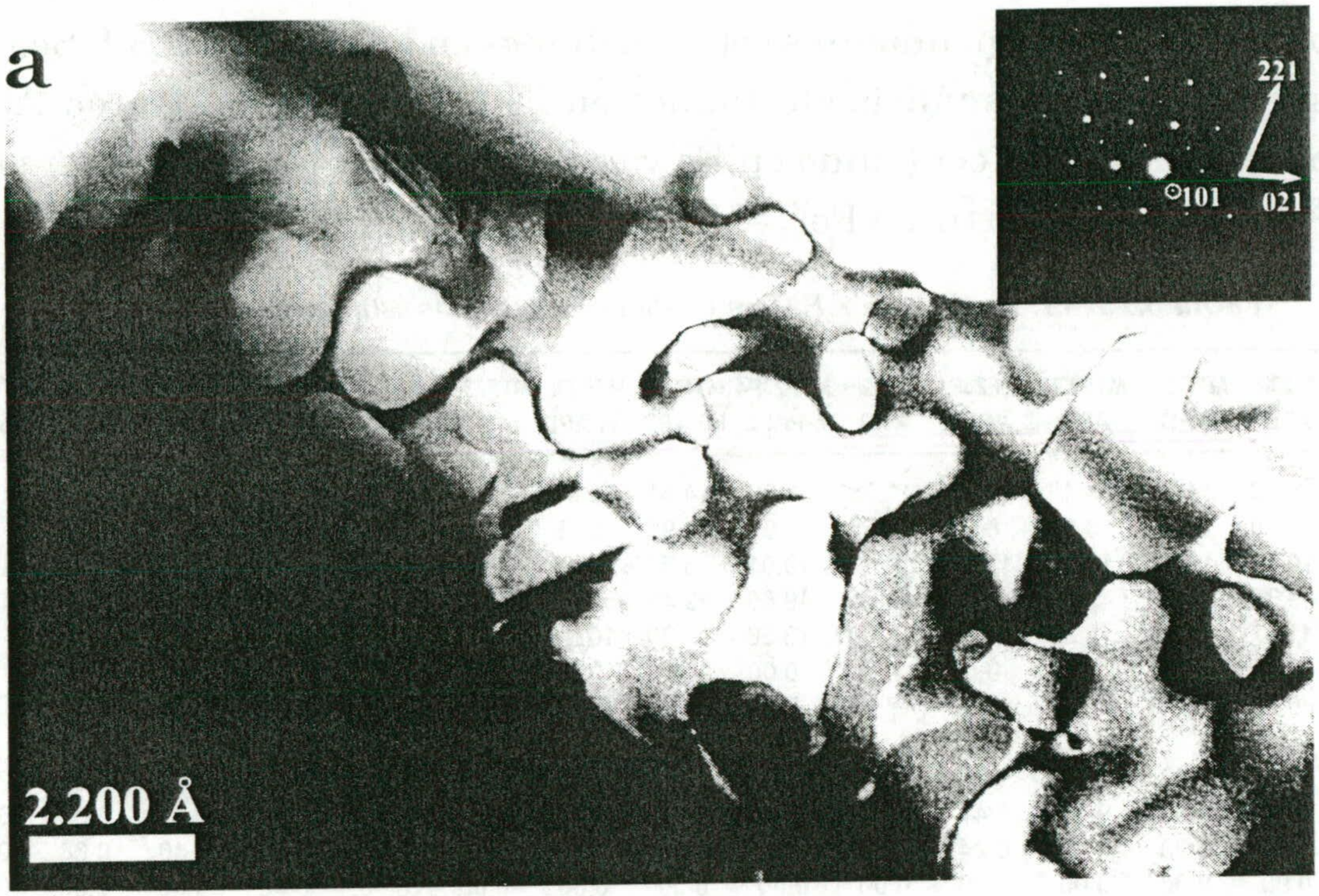
b) Las muestras FLUG-24 y FLUG-47, con bajo contenidos en Fe^{3+} (según Sref y EPM), con grupo espacial C2/c (figura 3.1.3.B.) y con picos discretos correspondientes a reflexiones de clase *b* en la exploración efectuada en el difractómetro, presentaron reflexiones de superred netas con las que se construyeron imágenes de APD en campo oscuro (DF) (g=101)(1). Se observaron dominios homogéneos y equiaxiales. Los dominios observados presentaron un diámetro medio de 1200-1400 Å (figura 3.2.2.3.A.a y b).

c) Las muestras FLUG-4, MTFLUG-23 y MTFLUG-25, refinadas como P2/n, presentaron reflexiones de superred nítidas con las que se construyeron imágenes en DF de APDs homogéneos y equiaxiales. Se observó, no obstante, que una misma reflexión de clase *b* cambiaba de intensidad conforme nos desplazábamos por el mismo cristal. Se pudo constatar que la intensidad de la reflexión estaba relacionada con la composición del cristal. Los cristales de dos de las muestras (MTFLUG-23 y MTFLUG-25) están zonados con núcleos ricos en Ae y bordes empobrecidos en Ae y enriquecidos en Jd. En el apartado 3.1.3. se presenta una descripción de la zonación del cristal refinado correspondiente a la mustra MTFLUG-23 (figura 3.1.3.A.).

Se escogió un cristal correspondiente a MTFLUG-23 y se analizó comprobando que presentaba un núcleo rico en Ae y un borde enriquecido en Jd. Se formaron las imágenes de APD en DF a partir de la reflexión (120) y se observó como en el núcleo rico en Ae los dominios no eran apenas visibles. En los bordes sin embargo, donde las reflexiones de clase b eran intensas, se formaron APD bien definidos con un diámetro medio de 380 Å (figura 3.2.2.3.B.a). En las figuras 3.2.2.3.B.b y c se muestran imágenes de detalle y de baja magnificación respectivamente, en las zonas pobres en Ae.

---

(1) Reflexión con la que se ha construido la imagen en campo oscuro.



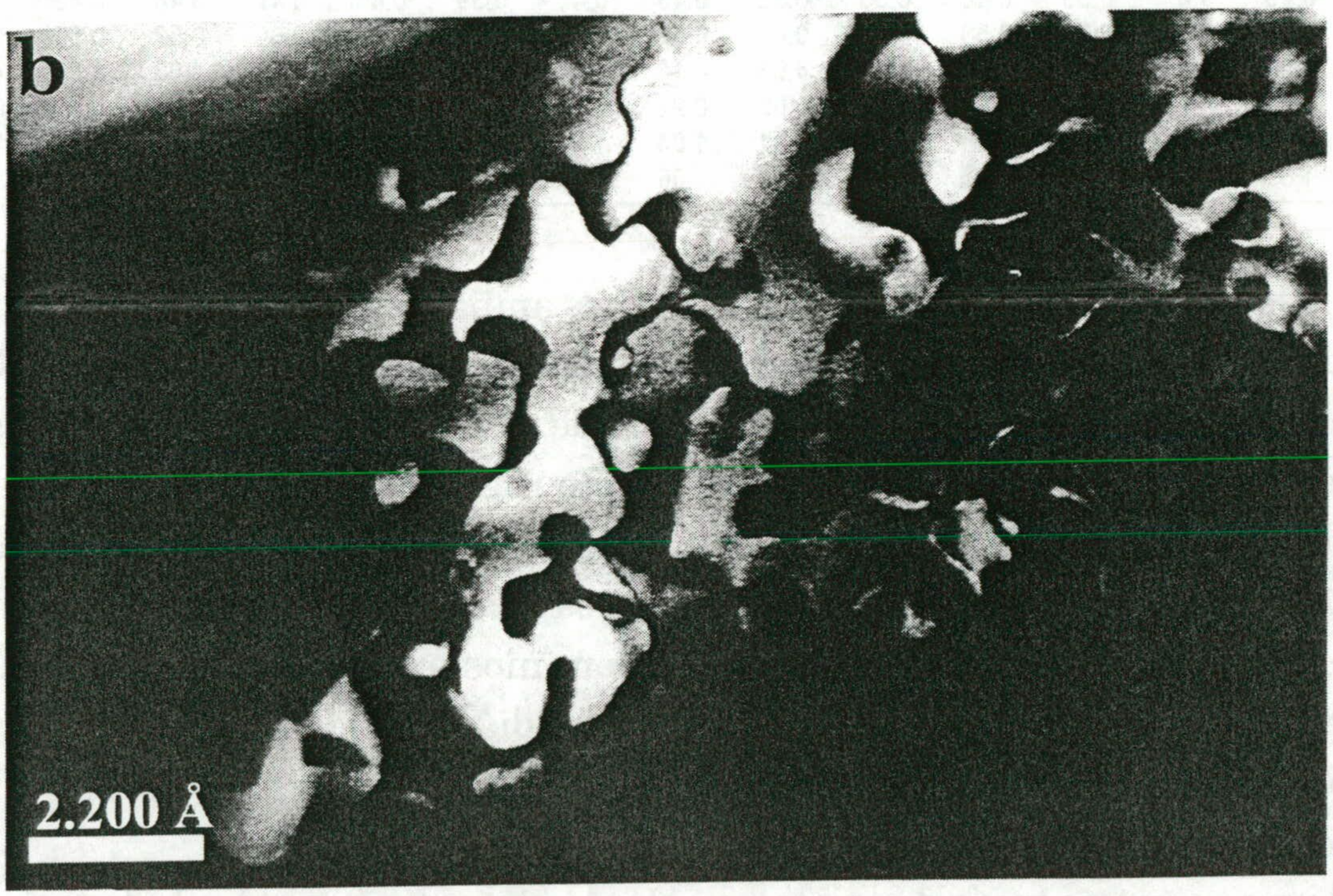


***Figura** 3.2.2.3.A.a. y b. Imágenes de campo oscuro de APDs en la muestra FLUG-47 que muestra dominios con un diámetro medio de 1200-1400Å. Las imágenes fueron construidas con g(101). En **(a)** se ha representado en el recuadro superior derecho el patrón de difración y se ha marcado con un **círculo** blanco la reflexión empleada para construir la imagen.*

Los análisis correspondientes están incluidos en la tabla 3.2.2.3.I. Se puede observar como los análisis efectuados en las zonas que mostraron APDs presentaron un mayor contenido en Fe y como resultado un mayor contenido en Fe^{3+} calculado a partir de Fe^{3+}=Na-Al^{VI}.

Tabla 3.2.2.3.I. *Análisis de AEM en cristales de onfacitas estudiados por TEM.*

Análisis	MTF23P	MTF23P	MTF23P	MTF23P1	MTF23P	MTF23P4	MTF23P	MTF23P	MTF23P3	MTF23P	MTF23P	F23P8	MTF23P	MTF23P12
APD	APD	APD	APD	APD	APD	no APD	no APD	no APD	no APD	no APD	no APD	no APD	no APD	no APD
Na	13.46	14.26	14.49	14.27	11.75	11.69	14.51	13.96	13.92	15.26	14.33	12.80	13.73	16.25
Mg	9.00	8.96	8.14	8.93	7.65	7.03	6.99	5.79	5.61	7.82	7.35	6.65	7.27	6.41
Al	10.40	10.81	10.04	11.50	10.13	10.01	8.53	9.49	9.60	11.04	9.31	8.94	9.28	10.55
Si	49.33	48.66	49.52	48.12	49.25	49.80	49.40	52.19	52.79	48.81	48.27	49.88	49.16	48.42
Ca	11.87	11.58	12.34	11.35	13.60	13.56	11.30	10.20	9.79	11.05	11.51	11.95	11.16	10.05
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.01	0.00
Fe	5.93	5.73	5.47	5.79	7.61	7.92	9.26	8.37	8.30	6.02	9.17	9.79	9.40	8.32
Si	2.00	1.99	2.02	1.97	1.99	2.01	2.02	2.09	2.10	2.00	1.99	2.02	2.01	2.00
Al	0.42	0.44	0.41	0.47	0.41	0.40	0.35	0.38	0.38	0.45	0.38	0.36	0.38	0.43
Fe	0.24	0.23	0.22	0.24	0.31	0.32	0.38	0.34	0.33	0.25	0.38	0.40	0.38	0.34
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.37	0.37	0.33	0.37	0.31	0.28	0.29	0.23	0.22	0.32	0.30	0.27	0.30	0.26
Ca	0.48	0.47	0.50	0.46	0.55	0.55	0.46	0.41	0.39	0.45	0.47	0.48	0.46	0.41
Na	0.55	0.58	0.59	0.58	0.48	0.47	0.59	0.56	0.55	0.62	0.59	0.52	0.56	0.67
12 Q	4.06	4.08	4.07	4.09	4.04	4.03	4.10	4.00	3.98	4.09	4.12	4.06	4.08	4.12
Fe^{3+}	0.12	0.15	0.16	0.15	0.07	0.06	0.22	0.18	0.17	0.18	0.22	0.13	0.17	0.24
M1	1.03	1.03	0.98	1.04	1.02	1.01	1.04	1.03	1.04	1.01	1.05	1.05	1.07	1.04
M2	1.03	1.06	1.09	1.05	1.02	1.02	1.06	0.97	0.94	1.08	1.06	1.00	1.02	1.08

d) De las muestras FLUG-19 y FLUG-4, ambas pertenecientes al Grupo-1, se analizaron los piroxenos existentes en los *dominios A* o de olivino (FLUG-19) y los correspondientes a los dominios de clinopiroxeno (FLUG-4). Estos piroxenos resultaron ordenados presentando reflexiones de clase *b* netas con las que se formaron dominios de antifase de diferente tamaño. Se observaron cambios bruscos en el diámetro medio de los APDs, que cambian de 700 Å a 1300 Å (figura 3.2.2.3.C.a, b, c y d). Los dominios mas pequeños disminuyen de tamaño paulatinamente hasta alcanzar un diámetro de 150-220 Å. Se analizaron las zonas correspondientes para observar una posible relación con la composición.

En principio se trata de cristales pobres en componente Ae dado que esta es la característica de los piroxenos del Grupo-1 y en concreto de aquellos que cristalizan en los dominios de olivino. Los análisis de AEM dieron como resultado composiciones pobres en Fe y en consecuencia en Ae. Las variaciones de

tamaño no se relacionan de un modo sistemático con la composición siendo las pequeñas variaciones en composición encontradas explicables por el error de la propia medida (tabla 3.2.2.3.II.).

Por otro lado los dominios más grandes son irregulares y no son equiaxiales. El aumento de diámetro puede estar relacionado por tanto con fenómenos de nucleación heterogénea ligados a defectos o bien por desarrollo de dislocaciones y mecanismos de creeping (van Roermund y Lardeaux 1991; Buatier *et al.*, 1991). Pero no se han observado defectos en los cristales estudiados ligados al cambio brusco de tamaño de los APDs (figura 3.2.2.3.C.a).

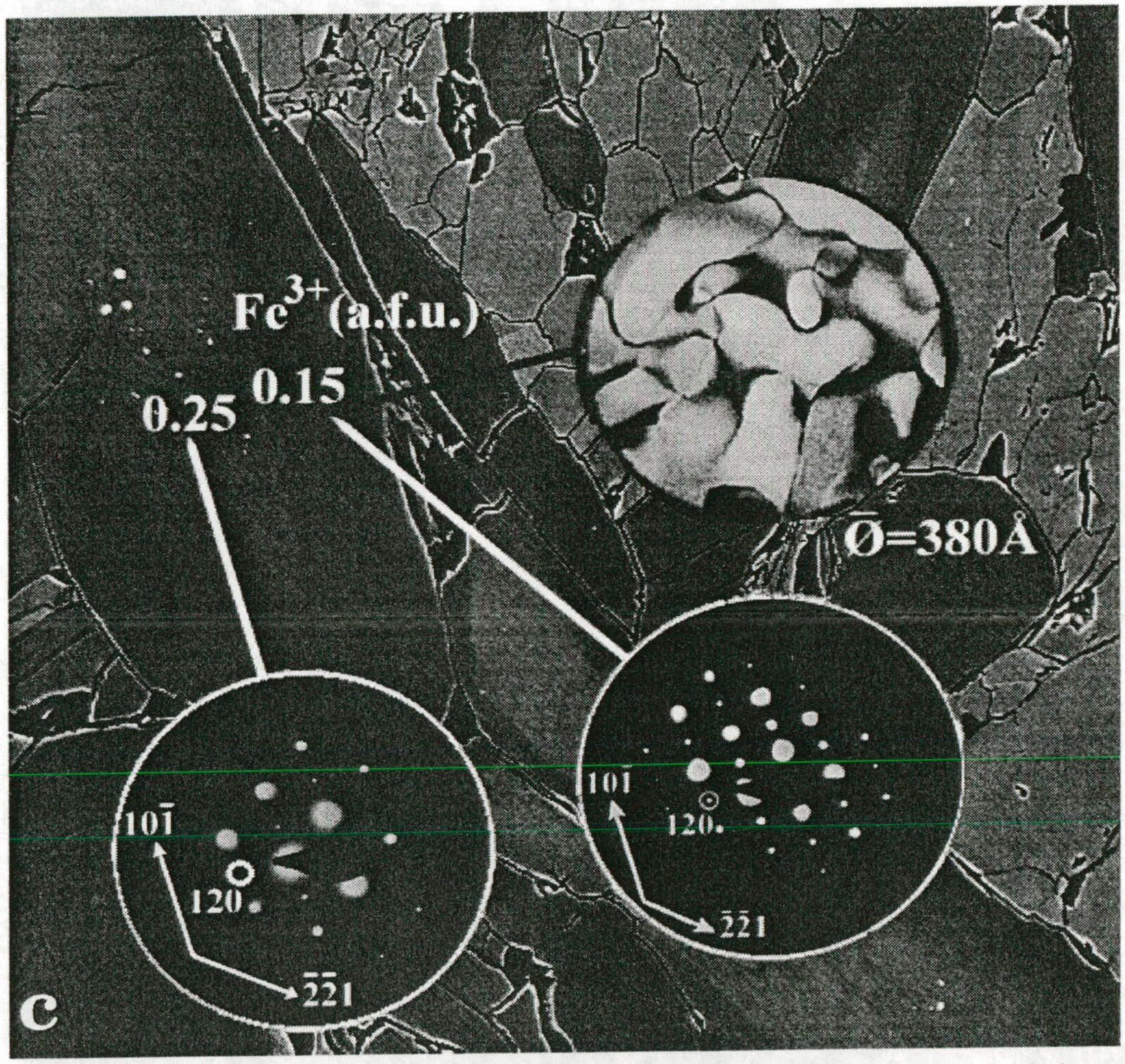


Figura 3.2.2.3.B.a *Imagen de electrones retrodifundidos (BSE) de un cristal zonado de la muestra MTFLUG-23 junto con sus correspondientes diagramas de difracción de electrones e imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM). En el centro del cristal no se observan reflexiones de clase b o son excesivamente débiles coincidiendo con un alto contenido en Ae (0.25 a.f.u.), mientras que en los bordes de los cristales se observan reflexiones de clase b nítidas a partir de las cuales se pueden construir imágenes de campo oscuro en las que se observan APDs de 380Å de diámetro medio, coincidiendo con una disminución del contenido en Ae (0.15 a.f.u.).*

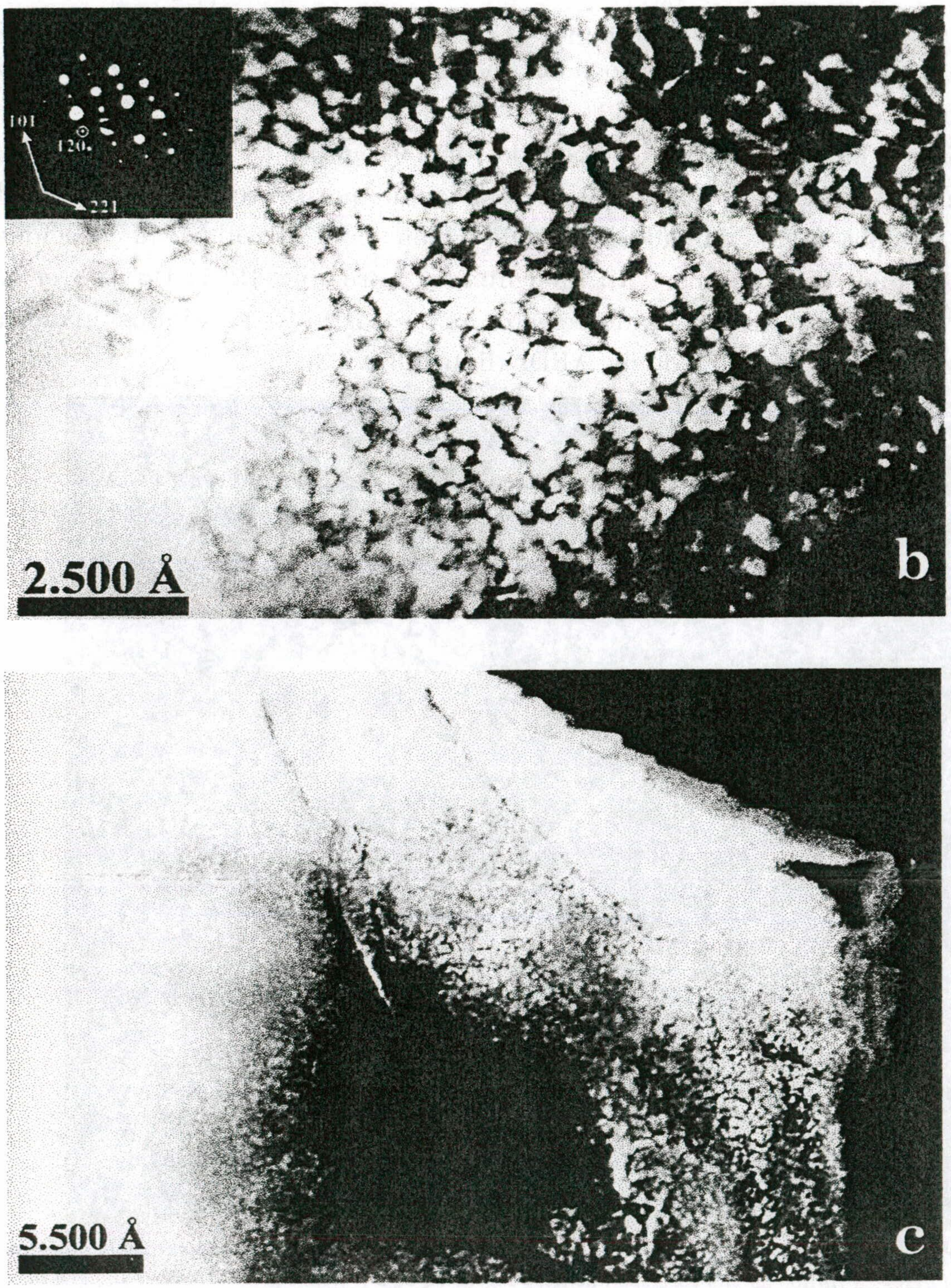


***Figura** 3.2.2.3.B.b y c Imágenes de (**b**) detalle y (**c**) baja magnificación de un cristal de la muestra MTFLUG.23. En el recuadro superior izquierdo de (**b**) se ha representado el patrón de difracción y la reflexión empleada para construir la imagen de campo oscuro (g=120).*

Tabla 3.2.2.3.II. Análisis de AEM sobre zonas de un cristal de la muestra FLUG-19, que presentan diferentes tamaños de dominios de antifase.

Anál.	FLUG1901	FLUG19012	FLUG19014	FLUG19015	FLUG19017	FLUG1904	FLUG1906	FLUG19018	FLUG19011	FLUG19013	FLUG19016	FLUG1902	FLUG1903	FLUG1905	FLUG1907	FLUG1908	FLUG1909
	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Na	10.96	11.48	11.55	11.59	10.83	10.63	11.36	11.69	12.50	12.07	11.37	11.33	12.48	12.35	10.77	11.46	11.73
Mg	10.53	10.91	9.48	10.84	11.43	10.23	10.59	11.78	11.34	10.99	12.31	10.87	10.00	11.43	10.99	10.89	10.53
Al	11.32	11.24	12.05	11.72	11.40	10.63	11.07	10.94	11.25	11.10	10.68	11.00	11.97	11.00	10.87	11.24	11.20
Si	49.27	49.42	49.40	49.05	48.68	50.11	49.22	48.54	48.66	48.70	47.65	48.70	47.78	48.40	50.21	49.32	49.16
Ca	14.45	13.69	14.08	13.94	14.19	14.93	14.35	13.70	13.12	13.79	14.54	14.48	14.43	13.64	13.80	13.72	13.90
Mn	0.00	0.11	0.00	0.04	0.00	0.00	0.07	0.13	0.10	0.00	0.01	0.00	0.00	0.04	0.04	0.08	0.13
Fe	3.47	3.15	3.44	2.81	3.48	3.47	3.35	3.22	3.04	3.35	3.43	3.62	3.36	3.14	3.32	3.29	3.35
Si	1.98	1.99	1.98	1.97	1.96	2.00	1.98	1.97	1.97	1.97	1.94	1.97	1.94	1.97	2.01	1.98	1.98
Al	0.45	0.45	0.48	0.47	0.46	0.42	0.45	0.44	0.46	0.45	0.44	0.44	0.49	0.45	0.43	0.45	0.45
Fe	0.14	0.13	0.14	0.11	0.14	0.14	0.13	0.13	0.12	0.14	0.14	0.15	0.14	0.13	0.13	0.13	0.14
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Mg	0.42	0.44	0.38	0.44	0.46	0.41	0.43	0.48	0.46	0.45	0.50	0.44	0.41	0.46	0.44	0.44	0.42
Ca	0.58	0.55	0.56	0.56	0.57	0.60	0.58	0.56	0.53	0.56	0.59	0.58	0.59	0.55	0.55	0.55	0.56
Na	0.44	0.46	0.46	0.47	0.44	0.42	0.46	0.47	0.51	0.49	0.46	0.46	0.51	0.50	0.43	0.46	0.47
12 Q	4.01	4.02	4.01	4.02	4.03	4.00	4.03	4.05	4.06	4.05	4.07	4.04	4.07	4.06	3.99	4.02	4.03
Fe3+ (3)	0.01	0.02	-0.00	0.02	0.02	-0.00	0.03	0.06	0.08	0.07	0.09	0.05	0.08	0.09	0.00	0.02	0.04
M1	0.99	1.01	0.98	1.00	1.02	0.98	0.99	1.02	1.02	1.00	1.02	1.00	0.97	1.01	1.01	1.01	1.00
M2	1.02	1.01	1.03	1.03	1.01	1.02	1.03	1.03	1.04	1.05	1.06	1.04	1.09	1.06	0.98	1.01	1.03

1: APDs grandes2: APDs pequeños; (3): Fe^{3+} calculado como la diferencia $Na\text{-}Al^{VI}$

e) Las muestras provenientes del Grupo de Voltri no presentaron reflexiones de supered concidiendo así con los resultados obtenidos en el refinamiento estructural de cristales de la mismas rocas (apartado 3.1.4.).

f) Las muestras provenientes de Flemsøy (Región del Gneis Occidental, Noruega) prsentaron reflexiones de superred muy débiles y no fue posible obtener imágenes de los dominios de antifase. Estas muestras fueron refinadas por Oberti *et al.* (1987) como P2/n. Presentan cantidades significativas de componente Ae (Ae_{9-10}) y han cristalizazado en condiciones de alta temperatura (700°C, Mørk, 1985). La presencia de reflexiones de *clase b* débiles permite deducir que sean ordenadas pero su grado de orden es muy bajo. Tanto la presencia de componente Ae como la elevada temperatura de cristalización (próxima a T_c) son responsables del escaso grado de orden.

En la tabla 3.2.2.3.III. se incluye un cuadro resumen de las medidas de APD que se han llevado a cabo.

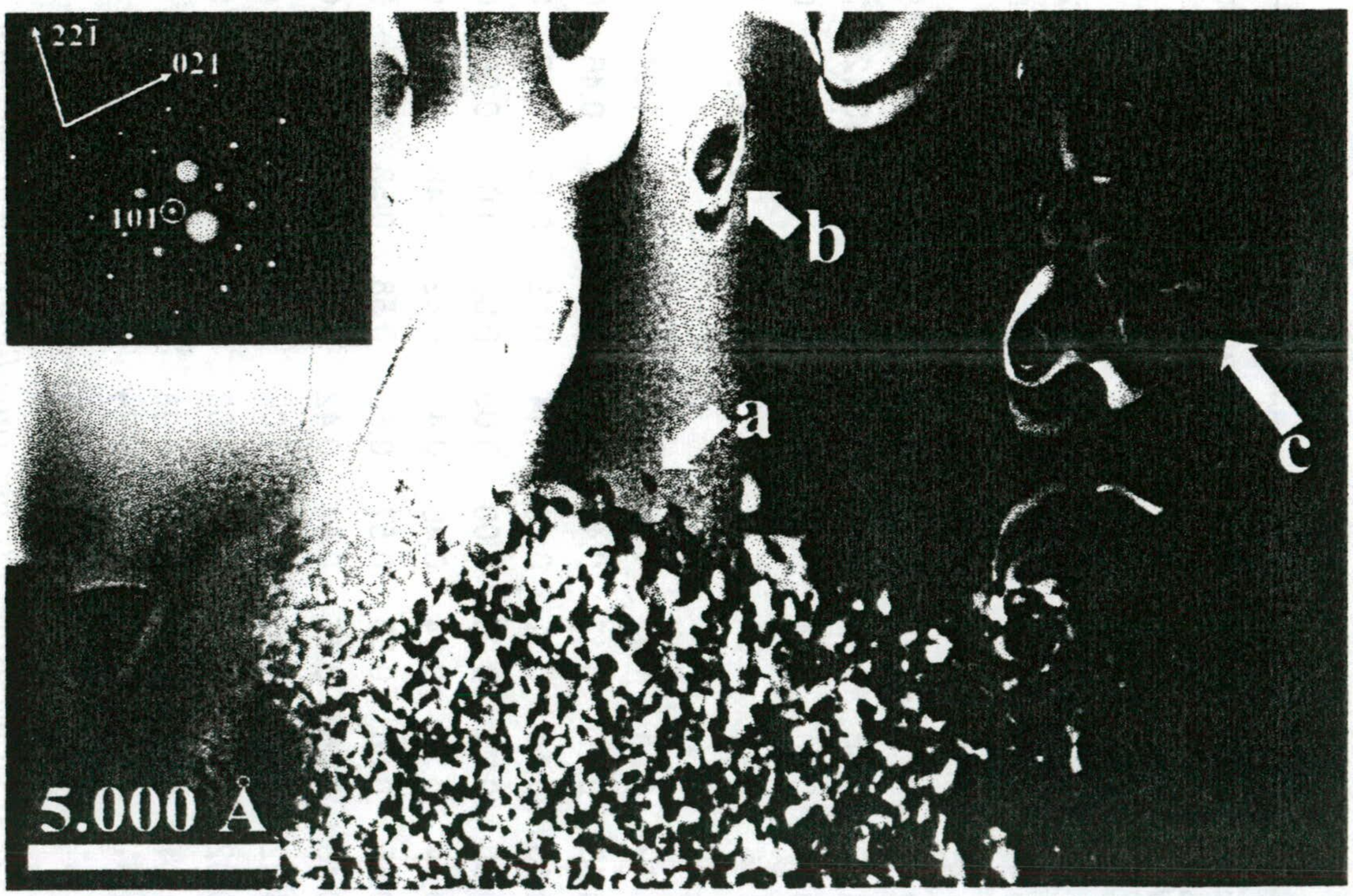


Figura 3.2.2.3.C.a. *Imagen de DF de un cristal de la muestra FLUG-19 que presenta la distribución de los APDs con tamaños diferentes. La flecha a indica el contacto neto entre la zona de dominios de 700Å de diámetro medio y la de 1400Å. La flecha b muestra un dominio en la zona de dominios grandes y la flecha c un dominio grande que engloba a otros más pequeños. En el recuadro superior izquierdo se ha representado el patrón de difracción y la reflexión empleada para construir la imagen de campo oscuro (g=10$\bar{1}$).*

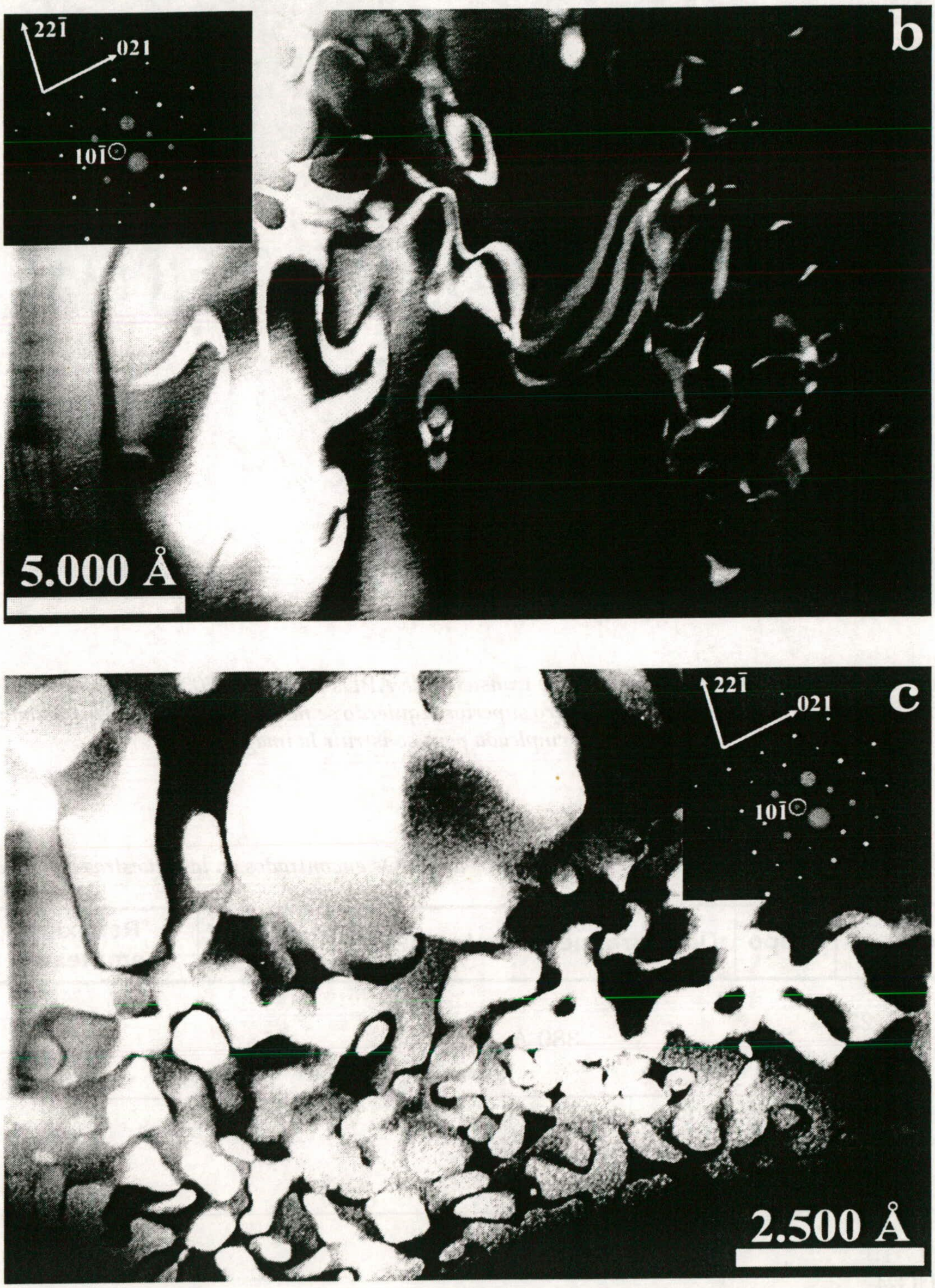


Figura 3.2.2.3.C.b y c *Imágenes de detalle de la zona de dominios grandes (**b**) y la zona de dominios medianos (**c**). En (**b**) se aprecia la zona marcada con la flecha c en la figura 3.2.2.3.C.a. donde dentro de un dominio grande se aprecian otros más pequeños. En (**c**) se aprecia la zona de contacto de cambio de APDs grandes a APDs pequeños marcada con la flecha a en la figura 3.2.2.3.C.a.*

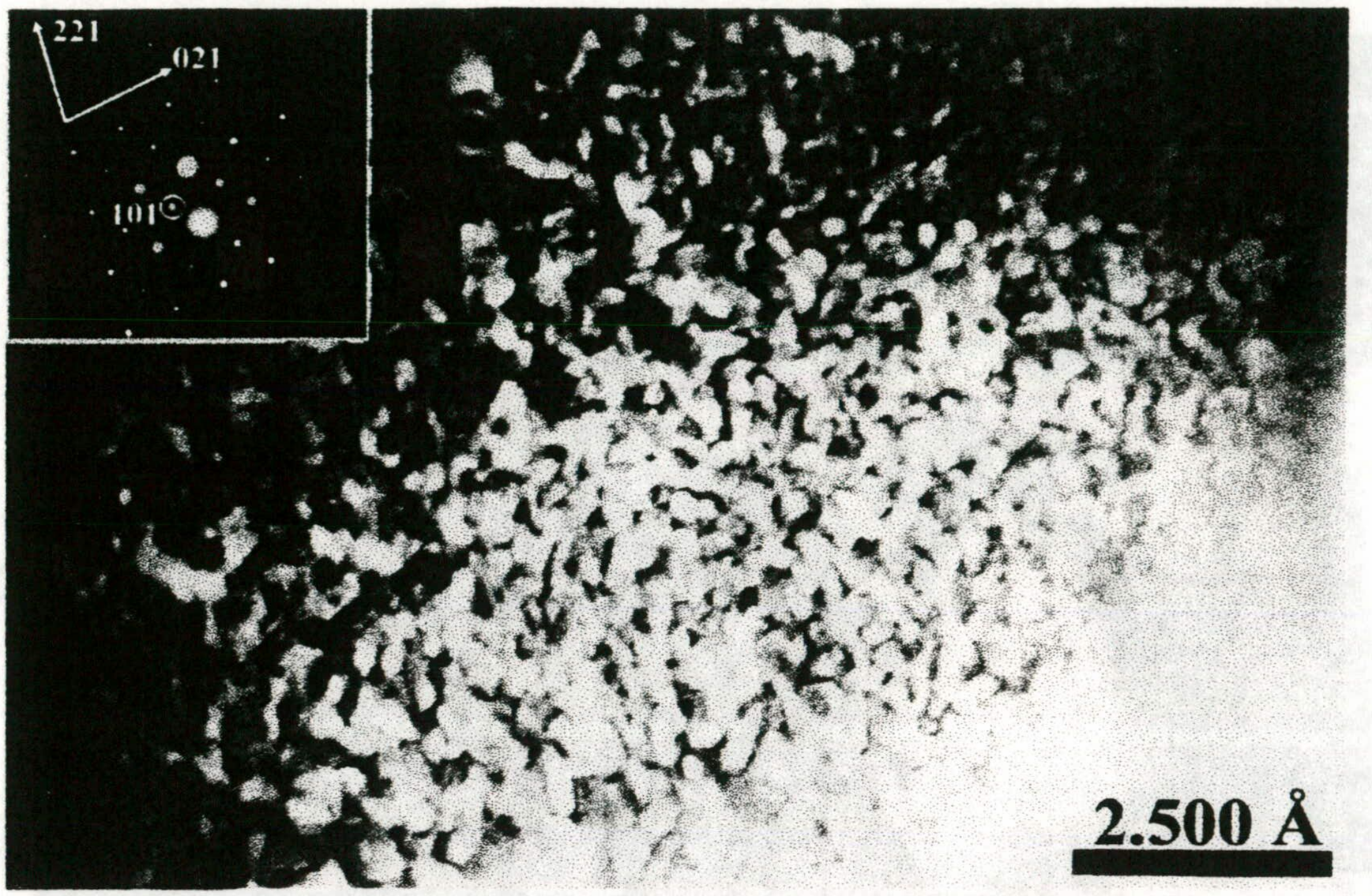


***Figura** 3.2.2.3.C.d. Imagen de DF en zona de transición de APDs medianos (700Å) a pequeños (150-220 Å) en la muestra FLUG-19. En el recuadro superior izquierdo se muestra el patron de difración y la reflexión de clase b empleada para construir la imagen.*

***Tabla** 3.2.2.3.III. Resumen de los diferentes tamaños de APDs encontrados en las muestras estudiadas.*

Muestra	Grupo	Diámetro medio de los APD	%Ae	Reflexión empleada
MTFLUG-23 MTFLUG-25	2	380 Å	15	120
FLUG-47 FLUG-24	2	1200-1400 Å	>2	$10\bar{1}$
FLUG-19 FLUG-4	1	1) 150-220 Å 2) 700 Å 3) 1300 Å	>2	$10\bar{1}$

3.2.3. Estimación termométrica.

Las relaciones TTT (transformación-temperatura-tiempo) han sido estudiadas en piroxenos provenientes de eclogitas y esquistos azules (Fleet *et al.*, 1978; Walitzi y Walter, 1980; Carpenter, 1981). En este trabajo se ha pretendido aplicar esta metodología con la intención de aportar más información sobre la temperatura de equilibrio de las eclogitas, contrastar los valores de termometría de intercambio y valorar la posible influencia del componente Ae.

Aplicando leyes cinéticas desarrolladas para metales y asumiendo que: a) las onfacitas naturales crecen con un orden limitado; b) el tamaño final observado de sus APD es el resultado de engrosamiento continuo y homogéneo; c) la energía de activación para el proceso de desorden puede emplearse para el engrosamiento de los APD; y d) una escala de tiempo razonable para el metamorfismo podría estar entre 10^4 y 10^8 años (Carpenter, 1983) la expresión de la ecuación cinética para el engrosamiento de los APD se aproxima a una expresión tipo Arrhenius tal que

$$\delta^8 = 5 \times 10^{36} \cdot e^{-75.000/RT} \cdot t$$

siendo δ el tamaño de APD observado, 75000 la energía de activación para el engrosamiento de APD en calorías, R la constante de los gases, T la temperatura del pico metamórfico y *t* el tiempo en años (Carpenter, 1981).

La aplicación de esta ley de crecimiento deducida por Carpenter (1981a) para las onfacitas usando los valores de diámetro (δ) obtenidos en el TEM (tabla 3.2.2.3.III.), permite obtener la temperatura de crecimiento de las onfacitas (T) si suponemos el tiempo de crecimiento (t). Estos valores representarían el tiempo que se han mantenido las condiciones del pico metamórfico para que los APD se engrosen hasta alcanzar ese tamaño.

El tamaño máximo de los APD estudiados es de 1400 Å. Tomando el intervalo de temperatura estimado en trabajos previos en estos y otros afloramientos vecinos de eclogitas del mismo complejo (Sierra de Baza, Gómez Pugnaire y Fernández Soler, 1987; Camarate, Cauchiles y Puntal de la Caldera, Puga *et al.*, 1989.), entre 550°C y 650°C, el tiempo de engrosamiento que se

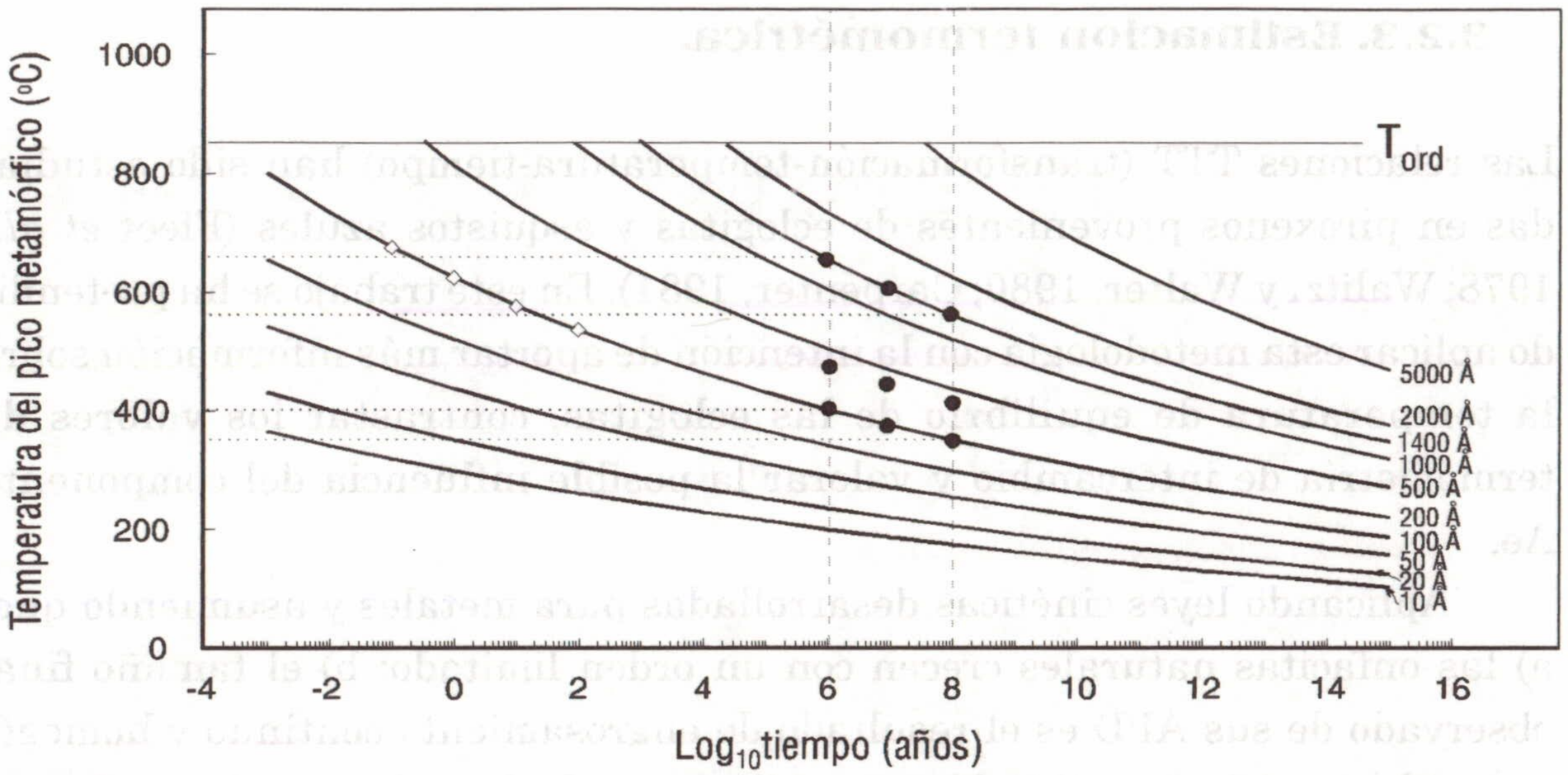


Figura 3.2.3.A. *Diagrama T-T-T para la transformación de orden de la onfacita (Carpenter, 1981b). En el diagrama se muestra la curva correspondiente a dominios de 1400 Å de diámetro (δ) como los encontrados en las muestras estudiadas. Para un intervalo de tiempo de crecimiento de 1 a 100 m.a. la temperatura estimada es de 650-550°C respectivamente (círculos rellenos). Los dominios de menor tamaño implican temperaturas inferiores considerando el mismo intervalo de tiempo, o bien tiempos excesivamente cortos considerando la misma temperatura (rombos vacíos)..*

requiere es de 1 a 100 millones de años. Para APD más pequeños, como los más pequeños encontrados en muestras correspondientes al Grupo-1 (tabla 3.2.2.3.III.) el tiempo sería menor, resultando incluso absurdo a escala de tiempo geológico (figura 3.2.3.A). Si consideramos el tamaño más pequeño como válido y suponiendo que fuera el resultado del engrosamiento en condiciones de equilibrio, esto sugiere que las temperaturas del climax eclogítico deberían ser del orden de 400-350°C para que el tiempo en que se hubieran mantenido las condiciones térmicas del climax fuera de 1 a 100 millones de años (un millon de años comienza a ser un cifra aceptable para que un evento metamórfico produzca paragénesis minerales en equilibrio considerando coeficientes de difusión inter- e intracristalina normales para esas temperaturas; Carpenter, 1981). Los dominios presentes en los bordes de los cristales zonados correspondientes a las muestras MTFLUG-23 y MTFLUG-25 corresponderían a temperaturas de 470-400°C. Tales diferencias e inconsistencias serán valoradas y explicadas en el apartado de discusión.

3.3. MICROESTRUCTURAS DE DISLOCACIÓN EN ONFACITAS.

El estudio por TEM desveló la presencia de microestructuras de dislocación en las onfacitas. Estas están directamente relacionadas con la deformación de la roca y por ello resulta interesante describirlas y hacer alguna consideración sobre la información que aportan.

Estudios previos sobre deformación en piroxenos en la naturaleza y llevados a cabo en laboratorios (Champness *et al.*, 1974; Avé-Lallement, 1978; van Roermund y Boland, 1981; van Roermund, 1983; van Roermund, 1984; Kirby y Kronenberg, 1986; van Roermund y Lardeaux, 1991; Buatier *et al.*, 1991) han revelado una amplia gama de mecanismos de deformación que operan en los clinopiroxenos dependiendo de parámetros como presión litostática, esfuerzos dirigidos, velocidad de deformación, temperatura, contenido en impurezas, etc.

Kirby y Kronenberg (1986) observaron tres modelos de deformación conforme aumentaba la presión de confinamiento:

1) *Fracturación macroscópica* asociada a caidas de esfuerzo.

2) *Microfracturación estable y deformación plástica* asociada con resistencia dependiente de la presión.

3) *Deformación plástica* con fuertes resistencias en condiciones de alta presión insensibles a variaciones en la misma. En este modo de deformación plástica se definen dos regímenes de flujo en función de la temperatura:

a) A temperaturas bajas e intermedias y altas velocidades de deformación, la resistencia al flujo es insensible a cambios en la velocidad de deformación y la temperatura. La deformación plástica es acompañada de maclado mecánico según (100) y (001) según la dirección de deslizamiento {100}<001>.

b) A altas temperaturas y bajas velocidades de deformación el flujo de esfuerzo es altamente dependiente de la temperatura y de la velocidad de deformación. Hay un cambio en la reología del material que coincide con la actuación de procesos de recuperación como la difusión cristalina volumétrica. Los cristales deformados en este régimen muestran, deslizamiento múltiple, recuperación y recristalización, al tiempo que la deformación plástica es mucho más homogénea.

Estos estudios fueron llevados a cabo en diópsidos, que son cristalquímicamente diferentes a las onfacitas. No obstante, no hay motivos para esperar un comportamiento muy diferente en éstas últimas.

Mediante la observación de las microestructuras y la distribución de estas se pueden hacer algunas consideraciones de interés.

En las muestras estudiadas, los APDs están acompañados de defectos varios: dislocaciones individuales (figura 3.3.A.), defectos de apilamiento (figura 3.3.B.) y redes de dislocación complejas con formación de células hexagonales y equaxiales (figura 3.3.C.a. y b.).

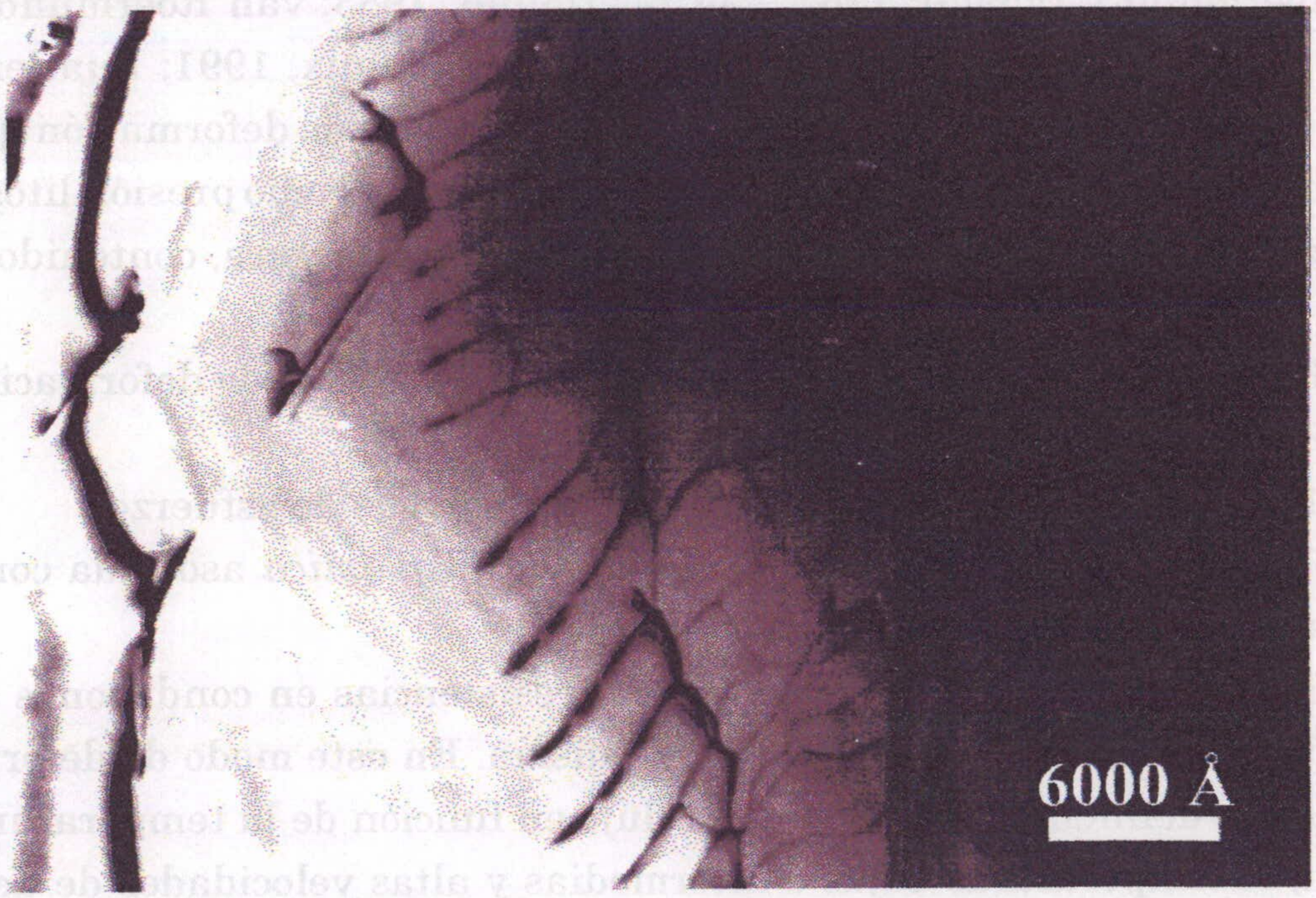


Figura 3.3.A. *Agrupación de dislocaciones individuales en relación con un subgrano. Imagen de campo claro.*

Estos defectos han sido encontrados exclusivamente en los porfiroblastos de onfacita del Grupo-2. La presencia de redes de dislocación complejas y la baja densidad de defectos (las dislocaciones observadas están dispersas en grandes áreas del cristal), indican una deformación en condiciones dúctiles (Nisio, 1985). Las redes de dislocaciones aparecen curvadas al producirse mecanismos de deformación dúctil. Los defectos están en relación espacial con APD´s y son claramente posteriores pues cortan a los mismos. Por lo tanto deben haberse producido a una temperatura similar o inferior a la que se ordenan las onfacitas (Nisio, 1985).

En cambio, la muestra correspondiente al Grupo-1 (FLUG-19) no presenta microestructuras de deformación, de acuerdo con el comportamiento macroscópico de este tipo de rocas, en las que las texturas ígneas han sido preservadas.

Las microestructuras en onfacitas de metabasitas pertenecientes al Complejo Nevado-Filábride, han sido previamente estudiadas por van Roermund (1984) en el área de Lubrín, en las eclogitas que aparecen en las series inferiores (Formación Montenegro) del manto de Bédar-Macael asociadas

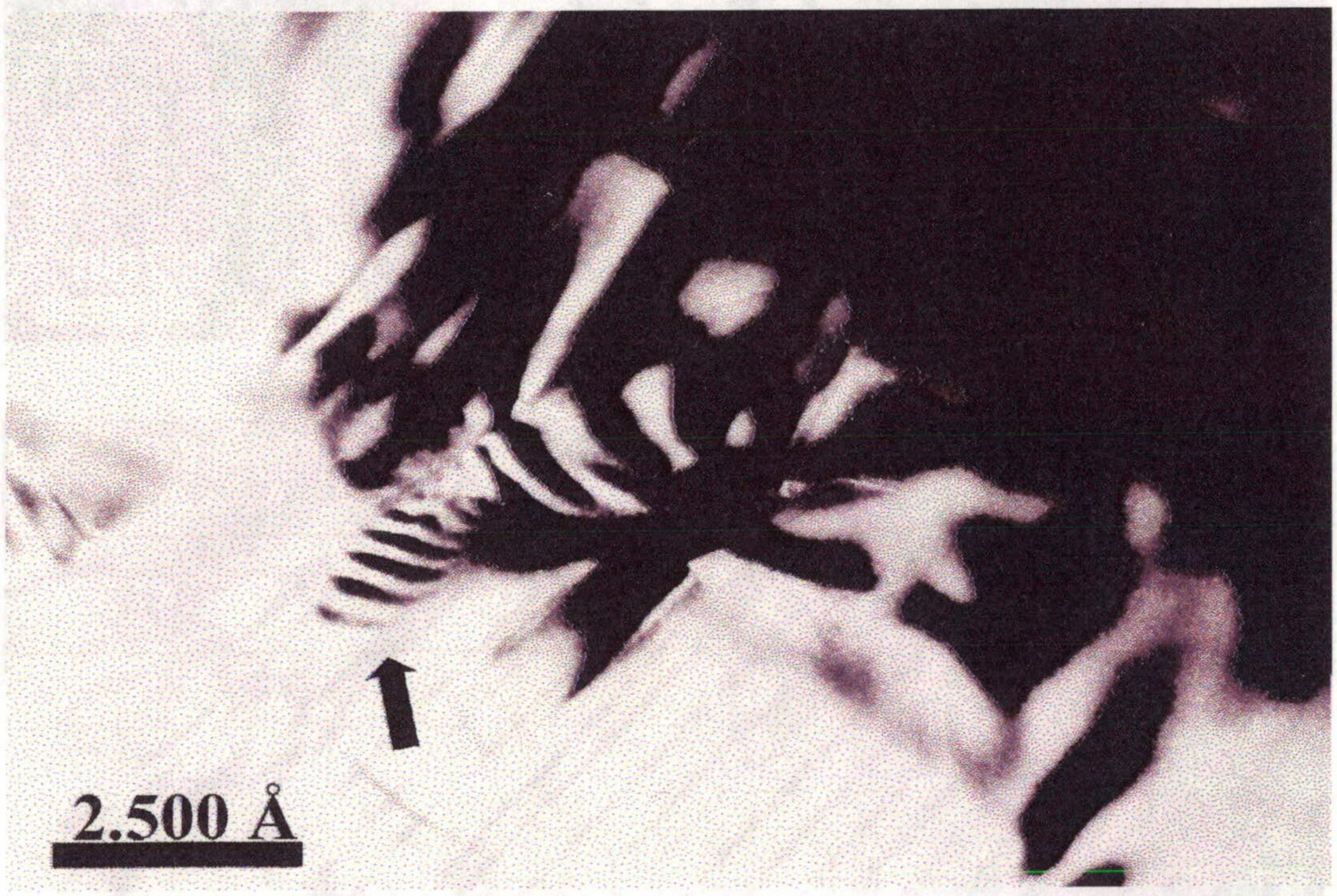


Figura 3.3.B. *Defecto de apilamiento en una onfacita del Grupo-2 (indicado por la flecha negra). Imagen de campo claro.*

espacialmente con el metagranito de Bédar (Soto, 1991). Van Roermund observó a escala óptica: *kink-bands*, extinción ondulatoria, subgranos, laminas de deformación y microfallados escasos.

A escala de TEM, describe dislocaciones con disposición en formaciones paralelas, que están en relación con los límites de subgranos. Junto a estas encontró redes de dislocaciones formadas por dos conjuntos de dislocaciones paralelas que se cruzaban a las que, por analogía con otras onfacitas de eclogitas de los Caledonides Suecos (van Roermund y Boland, 1981), asignó los



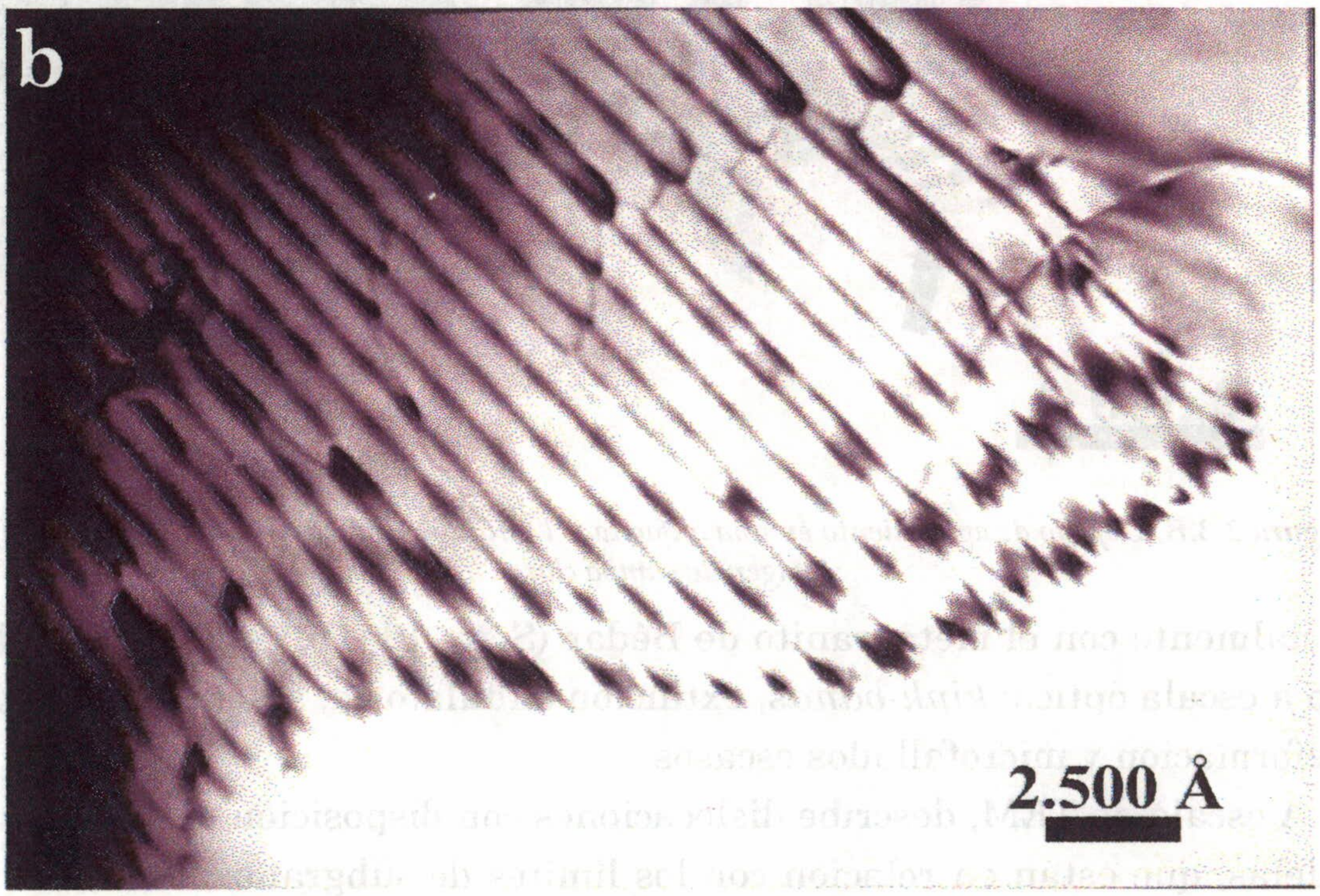


Figura 3.3.C.a y b *Red de dislocaciones en un cristal de onfacita. Imagen de campo claro. En (a) se observa el aspecto poligonal que produce la intersección de los defectos lineales. (b) es una imagen con una orientación aproximadamente perpendicular a (a).*

vectores de Burgers 1/2<110> y 1/2<112>. Estos dos vectores han sido determinados asimismo en trabajos sobre rocas de otras áreas (van Roermund, 1983; Buatier *et al.*, 1991). Las dislocaciones encontradas en este trabajo son similares a las descritas por van Roermund, aunque las rocas estudiadas por van Roermund presentan una deformación dúctil más intensa que las del presente estudio.

Tanto las rocas de van Roermund como las de este estudio presentan deformaciones relacionadas con un mecanismo de flujo en relación con temperaturas bajas (en torno a los 600°C según los experimentos de Kirby y Kronenberg, 1986) y deformaciones rápidas (mecanismo 3a, principio de este apartado). Respecto a la velocidad de deformación, Nisio (1985) describe un comportamiento diferencial entre los bordes de grano y los núcleos existiendo un gradiente de deformación que disminuye al adentrase en el grano. Tal hecho no se ha observado en las muestras estudiadas ni fue descrito por van Roermund (1984) en el área de Lubrín. El tipo de microestructuras encontrado está de acuerdo con las temperaturas estimadas de aproximadamente 500°C para el área de Lubrín (van Roermund (1984) y de 630°C en las muestras de Lugros (apartado 2.5.1.). Aunque, van Roermund propone que la ausencia de recristalización se debe a bajas velocidades de deformación o a la presencia de fluidos que ejercieran un efecto debilitante del tipo mencionado por Avé Lallement (1978), a la luz de los datos experimentales de Kirby y Kronenberg (1986) esto no parece muy probable y la ausencia de recristalización sería la consecuencia del comportamiento plástico de los cristales en condiciones de altas presiones y temperaturas bajas a intermedias (mecanismo 3a).

3.4. DISCUSIÓN.

Las onfacitas del presente estudio representan un rango de composiciones escasamente estudiado desde el punto de vista cristalquímico hasta el momento. En general son ricas en Fe, particularmente en componente aegirina. Ello las hace especialmente interesantes pues expanden el rango de valores de parámetros cristalquímicos para el binario-jadeita-diópsido hacia aquellos sólo descritos con anterioridad para el término extremo aegirina (figuras 3.1.4.A., 3.1.4.H., 3.1.4.K., 3.1.4.M.).

Son, por tanto, muestras particularmente adecuadas para llevar a cabo un estudio sobre la influencia de este componente en aspectos tales como grado de orden o tamaño de los dominios de antifase, como ya se puso de manifiesto en el apartado 3.1.2. Las conclusiones obtenidas sobre tales aspectos podrían resultar útiles en estudios termodinámicos y cinéticos, básicos para la geotermobarometría.

3.4.1. Influencia de la aegirina sobre los procesos de orden-desorden.

Al estudiar el orden en los cristales de onfacita P2/n se aprecia que presentan un grado de orden inferior al que cabría esperar de su relación Jd-Di según el geotermómetro tentativo de Rossi *et al.* (1983). Según el diagrama V_{M1}/V_{M11} frente al volumen medio de ambos huecos, las muestras de este estudio habrían crecido en condiciones de temperatura superiores a los 750°C (figura 3.1.4.N.) lo que está en total desacuerdo con los datos de termometría de intercambio. Como se expuso en el apartado 3.1.4., las muestras provenientes de la isla de Flemsøy (Oberti *et al.*, 1987) presentaron un problema similar.

Si consideramos la presencia de la molécula de Ae en estos cristales se puede tener en cuenta la influencia de ésta en el proceso de orden.

Un hueco M1 con una ocupación variable de 4 cationes diferentes plantea complicaciones en un proceso de orden. Por un lado el Fe^{3+} tiene un radio iónico similar al del Mg pero presenta una carga igual a la del Al y una densi-

dad electrónica equivalente a la del Fe^{2+}. La entropía de mezcla correspondiente queda afectada de un modo importante.

En el caso del Fe^{2+}, éste tiende a ordenarse claramente en M1 junto con el Mg ya que presenta una carga equivalente al Mg y por su mayor tamaño se acomoda mejor en un hueco más grande como es M1.

El Fe^{3+} por su tamaño se ordenaría en M1 pero por su carga tendería a hacerlo con el Al en M11. De hecho los refinamientos dan como resultado que este elemento se ordena en esta última posición.

La principal modificación respecto a un modelo en que sólo se ordenan Mg y Al resulta por tanto en el aumento de volumen de M11. A medida que la proporción de Fe3+ aumenta en M11 la diferencia de volumen disminuye con respecto al hueco M1 y ambos huecos se hacen progresivamente similares de modo que, llegado un momento, ambos huecos son parecidos y pueden acomodar indistintamente Mg, Fe^{3+}, Al o Fe^{2+}. Ello supone un aumento de la entropía configuracional y el proceso de orden queda desfavorecido termodinámicamente.

Si las onfacitas estudiadas y las provenientes de Flemsøy (Oberti *et al.*, 1987) presentan una disminución del orden en función de su contenido en Ae, este efecto puede producir un desplazamiento en el gráfico de Rossi *et al.* (1983) de modo que la reducción de orden queda registrado en la variable del cociente entre los volúmenes de los diferentes huecos con una disminución de este valor debido a que los huecos son menos diferentes. Al mismo tiempo, el volumen medio de los dos huecos aumentará como resultado de la introducción del Fe^{3+} en M11. Por tanto la posición de los puntos en este gráfico no es representativa y no pueden ser extraidas conclusiones termométricas.

El cociente entre el TAV del hueco T1 y del T2 podría emplearse como un parámetro que midiera el grado de orden alternativo al cociente entra los volúmenes de M1 y M11. Este cociente tiene la ventaja de que no está influido por la ocupación de los huecos T y sólo es función de la ocupación de los huecos octaédricos y del orden en estos. La disminución del TAV como una característica ligada al aumento de la **Ae** (figura 3.1.4.K.) impide la utilización del cociente TAV T1/TAV T2 como un parámetro que mida el orden sin incorporar una interferencia de la composición. Por lo tanto presenta problemas similares al cociente V_{M1}/V_{M11}. Es decir, para onfacitas con contenidos importantes

en **Ae** y /o **Hd** es imposible establecer el grado de orden basado exclusivamente en criterios de tipo geométrico.

Según Carpenter (1980), la introducción de Ae en la estructura de la onfacita produce un efecto similar a la T (comparar las figuras 3.2.1.3.H. e I.) de forma que reduce el campo de estabilidad de las onfacitas P2/n. Este autor llega a esta conclusión a partir de observaciones mediante TEM. Con esta herramienta se pueden observar variaciones estructurales en volúmenes muy pequeños, mucho menores que los empleados para refinar un cristal. Por tanto, las variaciones a pequeña escala no pueden ser registradas mediante cristal único que nos mostrará como resultado la estructura media presente en el volumen de todo el cristal refinado.

Como se ha descrito en el apartado 3.2.2.3. los cristales zonados de las muestras MTFLUG-23 y MTFLUG-25 presentan áreas ordenadas y desordenadas, distribución que está en relación con la composición. Por otro lado, tal y como se describe en el apartado 3.1.2., algunos de los cristales refinados presentaron ligeras zonaciones químicas que en algunos casos llegan a ser importantes. Es posible por tanto que algunos de los cristales que presentan reflexiones $h+k = 2n+1$ débiles pero definidas contengan zonas ordenadas volumétricamente pequeñas en relación con el resto C2/c.

Aunque el campo composicional de onfacitas P2/n descrito por Carpenter (1980) (figura 3.2.1.3.I.) solapa con las composiciones de todos los cristales estudiados (figura 3.1.3.B.) y por tanto estos deberían presentarse como P2/n, este campo está descrito para una temperatura de 350°C, claramente inferior a los 630°C de este estudio. La figura 3.4.1.A. presenta un diagrama tentativo (Nisio, 1985) del desarrollo del campo de las onfacitas ordenadas conforme aumenta la temperatura. La pendiente del limbo correspondiente a la Ae sería progresivamente más suave que la de los correspondientes a Jd y Di. De acuerdo con los datos contenidos en las figuras 3.1.3.B. y 3.2.3.B., para una temperatura en torno a 600°C, la de equilibrio de las onfacitas de este estudio, el límite entre ordenadas y desordenadas debe estar enla zona entre Ae10 y Ae15.

Lo que no describe Carpenter es si hay una zonación del tamaño de los APD dentro de este campo o la transición orden-desorden para las composiciones límite del campo que describe son bruscas o graduales. Suponiendo que el

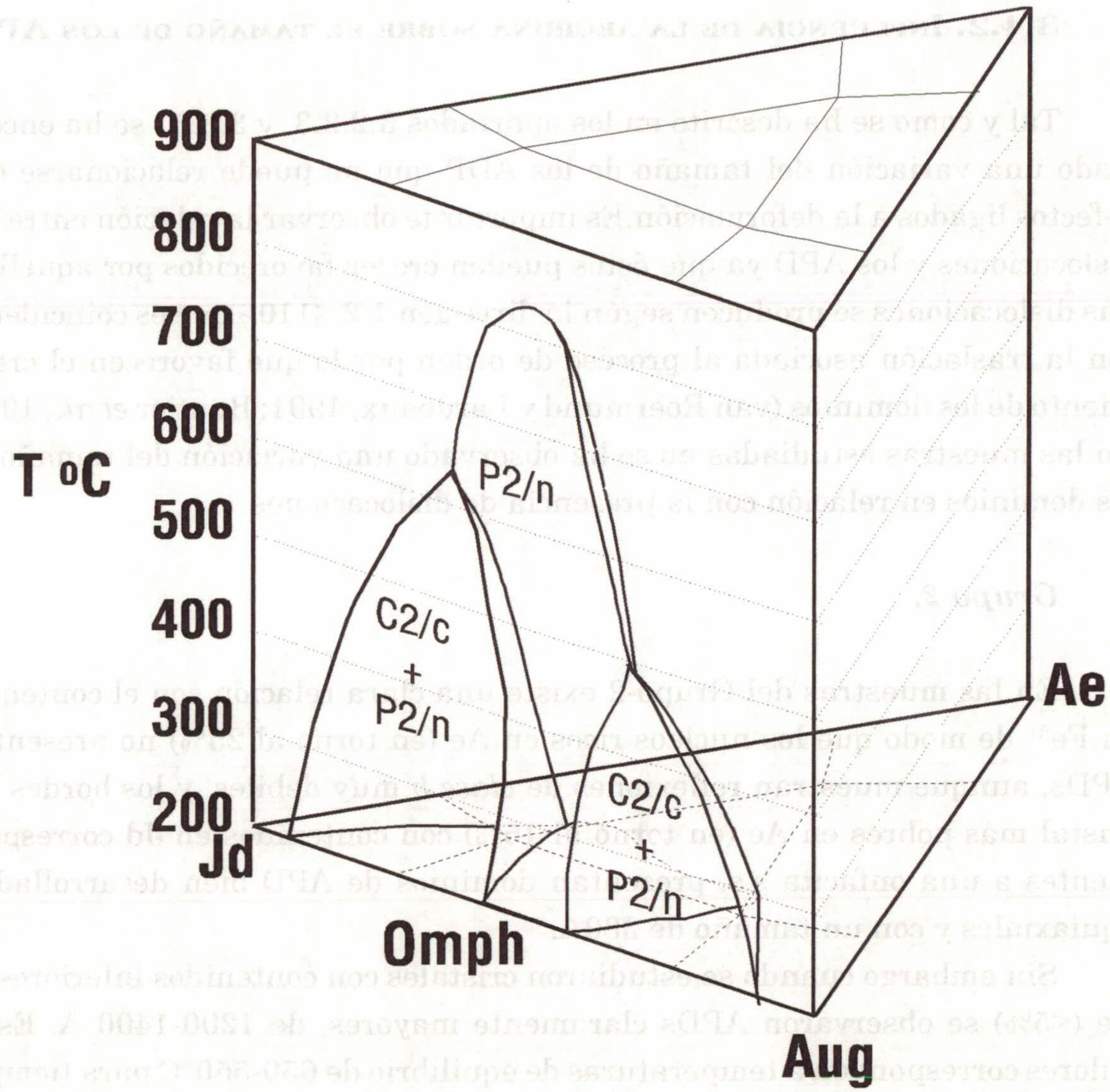


Figura 3.4.1.A. *Diagrama tentativo del sistema ternario Jd-Aug-Ae en función de la temperatura. Los campos de estabilidad de dos fases y de onfacitas P2/n se estrechan conforme aumenta la temperatura. Tomado de Nisio (1985).*

orden esté presente en todo este campo composicional y que el tamaño de los APDs disminuya progresivamente conforme nos alejamos del binario Jd-Di, para composiciones progresivamente más ricas en Ae, tendríamos como resultado que la intensidad de las reflexiones de clase b serían progresivamente más débiles de modo que al registrarlas mediante una exploración de rutina con el difractómetro pueden llegar a darse como no presentes.

3.4.2. Influencia de la aegirina sobre el tamaño de los APD.

Tal y como se ha descrito en los apartados 3.2.2.3. y 3.2.3., se ha encontrado una variación del tamaño de los ADP que no puede relacionarse con defectos ligados a la deformación.Es importante observar la relación entre las dislocaciones y los APD ya que éstos pueden crecer favorecidos por aquellas. Las dislocaciones se producen según la dirección 1/2 <110> que es coincidente con la traslación asociada al proceso de orden por lo que favorecen el crecimiento de los dominios (van Roermund y Lardeaux, 1991; Buatier *et al.*, 1991. En las muestras estudiadas no se ha observado una variación del tamaño de los dominios en relación con la presencia de dislocaciones.

Grupo 2.

En las muestras del Grupo-2 existe una clara relación con el contenido en Fe^{3+} de modo que los núcleos ricos en Ae (en torno al 25%) no presentan APDs, aunque muestran reflexiones de *clase b* muy débiles, y los bordes del cristal más pobres en Ae (en torno al 15%) con contenidos en Jd correspondientes a una onfacita s.s. presentan dominios de APD bien desarrollados, equiaxiales y con un tamaño de 380Å.

Sin embargo cuando se estudiaron cristales con contenidos inferiores de Ae (<5%) se observaron APDs claramente mayores, de 1200-1400 Å. Estos valores corresponden a temperaturas de equilibrio de 650-550°C para tiempos de engrosamiento de 1 a 100 millones de años. Considerando un tiempo de equilibrio de 10 a 20 m.a. como un intervalo lógico para el clímax de alta presión, la temperatura estimada a partir de la ecuación de Carpenter (1981) es de 610°C, una temperatura muy próxima al valor calculado mediante termometría de intercambio en las muestras del Grupo-2 (630°C). Por tanto, podemos tomar como tamaño medio de los APD engrosados en equilibrio y no afectados por el contenido en Ae, el que presentan las muestras FLUG-24 y FLUG-47: 1200-1400 Å (tabla 3.2.2.III.).

Se observa entonces un comportamiento diferente para los diversos cristales del Grupo-2. Los tamaños de APD oscilan desde el predecible mediante

la aplicación de la ecuación de Carpenter en función del tiempo y la temparatura (1200-1400Å) hasta 380Å para los bordes de cristales zonados. Incluso los núcleos de cristales zonados muestran ausencia total de APDs debido a reflexiones de *clase b* excesivamente débiles. Es de destacar que tal comportamiento está ligado claramente al contenido en Ae.

Dado que todos los cristales del Grupo-2 se han formado a temperaturas semejantes (apartado 2.5.1.) es preciso explicar la diferencias en el tamaño de los APDs, asi como su práctica ausencia en los núcleos de los cristales más ricos en Ae.

Se puede acudir a varias explicaciones:

- Una posibilidad es considerar un tiempo de equilibrio inferior al manejado en los párrafos anteriores (de 1 a 100 m.a.), lo que produciría tamaños de APDs inferiores por la aplicación de la fórmula de Carpenter. De hecho, los minerales eclogíticos (piroxeno y granate) presentan zonaciones, junto con la preservación de texturas y fábricas ígneas y dominios composicionales en el Grupo-1. Parecen ser claras evidencias de desequilibrio (mucho más en los litotipos con texturas ígneas). Este desequilibrio puede estar causado o por una cinética lenta o por un tiempo de equilibrio excesivamente corto durante las condiciones eclogíticas, de modo que se preservan relictos minerales y composicionales de las diferentes condiciones P-T a las que estuvieron sometidas las rocas.La posibilidad de una rápida surrección de estos materiales ha sido ya propuesto para el complejo suprayacente (Complejo Alpujárride, García Casco *et al.*, 1993) apoyandose en las dataciones de fengítas en metapelitas del área de Torrox.

Por el momento no existen datos geocronológicos suficientes para estimar la duración del metamorfismo en condiciones de alta presión en el Complejo Nevado-Filábride (apartado 1.1.6.). Por otro lado, de este modo no se explica el tamaño mayor de los APDs registrado en cristales con bajo contenido en Ae (FLUG-47 y FLUG-24). Además, las rocas pertenecientes al Grupo-2 presentan las asociaciones más equilibradas en relación a las rocas del Grupo-1.

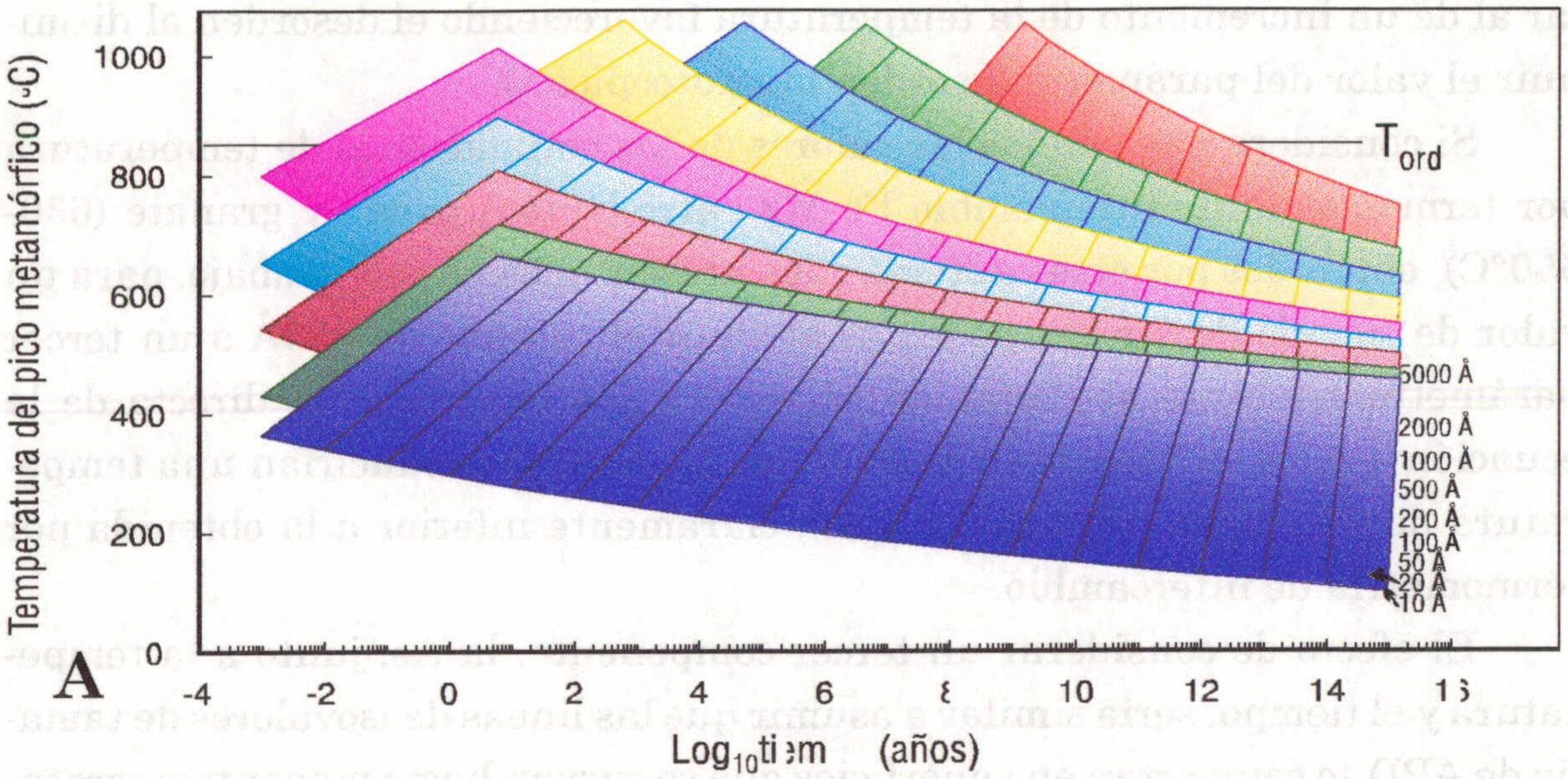
Otro hecho en contra de la hipótesis de un tiempo muy corto de equilibrio es la presencia de APDs en los bordes del cristal mientras que los núcleos no los presentan. Aún suponiendo un proceso progrado con un incremento de la temperatura durante la blastesis de los granos de onfacita, los núcleos habrían tenido más tiempo para engrosar los posibles APD que hubiesen nucleado.

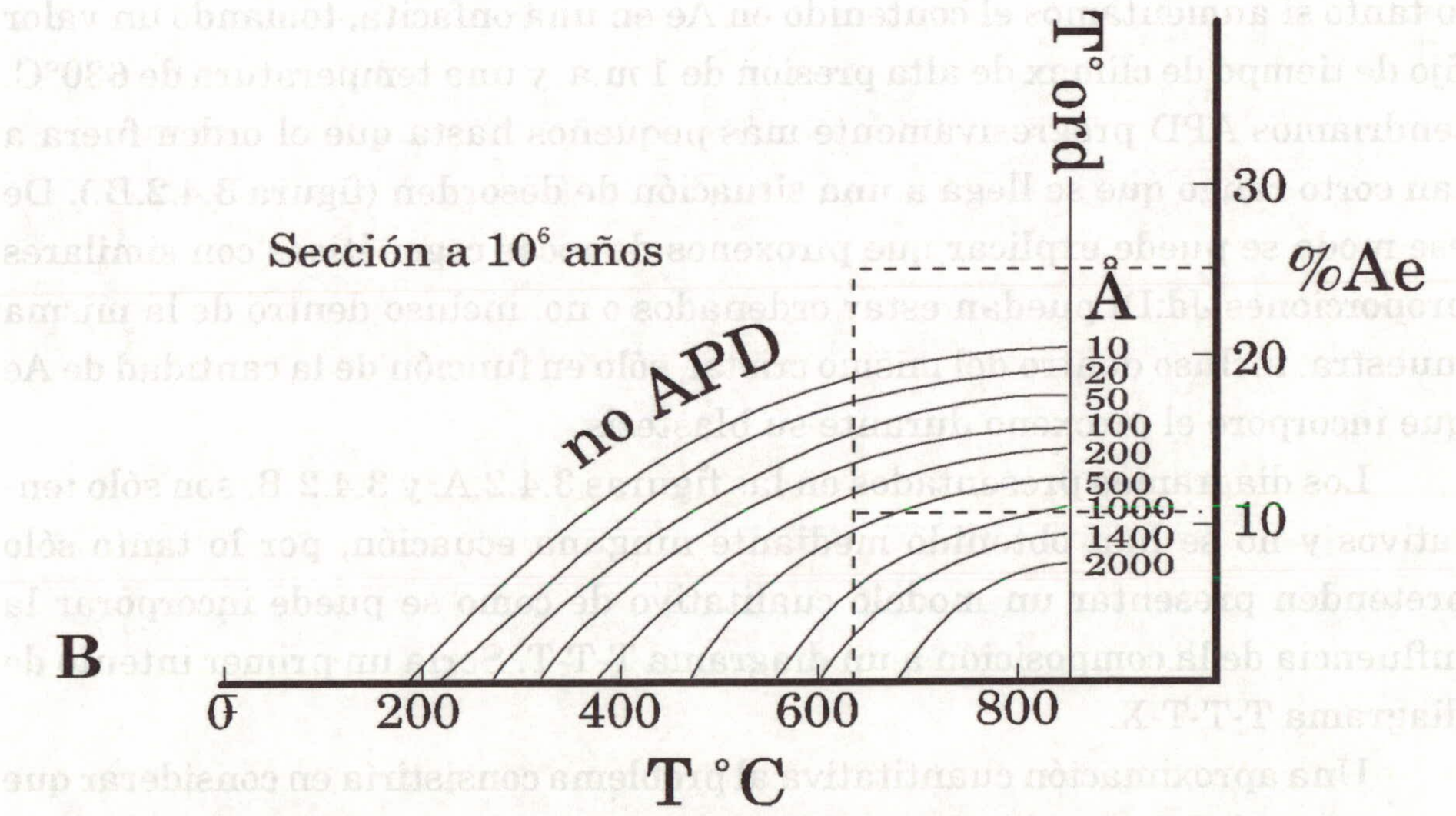
- Otra explicación posible es la influencia del componente aegirina sobre el orden en la onfacita.

La presencia ubicua de reflexiones con h+k = 2n+1 débiles, hace suponer que la pérdida de orden es un proceso continuo y gradual. No obstante, algunos autores proponen un hueco de miscibilidad entre onfacita y aegirina (Kienast, 1983;Philippot y Kienast, 1989). En las muestras estudiadas no se ha reconocido ningún hueco composicional presentandose variaciones contínuas (apartado 2.4.2.). Dado que las condiciones de equilibrio de las rocas estudiadas por estos autores son inferiores a las estimadas en las rocas de este estudio, es posible que a menores temperaturas se desarrolle un solvus espinodal similar a los existentes en ambos limbos del sólvus de orden de la solución Jd-Di a temperaturas en torno a los 500-450°C. Una reducción de temperatura provoca una disminución de TS_{mix} con el consiguiente aumento de G_{mix} de modo que la solución de los términos no sea estable y se produzca la exsolución.

Las observaciones de Philipot y Kienast (1989) se contradicen con las previsiones de Carpenter (1980) que predijo una solución contínua entre onfacita y cloromelanita. Este último autor propone que los campos de inmiscibilidad laterales de la solución Jd-Di se estrechan conforme aumenta el contenido en aegirina, al tiempo que el campo de estabilidad de las onfacitas ordenadas se extiende (figura 3.2.1.3.I.). Estas deducciones se basan en las observaciones de TEM llevadas a cabo por Carpenter. Este autor describe asimismo una muestra proveniente de los Alpes que presenta un núcleo rico en aegirina y desordenado y bordes empòbrecidos en aegirina y ordenados sin desarrollo de exsoluciones entre ambas partes del cristal. Esta observación es muy similar a la efectuada en los cristales zonados del presente estudio (muestras MTFLUG-23 y 25).

Como se ha comentado en el apartado de cristalquímica de onfacitas, una presencia significativa del componente aegirina produce un efecto simi-





Figuras 3.4.2.A y B. *Diagramas tentativos de la posible evolución de las curvas T-T-T para cada tamaño de APDs en función del contenido en Ae. (A) las curvas se convierten en superficies al considerar una cuarta variable X (%Ae), y se curvan conforme aumenta la temperatura y el tiempo de engrosamiento. (B) Sección ideal que corresponde a un tiempo de transformación de 1 m.a. Conforme aumenta el contenido en Ae, los dominios serían progresivamente más pequeños hasta alcanzar una situación de desorden completo. Las líneas discontínuas marcan los contenidos en Ae del núcleo del cristal (25%) y bordes del cristal (11%) en MTFLUG-23.*

lar al de un incremento de la temperatura favoreciendo el desorden al disminuir el valor del parámetro de orden macroscópico Q.

Si consideramos válidos los valores de las estimaciones de temperatura por termometría de intercambio Fe-Mg entre clinopiroxeno y granate (630-550°C), obtenidos por otros autores y los presentados en este trabajo, para un valor de tiempo de 1 m.a., podemos atribuir el tamaño de 380Å a un tercer parámetro referente al contenido en Ae, ya que la aplicación directa de la ecuación a tales valores de tiempo y tamaño de APD producirían una temperatura de 470-400°C (figura 3.2.3.A.), claramente inferior a la obtenida por termometría de intercambio.

El efecto de considerar un tercer componente, la Ae, junto a la temperatura y el tiempo, sería similar a asumir que las lineas de isovalores de tamaño de APD se conviertan en superficies que se curvan hacia mayor temperatura y tiempo conforme aumenta el contenido en aegirina (figura 3.4.2.A.). Por lo tanto si aumentamos el contenido en Ae en una onfacita, tomando un valor fijo de tiempo de climax de alta presión de 1 m.a. y una temperatura de 630°C, tendríamos APD progresivamente más pequeños hasta que el orden fuera a tan corto rango que se llega a una situación de desorden (figura 3.4.2.B.). De ese modo se puede explicar que piroxenos de rocas cogenéticas con similares proporciones Jd:Di puedan estar ordenados o no, incluso dentro de la misma muestra, incluso dentro del mismo cristal, sólo en función de la cantidad de Ae que incorpore el piroxeno durante su blastesis.

Los diagramas presentados en las figuras 3.4.2.A. y 3.4.2.B. son sólo tentativos y no se han obtenido mediante ninguna ecuación, por lo tanto sólo pretenden presentar un modelo cualitativo de como se puede incorporar la influencia de la composición a un diagrama T-T-T. Sería un primer intento de diagrama T-T-T-X.

Una aproximación cuantitativa al problema consistiría en considerar que parámetro de la ecuación de Carpenter ha de estar influido por la concentración de molécula Ae en el piroxeno. En esta expresión el aumento de Ae debe influir directamente sobre el valor de la energía de activación que este autor estimó en 75 kcal/mol·K (Carpenter, 1981) ya que los otros parámetros se refieren a cuestiones ajenas a la composición.

Veamos como esta energía puede estar influida por la adición de componente Ae utilizando la expansión de Landau (ver apartado 3.2.1.3.)

La energía de activación del proceso de orden (suponiendo un modelo tricrítico) puede ser calculada a partir de la expresión

$$H = G + TS = -1/2 \cdot aT_cQ^2 + 1/4 \cdot BQ^4$$

siendo T_c la temperatura de equilibrio y Q el parámetro de orden macroscópico, y teniendo en cuenta la influencia de la adición de un componente extra sobre la temperatura de transición

$$Tc^* = Tc - 2n/a \cdot X$$

tenemos que la dependencia de la entalpía de la composición vendría dada por una expresión del tipo

$$H = -1/2aTcQ2 + 1/4 \cdot BQ4 + nXQ2$$

siendo X la fracción molar del componente añadido y n un coeficiente asociado al término relativo a la composición. La introducción de un nuevo elemento en el hueco M1 reduce el parámetro de orden macroscópico definido en función de la ocupancia de los cationes en el hueco (apartado 3.2.1.3.). Asimismo, si consideramos Q definido en función de las distancias medias de enlace catión-oxígeno en cada hueco, la presencia de un catión de radio atómico intermedio entre Mg y Al, como el Fe^{3+}, produce tambien una disminución de Q. Éste disminuye conforme aumenta X y con ello el incremento de H asociado a la adición de Fe^{3+} no ha de ser muy grande pero si lo suficiente como para que el diámetro de los APD disminuya.

Todo esto es un planteamiento que podría ser resuelto mediante una seríe de experiencias con piroxenos naturales ricos en componente Ae, similares a los de este estudio o éstos mismos ampliando el rango de composiciones y contrastados con rocas de diferentes afloramientos con diferentes trayectorias P-T. Otra aproximación más exacta sería similar a las que llevaron a cabo Carpenter et al. (1990a;1990b), calentando los cristales a temperaturas estables durante periodos de tiempo fijos

Grupo-1

Otro aspecto a tratar es la presencia de diferentes tamaños de APD en un mismo cristal sin que tales variaciones se puedan relacionar con un cambio en la composición. Este es el caso de los APD estudiados en las muestras FLUG-19 y FLUG-4 pertenecientes al Grupo-1.

Como se describió en el apartado 2.2.3.2., los piroxenos de este grupo de rocas presentan contenidos muy bajos en Ae y ello se ha confirmado mediante los análisis de AEM llevados a cabo sobre los propios cristales estudiados por TEM. No es posible entonces aducir en este caso una causa química para la variación de los diámetros de APD.

Las onfacitas presentes en rocas de la Unidad de Bédar-Macael en el área de Lubrín (Nijhuis, 1964) fueron estudiados mediante TEM por van Roermund (1984) y han sido analizados en esta tesis comprobando sus bajos contenidos en Ae. Van Roermund (1984) encontro dos poblaciones de APD en función de su tamaño que distinguió en dos grupos A (300 Å) y B (300-1000 Å). A partir de los análisis realizados en esta tesis, la temperatura estimada mediante termometria de intercambio clinopiroxeno-granate (calibración de Ellis y Green, 1979) es de 500°C. Aunque la temperatura de formación de los piroxenos de las rocas estudiadas por van Roermund es claramente inferior a las estudiadas por TEM en esta tesis, ambos grupos presentan el mismo problema. Estas rocas están deformadas y los piroxenos presentan defectos inducidos por deformación como los presentados en el apartado 3.3. pero van Roermund no relaciona claramente el tamaño variable de los dominios con la deformación.

Un posible motivo del aumento de tamaño brusco es un mecanismo de crecimiento y engrosamiento heterogéneo descrito por Carpenter (1979) en onfacitas provenientes de Syros. Según Carpenter los APDs pueden engrosarse por medio de un mecanismo homogéneo en el cual los dominios van creciendo según una ley cinética. Un cambio en las condiciones de equilibrio como un aumento de temperatura posterior a un proceso durante el cual hubieran nucleado y se hubiesen engrosado APDs en las onfacitas puede provocar una cambio en la ley de engrosamiento de modo que a partir de los anteriores APDs comenzarían a crecer otros nuevos que englobarían a los anteriores resultando en dominios irregulares y de mayor tamaño.

Esta hipótesis permite explicar las diferentes poblaciones de APDs encontradas dentro de un mismo cristal en las muestras del Grupo-1. Los APDs de mayor tamaño son similares a los encontrados en las muestras del Grupo-2 con composiciones parecidas (1200 Å y 1400 Å respectivamente), aunque su forma es irregular y es posible apreciar como dentro de algunos dominios se reconocer otros más pequeños (150-220 Å; 700 Å). Así, la temperatura a la que habrían crecido los APDs más grandes en FLUG-19 y FLUG-4 de tamaño similar a los de las rocas del Grupo-2 con poca Ae, sería de entorno a los 600°C. Los dominios más pequeños serían el resultado del engrosamiento en condiciones de equilibrio anteriores al evento de mayor temperatura. Los tamaños mínimos (150 Å) representarían una temperatura próxima a 400°C (figura 3.2.3.A.). Esto supone considerar que las rocas del Grupo-1 pudieron haberse equilibrado en condiciones eclogíticas durante diferentes pulsos con condiciones de temperatura progresivamente mayores hasta alcanzar los 600-630°C.

Esta interpretación implica una sucesión de eventos tectónicos sin-eclogíticos durante los cuales las rocas del Grupo-1 habrían sufrido un incremento progresivo de temperatura, posiblemente desde 400°C hasta los 630°C determinados para el clímax de alta presión.

4ª PARTE

ESTUDIO DE ANFÍBOLES. EVOLUCIÓN CRISTAL-QUÍMICA

4.1. INTRODUCCIÓN A LA ESTRUCTURA DE LOS ANFÍBOLES MONOCLINICOS.

4.1.1. Introducción.

Los anfíboles son uno de los grupos más complejos de los minerales formadores de rocas, muestran una gran variación química y pertenecen a una impresionante variedad de paragénesis. La estructura de un anfíbol puede acomodar cationes cuyo radio iónico está comprendido entre 0.40 y 1.40 Å. Dado que la mayor parte de los cationes presentes en la corteza y el manto terrestre caen dentro de este rango estos se comportan como auténticas papeleras ("wastebasket" en palabras de Ernst, 1968). Las complejas interrelaciones entre composición, estado estructural y condiciones físicas de cristalización son de gran valor para mineralogistas y petrólogos ya que estos minerales son muy sensibles a los cámbios en el medio físico y químico. Son componentes comunes en todo el rango de rocas ígneas, desde ácidas a ultrabásicas. Aparecen en rocas sedimentarias como detríticos. En rocas metamórficas son importantes constituyentes desde el grado bajo al alto en una gran variedad de composiones de rocas. En la bibliografía se encuentran bien documentados cambios en la composición de los anfíboles conforme aumenta el grado metamórfico (Hawthrone, 1981; 1983a; 1983b). Algunos estudios han intentado evaluar la relación entre la variación química del anfíbol y la de la roca (Poli, 1991; Poli, 1993) utilizando el concepto de «espacio reaccional» de Thompson (Thompson, 1982a; Thompson, 1982b; Thompson *et al.*, 1982; Thompson, 1991). Así mismo, se han descrito anfíboles en meteoritos y rocas lunares. La caracterización cristalquímica de un grupo de anfíboles cogenéticos puede aportar información acerca de la evolución P-T de las rocas que los contienen (Ungaretti, 1981; Ungaretti *et al.*, 1983; 1987). En este trabajo se ha estudiado un grupo de anfíboles pertenecientes a eclogitas de las Cordilleras Béticas.

4.1.2. Estructura cristalina de los anfíboles.

La estructura básica de un anfíbol fue caracterizada por primera vez por Warren (1929) cuando resolvió la de la tremolita. Previamente Tschermak

(1872) había reconocido que había una fuerte relación entre el quimismo y las propiedades físicas de los anfíboles y de los piroxenos, relación que se extiende incluso a las dimensiones de la celdilla unidad (Warren, 1929; Warren y Modell, 1930) (figura 4.1.2.A.).

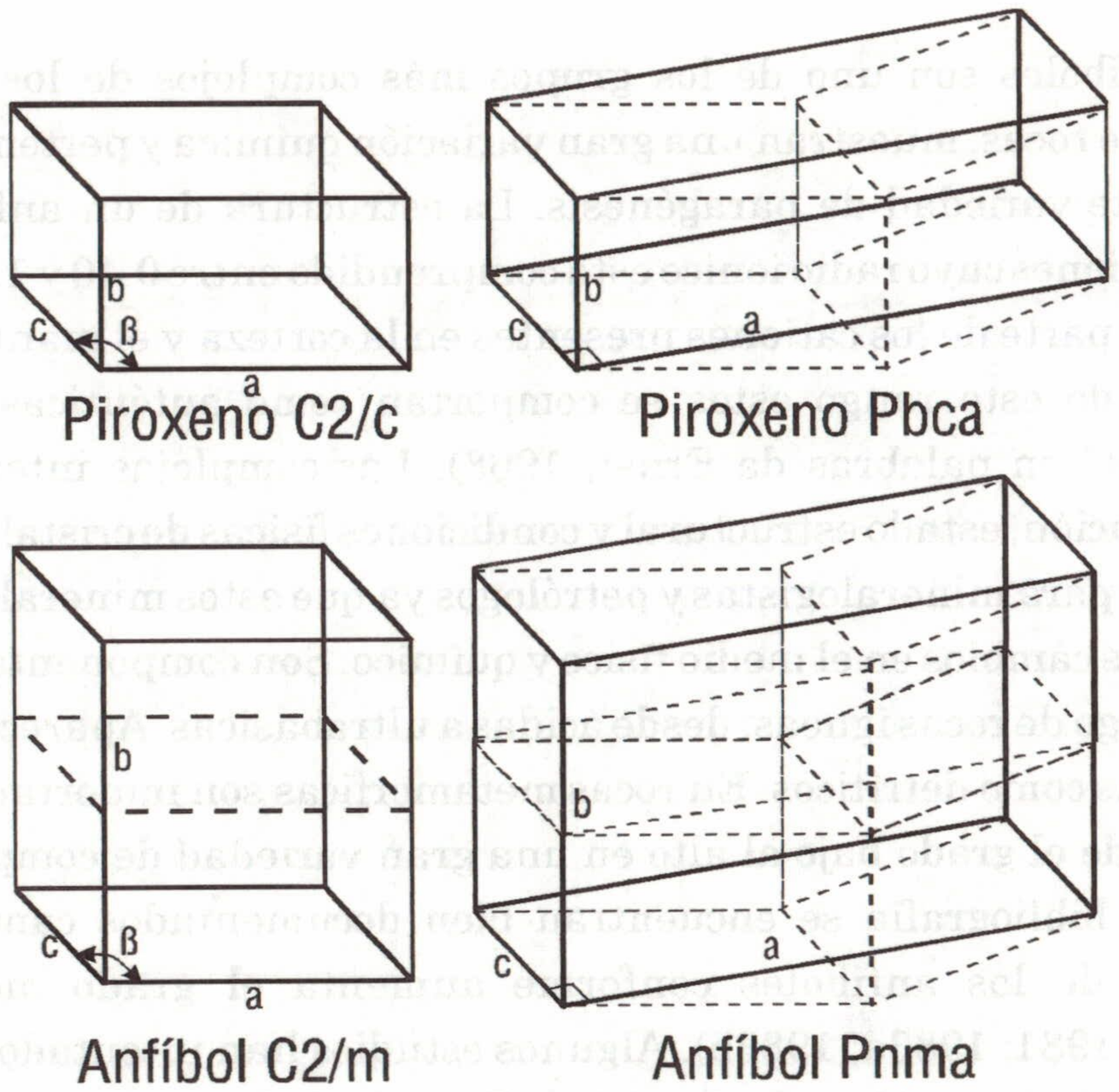


Figura 4.1.2.A. *Relación entre las celdillas de los piroxcnos y de los anfíboles (según Warren y Model, 1930).*

Los anfíboles son inosilicatos de cadena doble, por lo que la unidad esencial de su estructura es una doble cadena de tetraedros unidos por sus vértices que se extiende de modo infinito en una dirección y tiene la estequiometría general $[(T_4O_{11})^{8-}]$. La *dirección* de la doble cadena define el eje Z de la celdilla del anfíbol. El valor de la *distancia de repetición* en la dirección de Z es la dimensión **c** de la celdilla unidad y depende de factores como la *ocupación por cationes de los huecos de coordinación tetraédrica* y de la *estereoquímica de los tetraedros* (relaciones entre ellos dentro de una misma cadena); sin embargo, estos factores producen sólo pequeñas perturbaciones del valor ideal de 5,3 Å para una pieza de la cadena (Si_4O_{11}) (figura 4.1.2.B.).

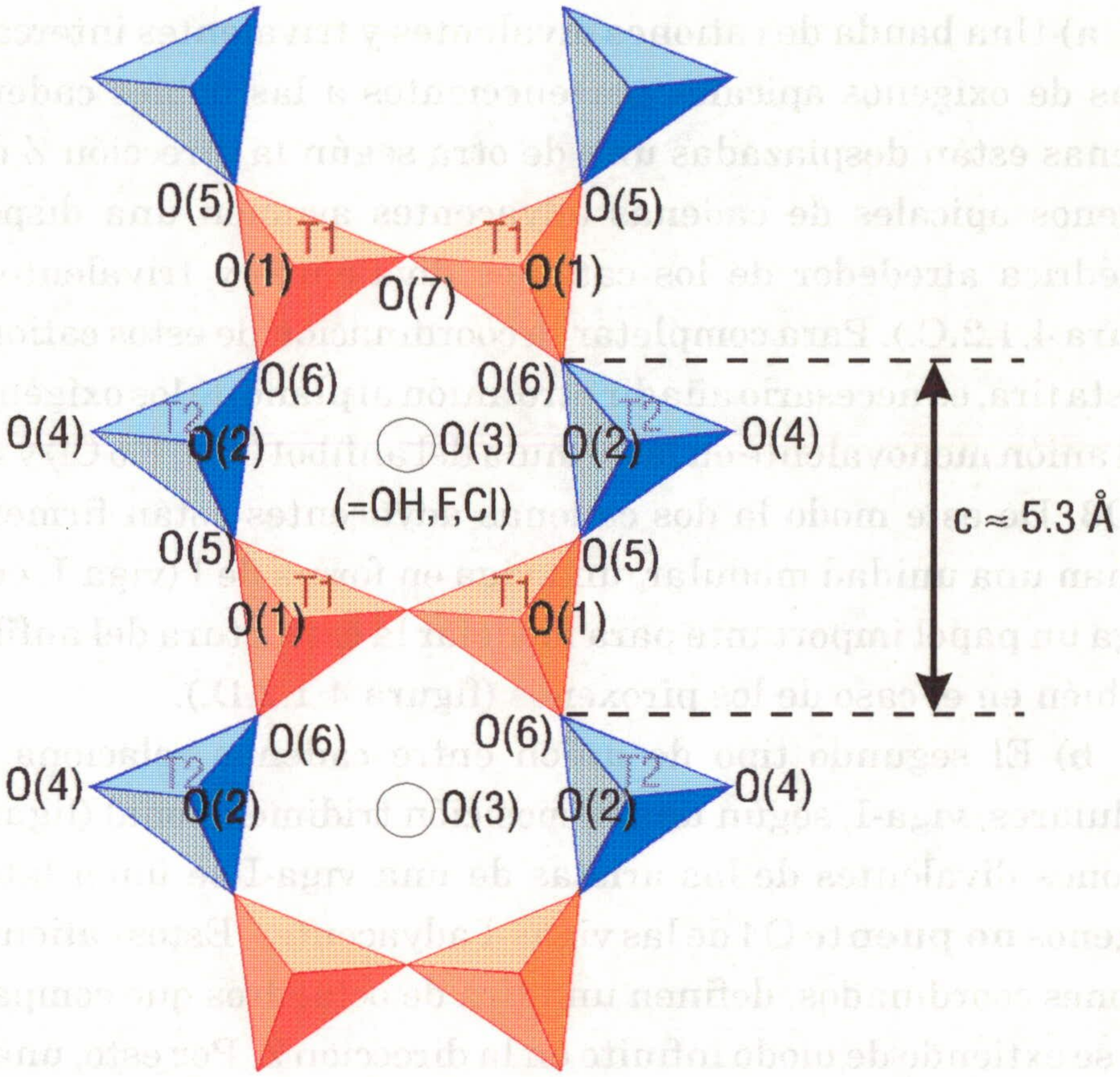


Figura 4.1.2.B. *Representación de la doble cadena tetraédrica del anfíbol mostrando la nomenclatura de las posiciones atómicas. También se incluyen los átomos O3.*

Al igual que ocurre en las cadenas de tetraedros de los piroxenos, resulta conveniente definir dos tipos de oxígenos en esta doble cadena. Los oxígenos se disponen según dos planos que son paralelos a la dirección de la cadena y perpendiculares a la altura de los tetraedros. Todos los oxígenos situados en el plano que contiene las uniones entre tetraedros adyacentes se denominan **oxígenos basales,** mientras que los que se disponen en el otro plano se denominan **oxígenos apicales**. Los oxígenos que unen dos cationes de coordinación tetraédrica se denominan **puente** mientras que los que están en relación con un sólo catión de coordinación tetraédrica se denominan no puente (figura 4.1.2.B).

Las cadenas $(T_4O_{11})_\infty$ están unidas por cationes divalentes y trivalentes de tamaño medio que se unen por medio de los oxígenos **no puente** de las cadenas. Se pueden reconocer dos tipos de uniones entre cadenas:

a) Una banda de cationes divalentes y trivalentes intercalados entre dos capas de oxígenos apicales pertenecientes a las dobles cadenas. Las dobles cadenas están desplazadas una de otra según la dirección Z de modo que los oxígenos apicales de cadenas adyacentes asumen una disposición pseudo-octaédrica alrededor de los cationes divalentes y trivalentes que las unen (figura 4.1.2.C.). Para completar la coordinación de estos cationes, en el centro de esta tira, es necesario añadir otro anión al plano de los oxígenos apicales; este es el anión monovalente en la fórmula del anfíbol (OH, F o Cl) y recibe el nombre de O3. De este modo la dos cadenas adyacentes están firmemente unidas y forman una unidad modular, una viga en forma de I (viga-I, en adelante), que juega un papel importante para modelar la estructura del anfíbol, como ocurre también en el caso de los piroxenos (figura 4.1.2.D.).

b) El segundo tipo de unión entre cadenas relaciona estas unidades modulares, viga-I, según una disposición tridimensional (figura 4.1.2.D.). Los cationes divalentes de las aristas de una viga-I se unen lateralmente a los oxígenos **no puente** O4 de las vigas-I adyacentes. Estos cationes, junto con sus aniones coordinados, definen una tira de octaedros que comparten una arista que se extiende de modo infinito en la dirección Z. Por esto, una viga-I se puede considerar como una tira de octaedros que comparten una arista emparedados entre dos dobles cadenas de tetraedros que comparten vértices.

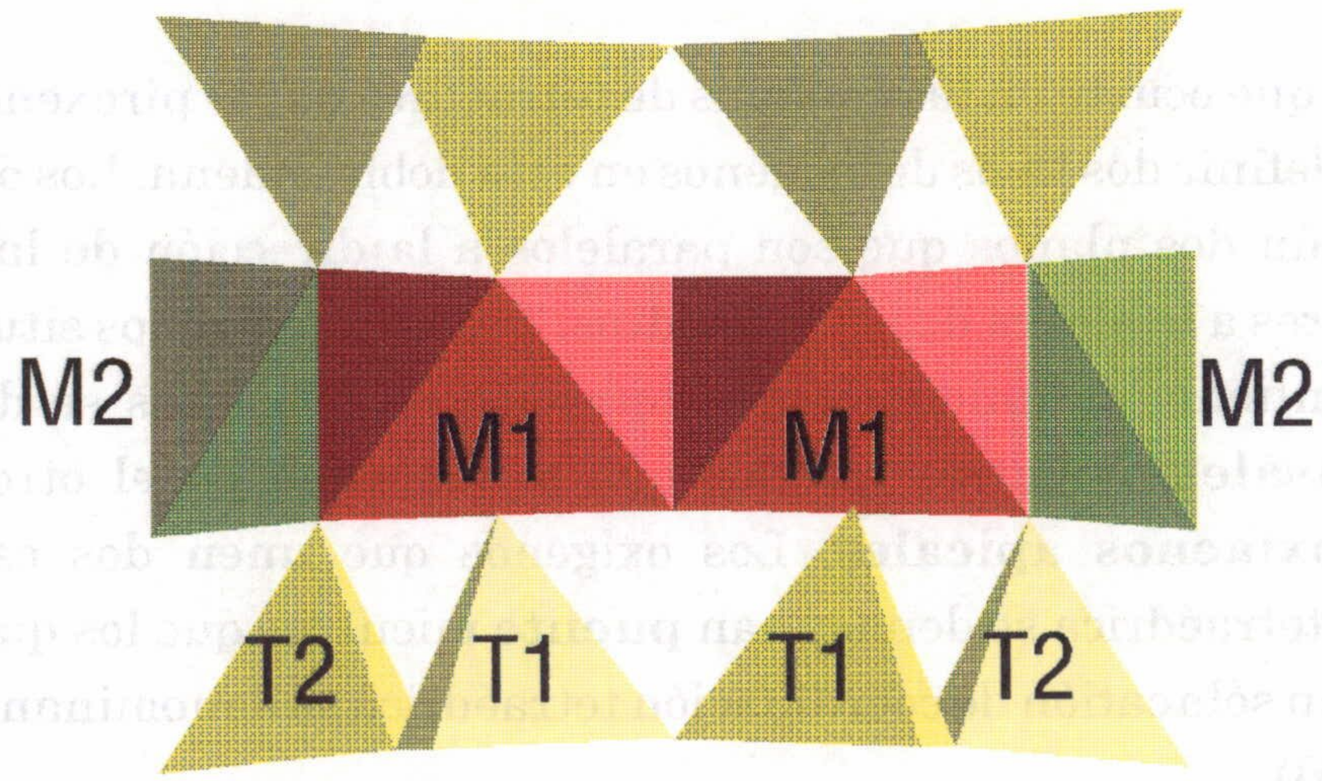


Figura 4.1.2.C. *Representación de una unidad viga-I en un anfíbol proyectada desde el eje* ***c****. El hueco M3 queda entre los dos M2 y tras los dos M1 (ver figura 4.1.2.E.). La figura representa la unión de las cadenas tetraédricas con los cationes octaédricos.*

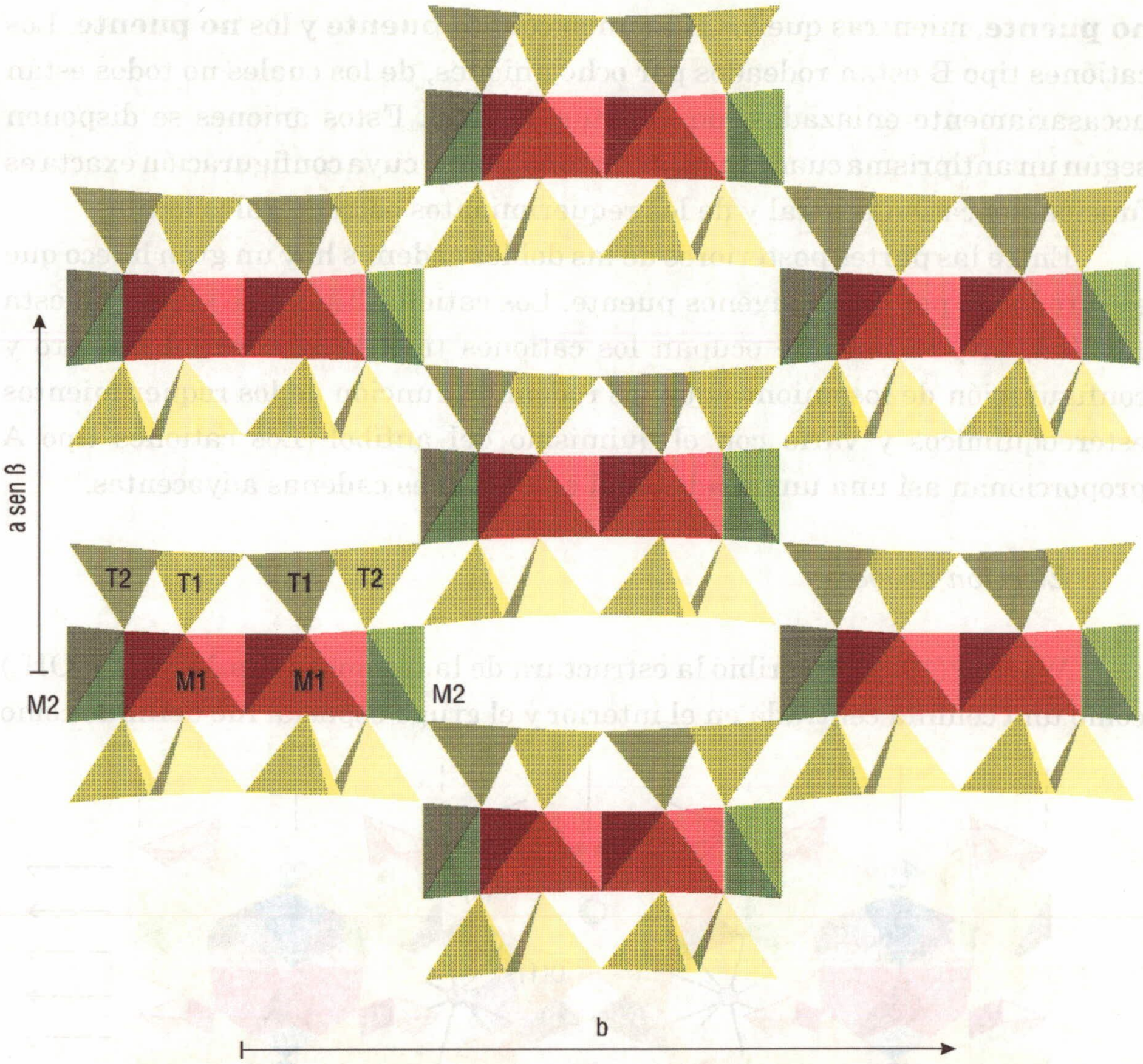


Figura 4.1.2.D. Esquema de la relación entre las diferentes unidades viga-I de un anfíbol C2/m. Las vigas-I se unen mediante los oxígenos basales no puentes O4 de los tetraedros T2.

La estructura descrita anteriormente, consiste entonces en cationes tipo C (aquellos que pertenecen a la banda octaédrica) y tipo T (aquellos que pertenecen a la banda tetraédrica) (figura 4.1.2.E.).

Una unión adicional entre las unidades modulares se efectúa mediante los cationes A y B. Los cationes B se sitúan en los bordes de las tiras de octaedros, donde proporcionan unión entre vigas-I adyacentes y vigas-I aisladas. La unión entre cadenas que proporcionan los cationes tipo B difiere de la unión entre cadenas descrita anteriormente. Todos los cationes tipo C se unen con aniones

no puente, mientras que los B se unen con los **puente** y los **no puente**. Los cationes tipo B están rodeados por ocho aniones, de los cuales no todos están necasariamente enlazados con el catión central. Estos aniones se disponen según un antiprisma cuadrangular distorsionado, cuya configuración exacta es función del catión central y de los requerimientos estructurales locales.

Entre las partes posteriores de las dobles cadenas hay un gran hueco que está rodeado por doce oxígenos puente. Los cationes tipo A se situan en esta cavidad; la posición que ocupan los cationes tipo A así como el número y configuración de los aniones que los rodean es función de los requerimientos estereoquímicos y varía con el quimismo del anfíbol. Los cationes tipo A proporcionan así una unión adicional entre dobles cadenas adyacentes.

Elección de ejes.

Warren (1929) describió la estructura de la tremolita ($Ca_2Mg_5Si_8O_{22}OH_2$) como una celdilla centrada en el interior y el grupo espacial fue definido como

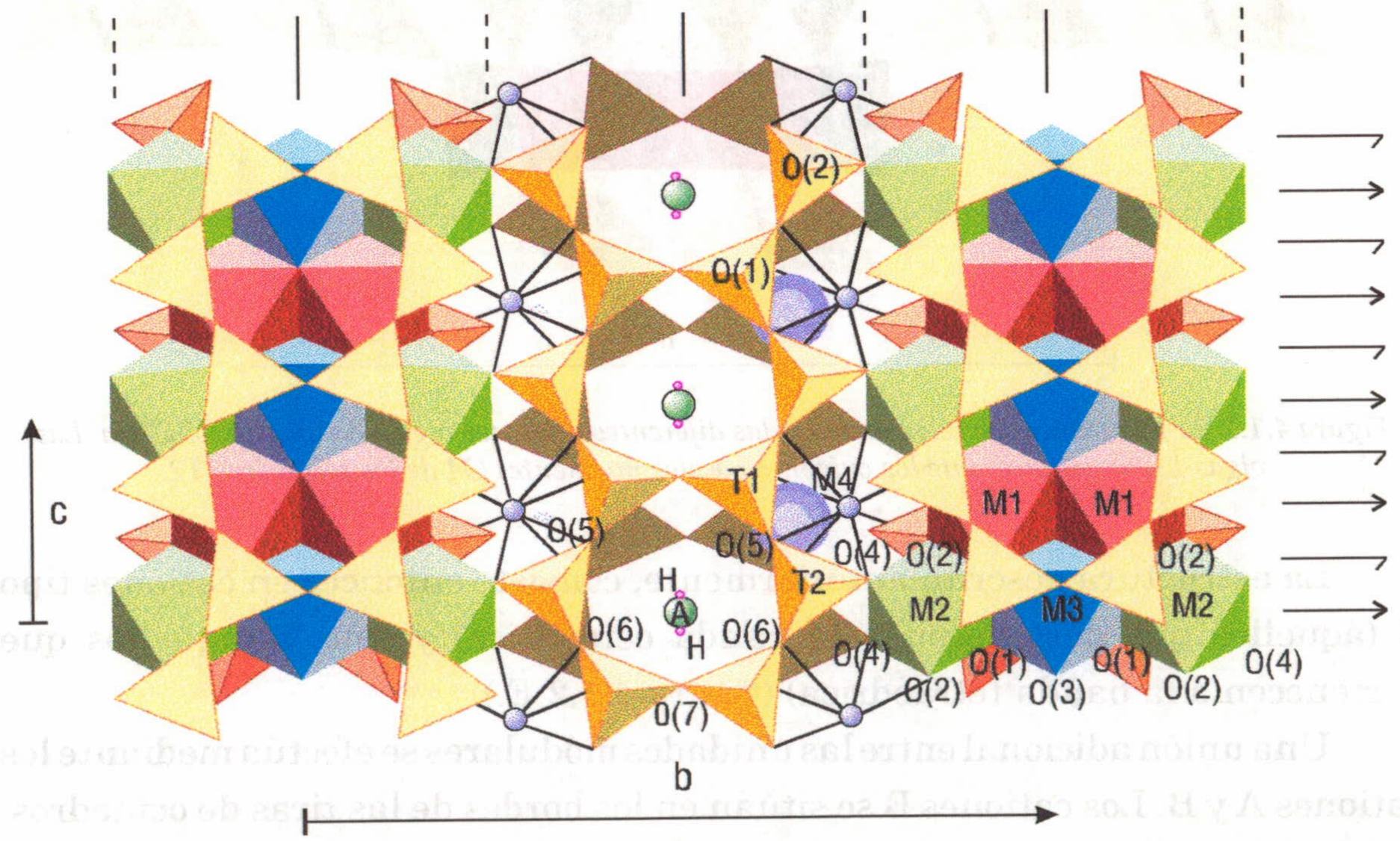


***Figura* 4.1.2.E.** *Estructura cristalina de un anfibol C2/m proyectada sobre el plano (100); tambien se muestran los elementos de simetría del grupo espacial (tomado de Hawthorne, 1983). Asimismo se ha indicado la nomenclatura de los diferentes huecos catiónicos y la posición de los diferentes oxígenos.*

I2/m. Posteriormente fue adoptada la celdilla centrada en las caras (001) y el grupo espacial C2/m. Hawthorne (1983) se refiere a una celdilla tipo C con un β obtuso entre X y Z. La relación entre ambos tipos de orientaciones se puede ver en la figura 4.1.2.F, donde

$$a_I = \sqrt{a_c^2 + c_c^2 + 2a_c c_c \cos\beta_c}$$

$$a_c = \sqrt{a_I^2 + c_I^2 + 2a_I c_I \cos\beta_I}$$

$$b_I = b_c$$

$$c_I = c_c$$

$$\sin\beta_I = \frac{a_c \sin\beta_c}{\sqrt{a_c^2 + c_c^2 + 2a_c c_c \cos\beta_c}}$$

$$\sin\beta_c = \frac{a_I \sin\beta_I}{\sqrt{a_I^2 + c_I^2 + 2a_I c_I \cos\beta_I}}$$

Principales tipos de estructuras.

Los anfíboles aparecen en variedades monoclínicas y rómbicas pertenecientes a los grupos espaciales *C2/m y Pnma* respectivamente. Otras estructuras propuestas y encontradas son: *Pnmn* (Gibbs *et al.*, 1960); *$P2_1/m$* (Deer *et al.*, 1978); *P2/a* (Moore, 1969a) (figura 4.1.2.G.). Aquí sólo desarrollaremos la estrura C2/m por ser la que presentan los anfíboles de este estudio. Para una descripción más completa se puede consultar Hawthorne (1983).

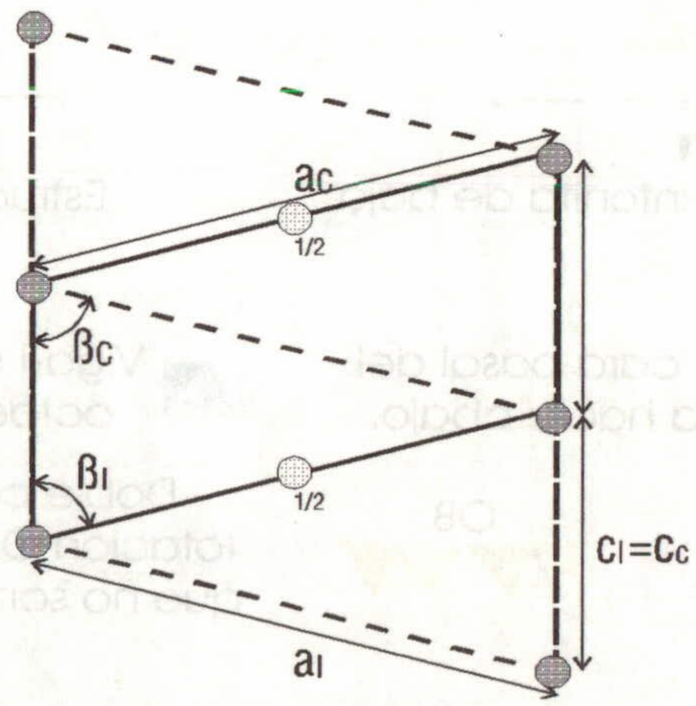


Figura 4.1.2.F. *Relaciones geométricas entre las celdillas centrada en el interior y en los centros de las caras (redes de* ***Bravais*** *I y C, respectivamente) de los clinoanfíboles (tomado de Whittaker y Zussman, 1961).*

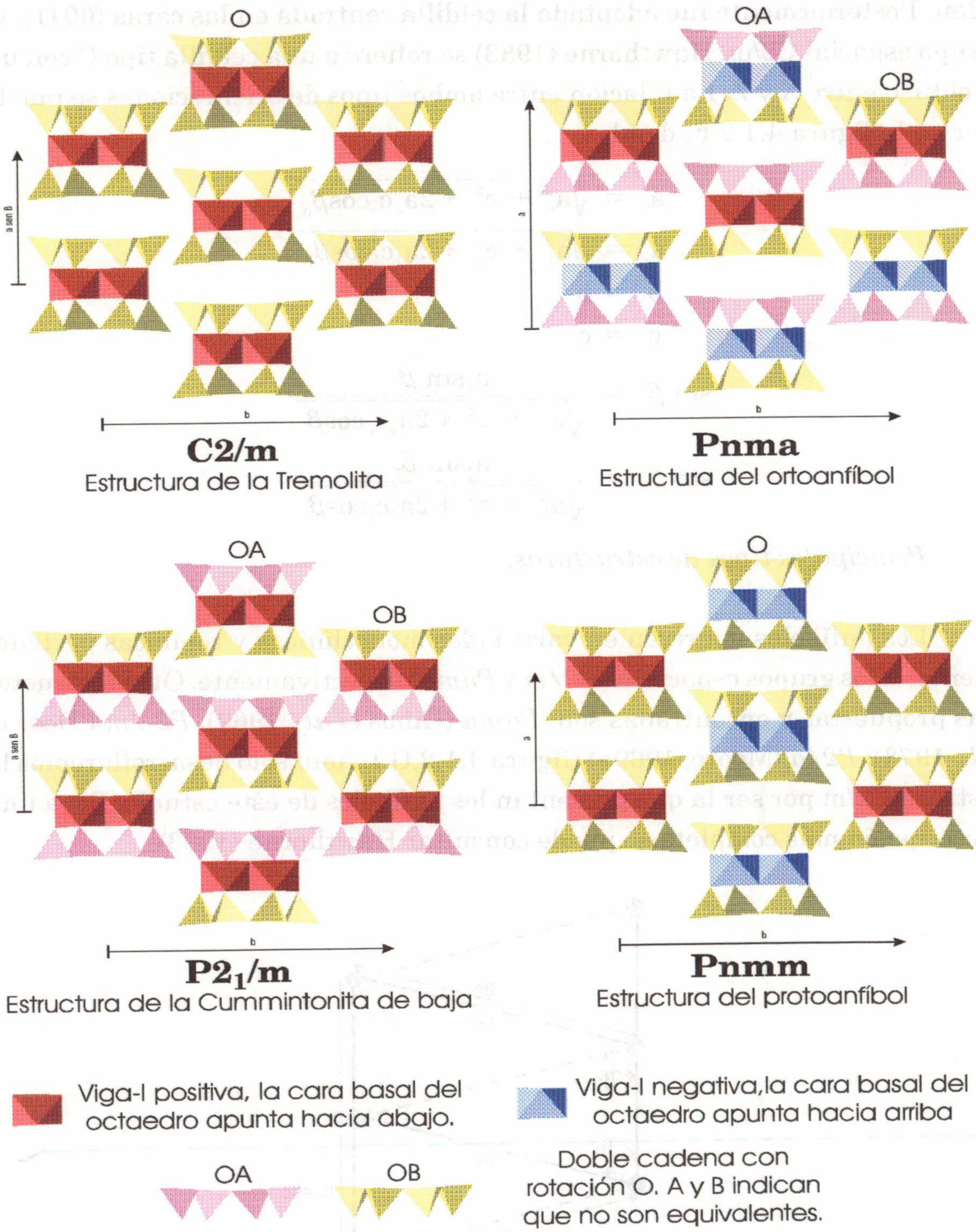


Figura 4.1.2.G. *Representación esquemática de las secuencias de apilamiento de capas para las distintas estructuras de los anfíboles. (tomado de Putnis, 1992).*

Nomenclatura de los huecos en los anfíboles.

La tendencia actual es denominar como huecos T los ocupados por cationes tetraédricos, huecos M los ocupados por cationes C y B (coordinación VI y VIII, respectivamente), y huecos A los ocupados por cationes A (coordinación XII). Todos los huecos ocupados por aniones se denominan O. Seguiré el esquema de nomenclatura empleado por Robinson *et al.* (1973) y por Hawthorne y Grundy (1973).

El tipo más común de estructura en clinoanfíboles es C2/m, lo que sugiere que debe de ser de todas las estructuras la más flexible o permisiva a cambios químicos. De acuerdo con la figura 4.1.2.B., hay tres tipos de aniones **no puente: O1, O2 y O4,** de los cuales O1 y O2 son oxígenos apicales y O4 es un oxígeno basal. Hay tres aniones **puente: O5, O6 y O7** siendo todos basales, de modo que O5 y O6 unen una misma cadena, alternandose (O5-O6-O5-O6), mientras que O7 une las dos cadenas. Además esta el anión **O3** que está enlazado a los tres cationes de coordinación octaédrica. Esta posición puede estar ocupada por OH, F, Cl ó $O^{=}$. Estos aniones se disponen en capas paralelas al plano (100).

Hay dos huecos catiónicos con coordinación pseudo-tetraédrica, el T1 y el T2. Ambos tienen simetría puntual 1. T1 está coordinado con tres aniones puente y uno no puente apical (O5, O6 y O7 y O1), mientras que T2 lo está con dos puente y dos no puente, uno apical y otro basal (O5, O6 y O2, O4). Estos dos tetraedros se van alternando a lo largo de la cadena. La unión entre cadenas, es sin embargo de tipo T1-T1. Esto tiene implicaciones en el ordenamiento de los cationes en estos huecos. El ángulo O5-O6-O5 no es igual a 180. Idealmente la configuración habría de ser de anillos hexagonales de tetraedros, pero esto no se alcanza puesto que hay una rotación entre los tetraedros que impone un aspecto ditrigonal de los anillos. Dicha rotación se produce mediante un eje de giro según los enlaces $T\text{-}O_{apicales}$. Este giro y distorsión depende de la composición química del anfíbol y es uno de los principales mecanismos que permiten el acoplamiento entre la doble cadena y la banda octaédrica.

Respecto a la banda octaédrica, hay tres huecos de coordinación pseudooctaédrica, el **M1**, el **M2** y el **M3** (figura 4.1.2.E.). La simetría puntual de

los Huecos M1 y M2 es 2 y la de M3 es 2/m. M1 y M3 estan coordinados con cuatro oxígenos (O1(x2) y O2(x2) para M1 y O1(x4) para M3) y dos aniones O(3). El hueco M2 está coordinado con seis oxígenos (O1(x2), O2(x2) y O4(x2)) y está situado en el borde de la banda octaédrica. Estos tres huecos difieren significativamente según la configuración del átomo vecino más próximo y esto permite una gran variabilidad en la posibilidad de orden en los cationes tipo C. El orden produce octaedros de diferentes tamaños de modo que la unión de la banda de octaedros con la cadena de tetraedros se complica. Los tetraedros de la doble cadena basculan para proporcionar diferentes separaciones de los oxígenos apicales que coordinan esos octaedros.

La estructura del anfíbol C2/m se podría considerar como un apilamiento ordenado de capas alternantes de tetraedros y de octaedros según la dirección del eje X (asen) de modo que hay un desplazamiento relativo entre láminas de tetraedros adyacentes de un valor de **1/3** de **c**. Este desplazamiento o «balanceo» es, en el grupo espacial C2/m, siempre en el mismo sentido. Determinados modos de alternancia de sentido son los causantes de la aparición de algunos de los grupos espaciales no explicados aquí (observar las vigas-I positivas y negativas de la figura 4.1.2.G. que definen dicho sentido).

Sólo hay un hueco catiónico rodeado por ocho aniones, el M4 cuya simetría puntual es 2. Los aniones se disponen según un antiprisma cuadrangular distorsionado y la coordinación puede variar según el catión que ocupe el hueco. Este hueco está situado en la periferia de la banda octaédrica y está ocupado por cationes tipo B. La ocupación de este hueco es un criterio fundamental en la clasificación de los anfíboles, ya que juega un papel preponderante en su cristalquímica. Difiere de los huecos de la banda octaédrica en que está rodeado de aniones puente y no puente (O5(x2), O6(x2) y O2(x2), O4(x2)) y está relacionado con el aspecto ditrigonal de la doble cadena. Los cationes pueden ordenarse en este hueco que pasaría a presentar dos configuraciones M4 y M4' sin que se modifique la simetría de la estructura. Los estudios estructurales sugieren que el Fe^{2+} tiende a ordenarse en la posición M4' pero la resolución de la técnica no permite precisarlo con exactitud dado que la distancia entre ambas posiciones roza el límite de resolución del refinamiento estructural (la distancia es de aproximadamente 0.6 Å).

Entre cadena y cadena hay una gran cavidad rodeada por doce oxígenos en el centro de la cual se sitúa el hueco A con una simetría puntual *2/m*. Este hueco puede estar ocupado o no dependiendo de la composición química del anfíbol. Los doce aniones que rodean el hueco son todos puente (O5(x4), O6(x4) y O7(x2)) y forman dos anillos ditrigonales en los lados opuestos de la cavidad (figura 4.1.2.B.) que apuntan en dirección contraria, lo cual tendrá grandes implicaciones en la coordinación de los cationes que ocupen la cavidad. La presencia de algunos cationes en esta cavidad (como Na ó K) puede traer consigo un cierto desorden al situarse estos en posiciones descentradas satélites como AM, A1 y A2.

4.1.3. Composición quimica y Clasificación de los anfíboles.

La clasificación que la IMA ha adoptado para los anfíboles que aparecen en la naturaleza se puede encontrar en Leake (1978). Los nombres de las distintas fases serán función de unos determinados límites composicionales.

La fórmula estandar de un anfíbol es

$$A_{0\text{-}1}B_2C_5T_8O_{22}(OH,Cl,F)_2$$

donde	A= **Na**, **K**	(hueco A)
	B=**Na**, **Ca**, **Fe^{2+}**, Mg, Mn, Li	(hueco M4)
	C=**Mg**, **Fe^{2+}**, **Al**, **Fe^{3+}**, Mn, Ti, Li	(huecos M1, M2, M3)
	T=**Si**, **Al**	(huecos T)

en términos generales. Se han marcado en negrita los elementos mayoritarios en los anfíboles formadores de rocas. La clasificación de los anfíboles se hace en términos cristalquímicos en función de la composición de los diferentes huecos por fórmula unidad calculada a 24 (O, OH, Cl, F).

Procedimientos de normalización

El cálculo de la fórmula unidad de los anfíboles no es un problema sencillo, lo que ha dado lugar a numerosos esquemas de normalización.

Veremos a continuación muy brevemente los esquemas sin tener en cuenta un reajuste de la proporción Fe^{3+}/Fe^{2+}.

- **24 (O,OH,F)** (Warren, 1929). Asume 24 aniones por fórmula unidad dado que no hay evidencia directa de la presencia de vacancias en los aniones de los anfíboles. Se presenta como el mejor método para recálculo de la composición de un anfíbol siempre que se cuente con información analítica completa, incluyendo H_2O^+, F^- y Cl^-.

- **23 (O)** (Miyashiro, 1957) Es equivalente a considerar 46 cargas positivas. Asume que hay dos (OH,F) por fórmula unidad lo que no es cierto para los oxianfíboles en los que O3 no está combinado con H. En estos últimos produciría suma de cationes C inferiores al esquema 24 (O,OH,Cl,F).

- **8(Si)** Ha sido empleado cuando el contenido en Si calculado excede de 8 a.p.f.u. No parece existir una justificación para utilizar este método.

- **8(Si+Al)** Se emplea cuando (Si+Al)< 8. Tampoco parece estar justificado ya que recalcular a esta suma no soluciona el problema ligado a una probable substitución tetraédrica de otro catión.

- **13 cationes**. Asume que la suma (Si+Al+Ti+Fe^{2+}+Fe^{3+}+Mn+Mg) es igual a trece y por tanto no hay vacancias en los huecos T y C y ninguno de estos cationes ocupa los huecos M4. Esto no es realmente cierto y en anfíboles cálcicos y sodocálicos es frecuente encontrar pequeñas cantidades de cationes divalentes pequeños en el hueco M4 (Ungaretti *et al.*, 1981). La presencia de vacancias en los huecos C ha sido propuesta con el argumento de que la presencia de éstas en el hueco M3 no causa una gran inestabilidad de la estructura (Hawthorne, 1983). Una ligera modificación del esquema (Hawthorne, 1983) propone que la mitad del Mn ha de ser asignado a M4 en anfíboles de rocas máficas y ultramáficas mientras que en anfíboles de rocas alcalinas y silícicas todo el Mn ha de ser asignado a los huecos C.

- **15 cationes**. Asume que la suma de los cationes (T+C+B) es igual a 15. Se presentan dos posibilidades:

  a) 15 cationes excluyendo Na y K. Es adecuado en anfíboles cálcicos con contenidos bajos de Na. Asigna todo el Na al hueco A.

  b) 15 cationes excluyendo el K. Es adecuado para anfíboles sódicos pobres en Ca. Asigna todo el Na al hueco M4 y sólo permite asignar K en el hueco A.

Ninguna de las dos asumciones es válida dado que el Na ocupa ambas posiciones M4 y A.

-16 cationes. Asume que el anfíbol acomoda el máximo número de cationes que le es posible. Dado que es frecuente la presencia de vacancias en A en muchos anfíboles no parece ser apropiado.

Cálculo de la proporción Fe^{3+}/Fe^{2+}.

Los análisis de EMP no permiten distinguir entre Fe^{3+} y Fe^{2+}. Pero el estado de oxidación del Fe afecta de manera importante al procedimiento de normalización.

El recálculo consiste en normalizar los aniones y los cationes a un determinado número y ajustar la proporción Fe^{3+}/Fe^{2+} para obtener electroneutralidad.

En los anfíboles sodocálcicos, una forma de llevarlo a cabo es calcular la proporción máxima de Fe^{3+}/Fe^{2+} a partir del recalculo a 13 cationes, y su proporción mínima a partir del recalculo a 15 cationes (excluyendo K) considerando que el número de cargas positivas es 46. El valor intermedio entre ambos valores mínimo y máximo sería la estimación más precisa de esta proporción. Papike *et al.* (1974) calcularón el contenido en Fe^{3+} a partir de la ecuación de balance de cargas

$$Fe^{3+} = Al^{IV} + Na^{M4} - (Na,K)^{A} - Al^{VI} - 2Ti^{4+}$$

tras lo cual repetían el procedimiento de normalización calculando un nuevo contenido en Fe^{3+} e iteraban el procedimiento hasta minimizar el cambio en la proporción Fe^{3+}/Fe^{2+} obtenida.

Tras el recálculo de Fe^{3+} se ha de observar que la suma de trivalentes no supere 2 dado que estos se ordenan en el hueco M2 que presenta una multiplicidad de 2. Si tras el recálculo se obtienen sumas mayores otra estrategia a adoptar sería la de Robinson *et al.* (1982) que proponen normalizar a un número de cationes igual a 15 (*15-NaM4*). El NaM4 se calcula previamente mediante

NaM4=(NaM4 para *13-CNK*)-((Al+Fe^{3+}+Ti+Cr)-2)

lo que da como resultado una suma de trivalentes menor de 2. Esta normalización suele producir la entrada de pequeñas cantidades de Mg y/o Fe^{2+} en M4, lo que de acuerdo con los datos cristalquímicos parece correcto.

Clasificación.

La clasificación de la IMA (Leake, 1978) establece que las principales estequiometrías son identificadas por nombres bien establecidos, con prefijos y adjetivos modificadores para indicar la presencia de substituciones sustanciales. Los prefijos deben ir unidos al nombre del anfibol con un guión mientras que los modificadores no son una parte esencial del nombre.

Leake divide los anfíboles en cuatro grupos principales en función de la ocupación del hueco M4

Anfiboles ferromagnesianos: $(Ca+Na)_{M4}<1.34$

Anfíboles cálcicos:$(Ca+Na)_{M4}$1.34 y $Na_{M4}< 0.67$

Anfíboles sodocálcicos:$(Ca+Na)_{M4}$1.34 y $0.67 < Na_{M4}< 1.34$

Anfíboles alcalinos: Na_{M4} 1.34

Los nombres y fórmulas de los términos extremos para cada uno de estos cuatro grupos se presentan en las tablas 4.1.3.I.a. b., c. y d. En las figuras 4.1.3.A., 4.1.3.B., 4.1.3.C. y 4.1.3.D., tomadas de Leake (1978), se presentan los diagramas de clasificación para cada grupo que serán empleados posteriormente en este trabajo para la clasificación de los anfiboles estudiados.

Ungaretti *et al.* (1981) proponen un espacio composicional para los anfíboles consistente en $(Na+K)_A$, Na_{M4}, $(Al^{VI} + Fe^{3+})_{oct}$ y Al^{IV}. Frente al esquema de subdivisión de Leake estos autores proponen la utilización simul-

Tabla 4.1.3.I.a.

ANFIBOLES DE HIERRO-MAGNESIO-MANGANESO

Formas ortorrómbicas

Antofilita $Na_x(Mg,Mn,Fe^{2+})_{7-y}Al_y(Al_{x+y}Si_{8-x-y})O_{22}(OH,F,Cl)_2$

Término puro	***Fórmula***
Magnesio-antofilita	$Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$
Ferro-antofilita	$Fe^{2+}{}_7Si_8O22(OH)2$
Sodio-antofilita	Na(Mg, Fe2+)7AlSi7O22(OH)2

Gedrita Nax(Mg,Mn,Fe2+)7-yAly(Alx+ySi8-x-y)O22(OH,F,Cl)2

Término puro	***Fórmula***
Magnesio-gedrita	Mg5Al2Si6Al2O22(OH)2
Ferro-gedrita	$Fe^{2+}{}_5Al_2Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$
Sodio-gedrita	$Na(Mg,Fe^{2+})_6AlSi_6Al_2O_{22}(OH)_2$

Holquimstita $Li_2(Mg,Fe^{2+})_3(Fe^{3+},Al)_2Si_8O_{22}(OH,F,Cl)_2$

Término puro	***Fórmula***
Magnesio-holquimstita	$Li_2Mg_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2$
Ferro- holquimstita	$Li_2Fe^{2+}{}_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2$

Formas monoclínicas

Serie de la cummingtonita $(Mg,Mn,Fe^{2+})_7Si_8O_{22}(OH)_2$

Término puro	***Fórmula***
Magnesio-cummingtonita $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$	
Grunerita	$Fe^{2+}{}_7Si_8O_{22}(OH)_2$
Tirodita	$Mn_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Dannemorita	$Mn_2Fe^{2+}{}_5Si_8O_{22}(OH)_2$

Clinohomquistita $Li_2(Mg,Mn,Fe^{2+})_3(Fe^{3+},Al)_2Si_8O_{22}(OH)_2$

Término puro	***Fórmula***
Magnesio-clinoholquimstita	$Li_2Mg_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2$
Ferro-clinoholquimstita	$Li_2Fe^{2+}{}_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2$

Prefijos específicos del Grupo de anfíboles de hierro-magnesio y manganeso:

Alumino-	Al	Al^{VI} 0.50
Sodio-	Na	Na 0.75
Sodo-	Na	Na 0.25
Calcio-	Ca	Ca 0.50

Tabla 4.1.3.I.b.

ANFIBOLES CALCICOS

Término puro	*Fórmula*
Tremolita	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Ferro-actinolita	$Ca_2Fe^{2+}{}_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Edenita	$NaCa_2Mg_5Si_7AlO_{22}(OH)_2$
Ferro-edenita	$NaCa_2Fe^{2+}Si_7AlO_{22}(OH)_2$
Pargasita	$NaCa_2Mg_4AlSi_6Al_2O_{22}(OH)_2$
Ferro-pargasita	$NaCa_2Fe^{2+}{}_4AlSi_6Al_2O_{22}(OH)_2$
Hastingsita	$NaCa_2Fe^{2+}{}_4Fe^{3+}Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$
Magnesio-hagstinsita	$NaCa_2Mg_4Fe^{3+}Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$
Alumino-tschermakita	$Ca_2Mg_3Al_2Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$
Ferro-alumino-tschermakita	$Ca_2\ Fe^{2+}{}_3Al_2Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$
Ferri-tschermakita	$Ca_2Mg_3Fe^{3+}{}_2Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$
Ferri-ferro-tschermakita	$Ca_2\ Fe^{2+}{}_3Fe^{3+}{}_2Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$
Alumino-magnesio-hornblenda	$Ca_2Mg_4AlSi_7AlO_{22}(OH)_2$
Alumino-ferro-hornblenda	$Ca_2Fe^{2+}{}_4AlSi_7AlO_{22}(OH)_2$
Kaersutita	$NaCa_2Mg_4TiSi_8Al_2(O+OH)_{24}$
Ferro-kaersutita	$NaCa_2Fe^{2+}{}_4TiSi_8Al_2(O+OH)_{24}$

Prefijos específicos de anfíboles cálcicos:

Alumino-	Al^{VI}	1.00
Sodo-	Na	1.00 (3.5% Na_2O)
Subcálcico-	Ca	< 1.50 (9.5% CaO)
Silícico-	Si	> 7.5 $(Na+K)^A$ 0.5

Tabla 4.1.3.I.c.

ANFIBOLES SODO-CALCICOS

Término puro	*Fórmula*
Richterita	$NaCaNaMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Ferro-richterita	$NaCaNaFe^{2+}{}_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Ferri-winchita	$CaNaMg_4Fe^{3+}Si_8O_{22}(OH)_2$
Alumino-winchita	$CaNaMg_4AlSi_8O_{22}(OH)_2$
Ferro-alumino-winchita	$CaNaFe^{2+}{}_4AlSi_8O_{22}(OH)_2$
Ferro-ferri-winchita	$CaNaFe^{2+}{}_4Fe^{3+}Si_8O_{22}(OH)_2$
Alumino-barroisita	$CaNaMg_3Al_2Si_7AlO_{22}(OH)_2$
Ferro-alumino-barroisita	$CaNaFe^{2+}{}_3Al_2Si_7AlO_{22}(OH)_2$
Ferri-barroisita	$CaNaMg_3Fe^{3+}{}_2Si_7AlO_{22}(OH)_2$
Ferro-ferri-barroisita	$CaNaFe^{2+}{}_3Fe^{3+}{}_2Si_7AlO_{22}(OH)_2$
Magnesio-ferri-katoforita	$NaCaNaMg_4Fe^{3+}Si_7AlO_{22}(OH)_2$
Magnesio-alumino-katoforita	$NaCaNaMg_4AlSi_7AlO_{22}(OH)_2$
Ferri-katoforita	$NaCaNaFe^{2+}{}_4Fe^{3+}Si_7AlO_{22}(OH)_2$
Alumino-katoforita	$NaCaNaFe^{2+}{}_4AlSi_7AlO_{22}(OH)_2$
Ferri-taramita	$NaCaNaFe^{2+}{}_3Fe^{3+}{}_2Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$
Magnasio-ferri-taramita	$NaCaNaMg_3Fe^{3+}{}_2Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$
Alumino-taramita	$NaCaNaFe^{2+}{}_3Al_2Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$
Magnasio-alumino-taramita	$NaCaNaMg_3Al_2Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$

Prefijos específicos para anfíboles sodo-cálcicos.

Alumino-	Al^{VI}	1.00

Tabla 4.1.3.I.d.

ANFIBOLES ALCALINOS

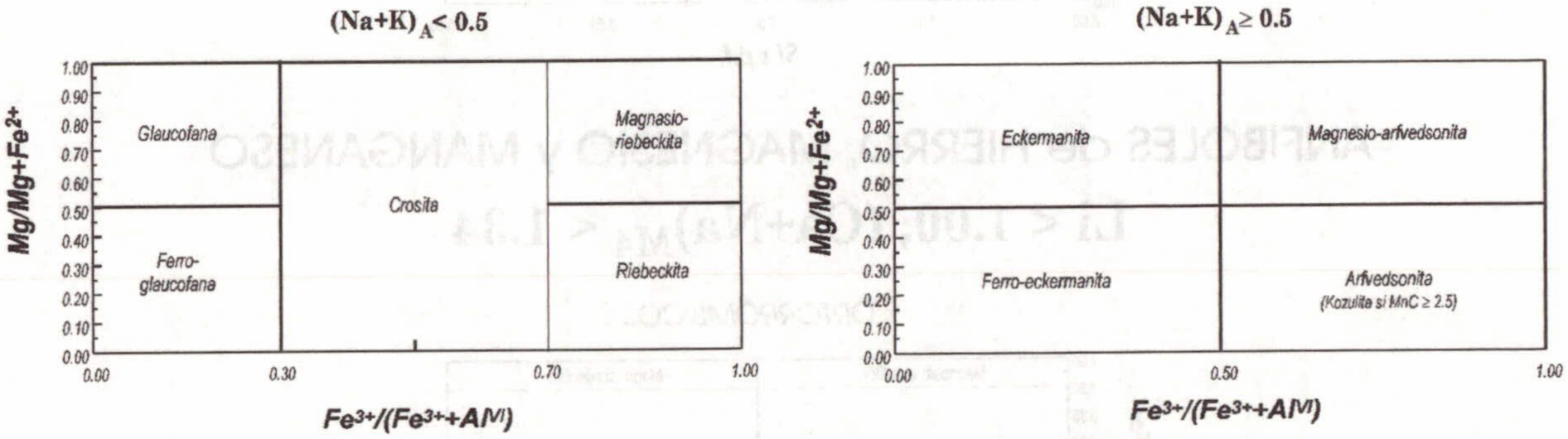
Término puro	*Fórmula*
Glaucofana	$Na_2Mg_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2$
Ferro-glaucofana	$Na_2Fe^{2+}{}_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2$
Magnesio-riebeckita	$Na_2Mg_3Fe^{3+}{}_2Si_8O_{22}(OH)_2$
Riebeckita	$Na_2Fe^{2+}{}_3Fe^{3+}{}_2Si_8O_{22}(OH)_2$
Eckermanita	$NaNa_2Mg_4AlSi_8O_{22}(OH)_2$
Ferro-eckermanita	$NaNa_2Fe^{2+}{}_4AlSi_8O_{22}(OH)_2$
Magnesio-arfvedsonita	$NaNa_2Mg_4Fe^{3+}Si_8O_{22}(OH)_2$
Arfvedsonita	$NaNa_2Fe^{2+}{}_4Fe^{3+}Si_8O_{22}(OH)_2$
Nyboita	$NaNa_2Mg_3Al_2Si_7AlO_{22}(OH)_2$
Kozulita	$NaNa_2Mn_4(Fe^{3+}, Al)Si_8O_{22}(OH)_2$

Prefijos específicos para anfíboles alcalinos:

Calcio-	Ca	0.50 (3% CaO)
Litio-	Li	0.50 (1% Li_2O)

ANFIBOLES SODICOS

$Na_{M4} \geq 1.34$ **A**



ANFIBOLES SODO-CALCICOS

$(Ca+Na)_{M4} > 1.34; 0.67 < Na_{M4} < 1.34$ **B**

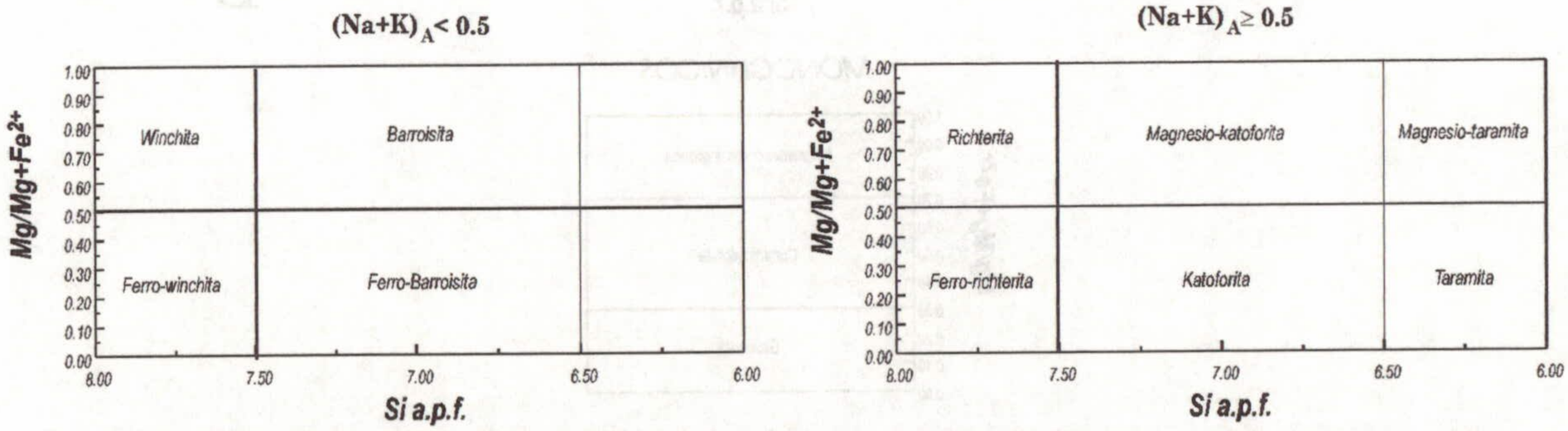
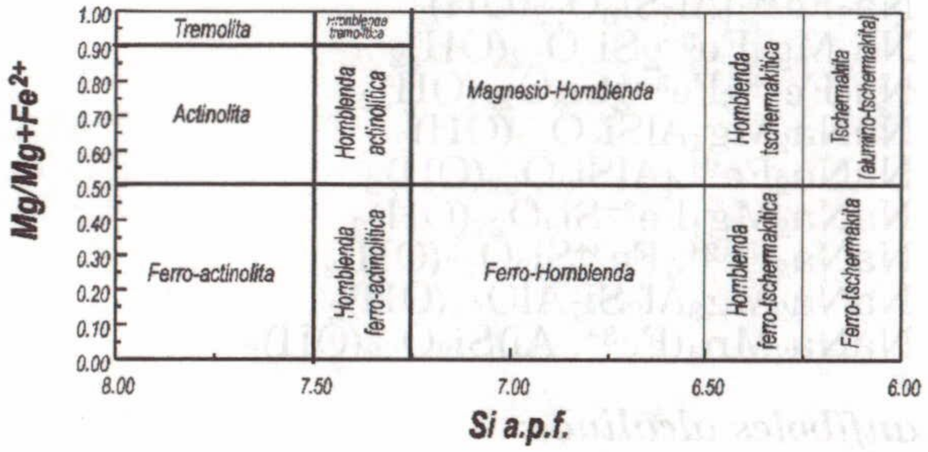


Figura 4.1.3.A. y B. *Clasificación de los anfíboles sodo-cálcicos y sódicos, tomado de Leake (1978).*

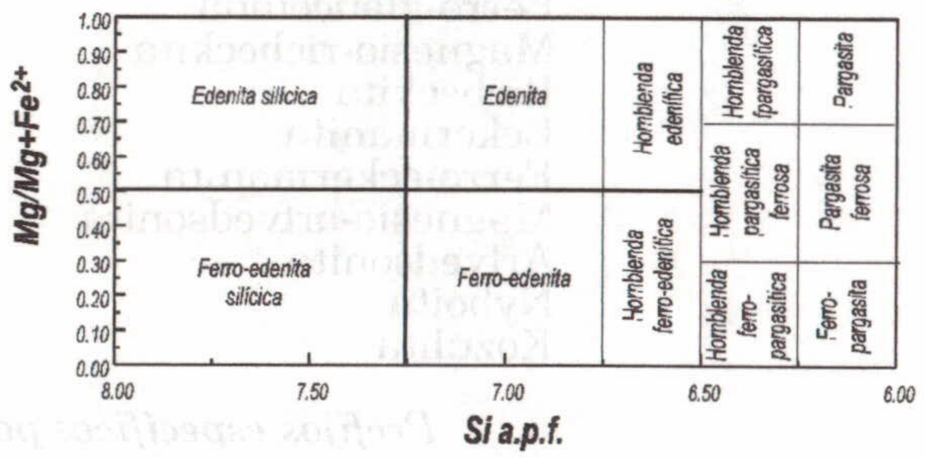
ANFIBOLES CALCICOS

$(Ca+Na)_{M4} > 1.34$; $Na_{M4} < 0.67$

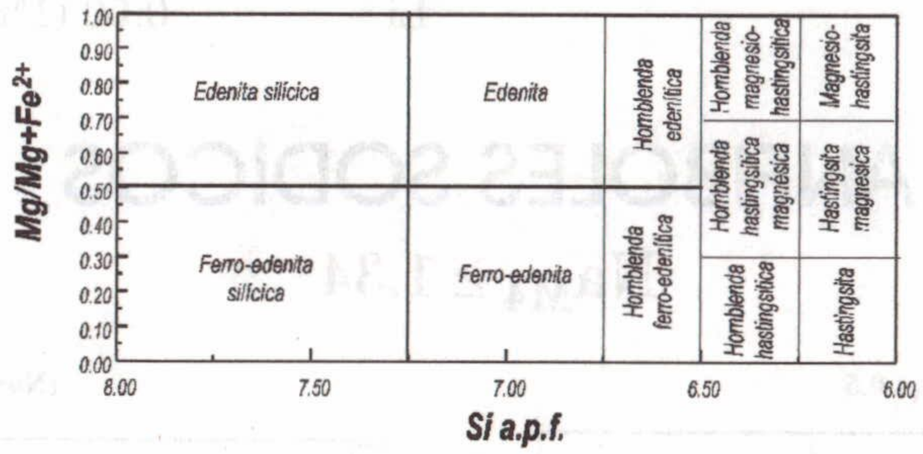
$(Na+K)_A < 0.5$; $Ti < 0.5$



$(Na+K)_A \geq 0.5$; $Ti < 0.5$; $Fe^{3+} < Al^{VI}$



$(Na+K)_A \geq 0.5$; $Ti < 0.5$; $Fe^{3+} > Al^{VI}$

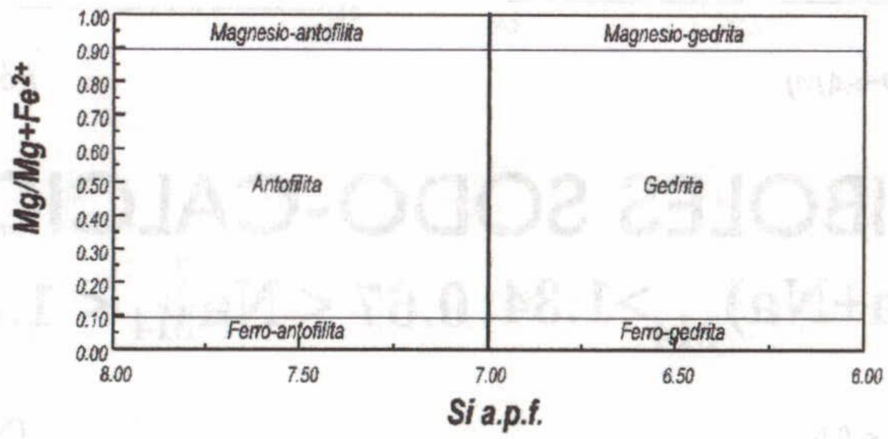


C

ANFIBOLES de HIERRO, MAGNESIO y MANGANESO

$Li < 1.00$; $(Ca+Na)_{M4} < 1.34$

ORTORROMBICOS



D

MONOCLINICOS

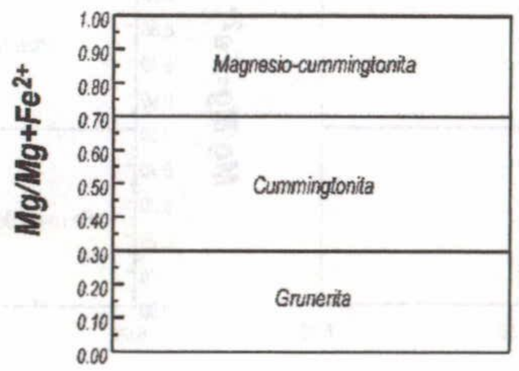


Figura 4.1.3.C. y D. *Clasificación de los anfíboles ferromagnesianos y cálcicos, tomado de Leake (1978).*

tánea de las cuatro substituciones en lugar de la consecutiva de M4, A, y T . Asimismo, proponen la utilización de 0.5 y 1.5 como límites para la utilización de los nómbres de los términos extremos. Este esquema de clasificación no ha sido seguido con posterioridad a pesar de contar como ventaja el considerar para la clasificación un mayor número de parámetros crsitalquímicos sin establecer un orden predeterminado en su utilización.

Vectores composicionales.

Es posible definir determinados vectores que representen los cambios de composición más importantes inducidos por las sustituciones isovalentes. Mediante el uso de dichos vectores nos podemos desplazar por el campo composicional de los anfíboles obteniendo las composiciones intermedias y cercanas a los términos extremos que satisfagan los requerimientos estereoquímicos y electrónicos para la estabilidad de la estructura.

Tomando la tremolita ($\square Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$) como base (donde $\square$ representa vacancia en el hueco A), la variación química de los anfíboles puede ser descrita en términos de un conjunto de componentes de intercambio independientes:

Ts (tschermakita):	$MgSi$	⇨	$Al^{VI}Al^{IV}$
Fts (ferritschermakita):	$MgSi$	⇨	$Fe^{3+,[VI]}Al^{IV}$
Gl (glaucofana):	$Ca^{M4}Mg$	⇨	$Na^{M4}Al^{VI}$
Ed (edenita):	$\square Si$	⇨	$Na^{A}Al^{IV}$
Ti-ts (Ti-tschermakita):	$MgSi_2$	⇨	$TiAl^{IV}{}_2$
Cu (cumingtonita):	Ca^{M4}	⇨	$(Fe^{2+},Mg)^{M4}$
FM	Mg	⇨	Fe^{2+}

A partir de estos pueden derivarse otros por combinación lineal tales como

Pg (pargasita):	$\square MgSi_2$	⇨	$Na^{A}Al^{VI}Al^{IV}{}_2$, equivalente a Ed + Ts
Pl (plagioclasa):	$Na^{M4}Si$	⇨	$Ca^{M4}Al^{IV}$, equivalente a Ts - Gl

Este último (Pl), a diferencia de los anteriores, toma como origen de composición la glaucofana en lugar de la tremolita.

Mediante la combinación de estos vectores se puede alcanzar la mayor parte del espacio composicional de los anfíboles.

4.1.4. Predicciones estructurales y termodinámicas basadas en el conocimiento de la cristalquímica de los anfíboles.

Parámetros estructurales vs. composición química de los anfíboles.

Como consecuencia de la gran variabilidad de la composición química de la anfíboles se observan grandes diferencias en las dimensiones de sus celdillas unidad (Ernst, 1969):

a:	9.494 - 10.028	**(Å)**
b:	17.692 - 18.216	**(Å)**
c:	5.269 - 5.360	**(Å)**
β:	103.49 - 105.53	**(°)**
V:	864.8 - 934.9	**(Å^3)**

Así pues, la estructura del anfíbol se caracteriza por una gran flexibilidad: mantiene la misma simetría aún con cambios volumétricos del 10%. Comparando las características geométricas de los anfíboles naturales con las de las composiciones hipotéticas que aún no han sido encontradas en la naturaleza se puede llegar a comprender cuales son los límites geométricos de los campos de estabilidad de la estructura cristalina del anfíbol y como mediante las sustituciones isomórficas se pueden llegar a alcanzar dichos límites.

Consideremos primero la variación de los parámetros fundamentales de la celdilla:

La longitud de la cadena, la repetición de *c*, no presenta grandes variaciones y las presentes están relacionadas con el giro de los tetraedros en la cadena para acomodar los requerimientos estéricos y la unión entre las dobles cadenas y las bandas octaédricas. Asimismo, la variación en el ancho de la doble cadena en la dirección de $a\text{sen}\beta$ tampoco es importante.

La doble cadena se comporta así como el armazón rígido de la estructura.

El ancho de la doble cadena en la dirección de ***b*** es prácticamente constante y dado que ***b*** presenta una variación considerable se asume que esta variación es debida a los cambios en la ocupación de los huecos M.

Así pues, los mayores cambios en las dimensiones de la celdilla unidad han de estar relacionados primordialmente con cambios en la ocupación de los cationes C. La variación de los cationes tipo C (M1, M2 y M3) produce principalmente variaciones en los valores de ***a***sen y ligeramente en ***c***.

El parámetro que presenta una mayor variación en los anfíboles es ***b***. que está controlado por la ocupación en los huecos B (M4) y en los C situados en los márgenes de las bandas de octaedros (M2).

Colville *et al.* (1966) estudiaron la relación entre ***b*** y el tamaño de los cationes que ocupan el hueco M2 observando una buena correlación pero también una desviación coherente por grupos de anfíboles (sódicos, cálcicos y ferromagnesianos), desviación que estos autores asociaron a cambios en la ocupación del Al^{VI} en M2 y a diferentes grados de orden en los huecos B y C. La relación entre los parámetros de la celdilla y la diferente ocupación de los huecos no es una relación sencilla y más bien se trata de una interrelación entre varias substituciones simultáneas.

La buena correlación entre los parámetros de la celdilla y la ocupación de los cationes en los diferentes huecos permite establecer determinadas ecuaciones que consideran simultáneamente la contribución de cada elemento en cada hueco teniendo en cuenta factores geométricos y químicos que permiten obtener estimaciones de los parámetros de la celdilla a partir únicamente de la información química (Oberti, *comunicación personal*). Como se verá más adelante las predicciones de estas ecuaciones presentan un buen acuerdo con los valores que se obtienen del refinamiento de las celdillas en los mismos minerales analizados, al menos en los anfíboles alcalinos y sodo-cálcicos (apartado 4.3.2.).

Predicciones termodinámicas.

Un concepto que resulta especialmente interesante es el de «efecto de memoria» propuesto por Ungaretti *et al.* (1987), que se refiere a que los cambios

de presión y temperatura de un determinado mineral podrían quedar reflejados en sus parámetros cristalquímicos. Pero resulta dificil predecir cómo quedan reflejados estos cambios en la estructura del cristal puesto que la interdependencia de la geometría, composición química, presión y temperatura es complicada de descifrar. Se han llevado a cabo algunos trabajos en los que se pretende estudiar el comportamiento de los parámetros de un anfíbol de una determinada composición a diferentes presiones (Comodi *et al.*, 1991) y a difrentes temperaturas (Quadrado y Gutierrez, 1967; Sueno *et al.*, 1972; Cameron y Papike, 1979). Estos trabajos siguen el espíritu de investigaciones pioneras en los años setenta en los que se realizaron diferentes trabajos en silicatos comprobando los cambios estructurales conforme variaba la presión y la temperatura de modo controlado en un cristal introducido en un yunque de diamantes. Tales estudios aportaron gran información al conocimiento de las estructuras en los silicatos y un nuevo concepto, el de la cristalquímica comparativa (Hazen, 1985). Según la cristalquímica comparativa es posible explicar las variaciones de una estructura sometida a diferentes presiones y temperaturas en términos de la deformación y cambios que experimentan los poliedros que la componen.

No obstante, no existen muchos trabajos de este tipo en anfíboles y la mayoría del trabajo en cristalquimica de anfíboles con vistas a la relación de ésta con los cambios de presión y temperatura se ha realizado sobre muestras naturales cuya petrología era bien conocida. Así pues, se hace necesario contar con datos suficientes y representativos mediante observación en el campo, estudios de geotermobarometría y petrología y mineralogía experímental, de modo que sea posible establecer cuales son los parametros cristalquímicos que permitirían la identificación de la historia paragenética de un anfíbol.

Uno de los objetivos de este trabajo es combinar los estudios petrográficos geotermobarométricos y cristalográficos para avanzar en el conocimiento de la cristalquímica y predictibilidad de pautas de evolución química en anfíboles en rocas de alta presión ya que estos frecuentemente son testigos presentes en gran parte de la evolución de estas rocas (Mottana y Edgar, 1969b; Bocchio *et al.*, 1978; Reinsch, 1979; Heinrich, 1982; Santallier, 1983; Ridley y Dixon, 1984; Caron y Pequignot, 1986; Heinrich 1986; Reynard y Ballevre, 1988; Poli, 1991; Messiga *et al.*, 1992; Poli, 1993; Zhang y Liou, 1994 entre otros).

4.1.5. Huecos de miscibilidad.

Un hueco de miscibilidad es un determinado rango de composiciones que una fase no presenta para determinados valores de presión y temperatura. El motivo por el que estas composiciones no son posibles variará y puede deberse a un proceso de dezmezcla, orden-desorden o ambos combinados. Como se vio en el apartado 3.2.1.1., el comportamiento de una determinada solución sólida entre dos (o más) términos puros puede provocar un proceso de dezmezcla a bajas temperaturas.

Se han descrito numerosos huecos de miscibilidad en anfíboles basandose en la coexistencia en equilibrio de dos (o más) composiciones. Klein (1969b) incluye un resumen de los trabajos previos sobre la composición de anfíboles coexistentes, pero posteriormente se han publicado muchos más trabajos acerca de este problema. Una revisión más actualizada puede encontrarse en Robinson *et al.* (1982).

El problema de la existencia de los huecos de miscibilidad ha estado centrado en discusiones acerca de la coexistencia en equilibrio de dos cristales de anfíbol de diferente composición.

Respecto a la situación de coexistencia, se pueden considerar varias situaciones:

a) coexistencia de granos individuales de anfíbol en las condiciones del pico metamórfico.

b) granos zonados de anfíbol considerando que la zonación química desde el interior hasta el exterior representa la *dirección* de cambio de composición con el tiempo. Estos cambios pueden estar relacionados con un cambio de la temperatura o la presión, de un mismo o diferentes eventos metamórficos. La zonación también podría deberse a un reequilibrio de los bordes del cristal a baja temperatura.

c) Desarrollo de exoluciones a modo de lamelas de una fase en un huesped de diferente composición.

A medida que cambian las condiciones metamórficas el anfíbol cambia su composición y es posible que durante su blastesis encuentre un hueco de composición. En ese momento el nucleo del anfíbol estará en equilibrio con el

borde pero conforme siguen cambiando las condiciones, el núcleo dejará de estar en equilibrio y será el borde del anfíbol el que cambie de composición según lo hacen las condiciones metamórficas. Se registrará entonces un límite de fase discontínuo que reflejará el haber alcanzado el hueco de composición.

Algunos huecos de composición parecen permanecer abiertos en todo el rango de condiciones en que los anfíboles son estables. Otros sin embargo se cierran en el rango de temperaturas del metamorfismo regional.

Bajo unas determinadas condiciones metamórficas, un rango contínuo de composiciones implica que en esas condiciones no existe el hueco. No obstante, ello no implica necesariamente que no exista inmiscibilidad en otras condiciones.

Los huecos de miscibilidad en anfíboles pueden ser divididos en tres grupos, en función de los vectores que intercambian (apartado 4.1.3.):

1) Huecos de miscibilidad en la cantidad de Ed + Ts (o sea, pargasita)(ej. gedrita-antofilita, hornblenda-actinolita)

2) Huecos de miscibilidad en la cantidad de Cu (actinolita-cumintonita, hornblenda-cumintonita)

3) Huecos de miscibilidad en la cantidad de Gl o Pl (actinolita-glaucofana, horblenda-glaucofana).

Los huecos de miscibilidad en los anfíboles están controlados por los huecos *tipo piroxeno*, es decir, M2 (equivalente a M1 en los piroxenos) y M4 (equivalente a M2 en los piroxenos). No obstante alguno de los huecos tambien pueden ser explicados en términos del ordenamiento del Al en T1 y de la ocupación del hueco A.

El control de M4 es especialmente importante entre los anfíboles monoclínicos y ortorrómbicos.

Huecos de miscibilidad entre anfíboles alcalinos y sodocálcicos o cálcicos.

Entre los anfíboles cálcicos y sodocálcicos y los anfíboles alcalinos existe un hueco de composición asociado a la relación acoplada entre M2 y M4. Al igual que ocurre entre los piroxenos cálcicos y los sódicos en huecos equivalentes (M1 y M2, respectivamente), estos huecos controlan la existencia de procesos de

inmiscibilidad a baja temperatura (ver apartado 3.1). En los piroxenos la inmiscibilidad se complica con la aparición de un proceso de orden entre los huecos M1 y M2 con la aparición de M11 y M21 y la desaparición del plano de deslizamiento c. Estos fenómenos de orden acoplado no se han descrito en anfíboles aunque, tal y como apuntan Robinson *et al.* (1982) la existencia de un "onfíbol" podría considerarse. En las series de anfíboles sodocálcicos -cálcicos y alcalinos la substitucion acoplada operante es CaMg por NaAl que parece ser la que controla la presencia de huecos de miscibilidad en este tipo de anfíboles sin que tenga una influencia importante la diferencia de tamaño entre los iones Ca y Na.

En los anfíboles de alta presión se ha encontrado tradicionalmente un hueco de composición entre el término extremo glaucofana y composiciones intermedias del tipo hornblenda-barroisita. A ello se debe que los vectores Gl, Ed y Ts no operen de modo continuo conforme disminuye la presión y/o aumenta la temperatura.. Numerosos trabajos han descrito la presencia de este hueco por medio de observaciones texturales y de analítica mineral (Coleman *et al.*, 1968; Himmelberg, 1969a; Triboulet, 1978 ; Toriumi, 1974 ; Trzcienski *et al.*, 1984; El-Shazly *et al.*, 1990 ; Mengel y Rivers, 1991 ; Ungaretti *et al.*, 1983; Ernst, 1979; Black, 1970; Klein, 1969b; Reynard y Ballevre, 1988; Ghose, 1981; Hawthorne, 1981; Smelik y Veblen, 1992).

Los estudios de composición de pares coexistentes de estos anfíboles sugieren que este hueco sea asimétrico (conforme aumenta la temperatura parece que el término cálcico presenta mayor solubilidad de fase sódica de la que presenta el término sódico de fase cálcica) restringiendo el campo composicional de los anfíboles alcalinos frente a una gran variabilidad de composiciones del otro extremo entre hornblenda/barroisita-tremolita.

Ungaretti *et al.* (1983) hacen un estudio desde el punto de vista cristalquímico. Para estos autores el hueco no depende del intercambio de vectores como consecuencia de la substitución isomórfica de Na por Ca en M4, Mg por Al^{VI} en M2, vacancia por Na en A y Al^{IV} por Si en T1, relacionadas con los cambios de P y T. De acuerdo con estos autores la causa del hueco es una combinación de substituciones isomórficas balanceadas no permitida por la estructura del anfíbol. Una de las restricciones geométricas que estos autores proponen es la relación entre el ángulo O6-O5-O7 (uno de los ángulos internos del anillo de seis

tetraedros que rodean el hueco A (figura 4.1.1.B)) y la diferencia entre las distancias de enlace (M4-O5)-(M4-O6) (aquellas que presentan la mayor variación). Los oxígenos O5, O6 y O7 están afectados por las sustituciones isomórficas que ocurren en los huecos A, M4 y T1. A partir de esta relación, que presenta una manifiesta correlación, estos autores establecieron que no era posible alcanzar valores de (M4-O5)-(M4-O6) entre 0.28 y 0.33 dado que los únicos anfíboles que presentan un ángulo O6-O5-O7 correspondiente a dicho rango son ritchteritas o gruneritas, es decir, grupos claramente diferenciables y fuera de la tendencia general (figura 4.1.5.A). La explicación de este rango en el que aparece el hueco está relacionada con la distribución local de cargas, las distancias y los ángulos de enlace, una combinación que implica un desajuste entre la parte tetraédrica de la estructura y la no tetraédrica y por ello Ungaretti *et al.* (1983) concluían que los anfíboles no presentarían estas composiciones en la naturaleza. Este rango de (M4-O5)-(M4-O6) está relacionado con los valores entre 2·3 y 3 de la suma formal de cargas en los huecos A y M4. Anfiboles que presentan composiciones dentro de este rango aparecen en la literatura, pero Ungaretti *et al.* (1983) defienden que debe tratarse de problemas analíticos como la presencia de inclusiones o un error en el cálculo de la relación Fe^{3+}/Fe^{2+}. No obstante estos autores anticipaban que podrían existir anfíboles con valores de (A+M4) entre 2·3 y 3 pero que estos requerirían vacancias en los huecos octaédricos lo que es muy poco frecuente en anfíboles naturales. En la misma discusión se apunta que una glaucofana pura caería también dentro del hueco mostrado por la relación (M4-O5)-(M4-O6)-O6-O5-O7 y que ello explica la presencia ubicua de substitución de Mg por Fe^{2+} y de Al^{VI} por Fe^{3+} en las glaucofanas. Proponen de este modo que si no hay suficiente cantidad de hierro en la roca la glaucofana no cristaliza y en su lugar lo hacen anfíboles con la correspondiente composición en el extremo opuesto del hueco. El aumento del hierro en la capa octaédrica provoca el ensanchamiento de la misma y permite el ajuste con la banda tetraédrica. El Fe^{2+} tiene mayor influencia por ser mas grande y entrar en M1 y M3 mientras que el Fe^{3+} se ordena en M2.

Contrariamente a las observaciones de Ungaretti *et al.* (1983), algunos autores han propuesto que el hueco se cierra al aumentar la temperatura (Ernst, 1979; Reynard y Ballevre, 1988; Maresch *et al.*, 1982). Estos autores

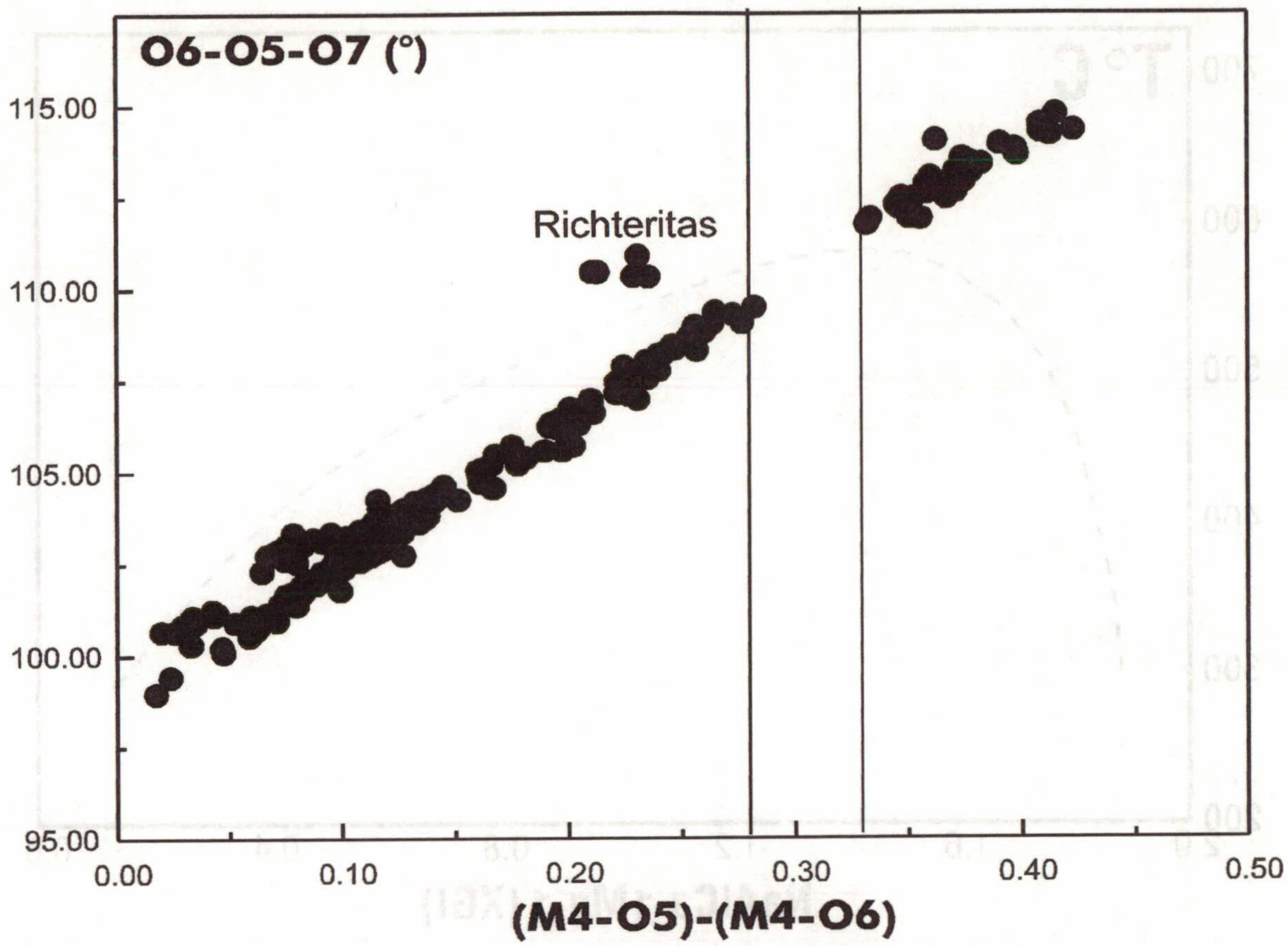


Figura 4.1.5.A. *El ángulo O6-O5-O7 frente a la diferencia entre M4-O5 y M4-O6. Las líneas verticales marcan los valores para los cuales se decribe el solvus en Ungaretti et al (1983). Representación de los datos del CSCC en 1983.*

encontraron composiciones naturales intermedias entre glaucofana y actinolita correspondientes al hueco de miscibilidad (figura 4.1.5.B.). Ello podria deberse a análisis mezcla de dos fases intercrecidas a escala submicroscópica o mala calidad analítica unida a problemas de normalización (Smelik y Veblen, 1992). Por ello, la existencia o no del cierre del hueco a altas temperaturas es aún un problema pendiente y se hace necesario un estudio combinado de diferentes técnicas sobre muestras potencialmente adecuadas.

De ser cierto que el hueco tiene un cierre, la campana del solvus se iría estrechando conforme aumenta la temperatura (Reynard y Ballevre, 1988) hasta alcanzar valores en torno a los 570-600°C donde se cerraría y habria solución continua.

Resulta interesante apuntar la influencia en el cierre de este hueco de la substitución de Fe^{3+} por Al^{VI} que, tal y como ocurre en los piroxenos, modifica

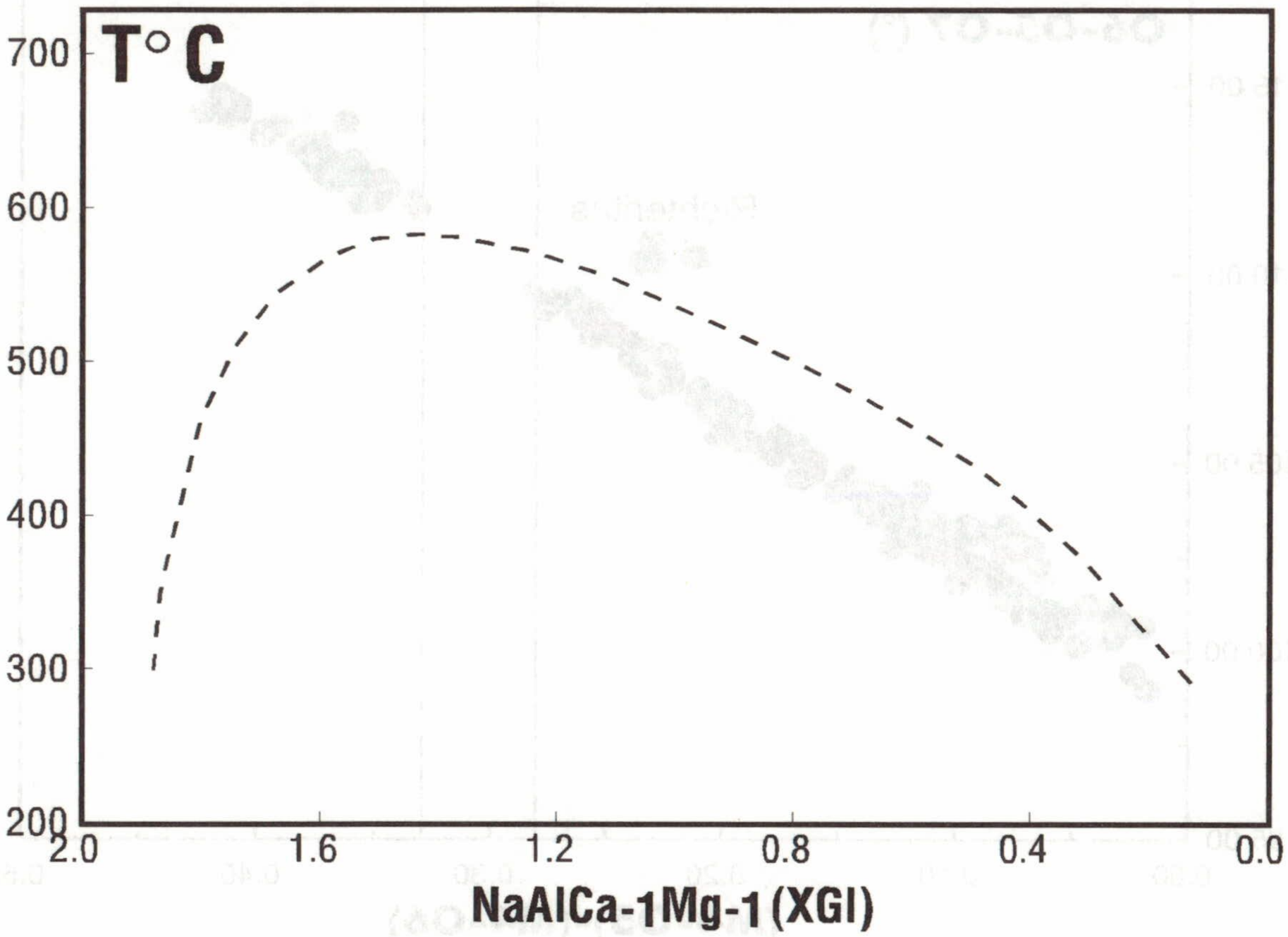


***Figura 4.1.5.B**. Diagrama de fase mostrando el campo de inmiscibilidad entre anfíboles sódicos y cálcicos. Tomado de Reynard y Ballevre (1988).*

el comportamiento cristalquímico de las fases y el proceso de orden-desorden o de exsolución. El Fe^{3+} presenta un valor de radio iónico intermedio similar al del Mg y podría tender a ordenare con este. Si consideramos su carga, tendería a ordenarse con el Al. Pero la densidad electrónica que aporta el Fe^{3+} (26 e^-) es mucho mayor que la de estos dos elementos (Mg 12 e^- y Al 13 e^-). Por ello, tal y como ocurre con las onfacitas, la presencia del Fe^{3+} modifica ampliamente el comportamiento de la estructura y tiene una influencia importante en el desarrollo de cierre de huecos de composición en este grupo de anfíboles. Asimismo, el Fe^{2+} tambien será de vital importancia al ser el catión de mayor tamaño (despues del Mn^{2+}), de los presentes en los huecos C. La presencia de Fe^{2+} y Fe^{3+} contribuye a facilitar el acoplamiento de las vigas-I. Este acoplamiento se dificulta por la progresiva substitución de Si por Al en T1. Las vigas-I cambiarán de ancho y de largo (según *c*), permitiendo el ajuste entre las diferentes unidades estructurales.

El hueco de composición en los anfíboles sodo-cálcicos es un hueco multidimensional en cuanto a composición se refiere. Según los parámetros que se tengan en cuenta se puede considerar un hueco de composición entre:

1) glaucofana y actinolita en el que se intercambien cationes sólo en M2 y M4;
2) glaucofana y alumino-barroisita (o tambien nyboita y magnesio-alumino-taramita a mayor temperatura; Ungaretti *et al.*, 1981) en el que se intercambian cationes en T1 y M4;
3) glaucofana y magnesio-alumino-taramita, en el que se intercambian cationes en T1, M4 y A.

Los huecos que presentan un menor control sobre el hueco de composición en estos anfíboles son M1 y M3.

4.2. RESULTADOS DE LOS REFINAMIENTOS.

Las muestras pertenecen a dos afloramientos de la Unidad de la Caldera: Lugros y Camarate (ver apartados 2.1. y 2.3.). Se procuró obtener cristales representativos de todo el rango de composición presente en los anfíboles de estas rocas de acuerdo con el estudio de química mineral (apartado 2.4.).

Las composiciones más ricas en Al^{IV} resultaban de interés por tratarse de anfíboles con una substitución tetraédrica de $Al^{IV} > 2$ a.f.u. Lamentablemente no se pudieron seleccionar especímenes aptos para el estudio mediante SRef por tratarse siempre de bordes de cristales de pequeño tamaño.

De igual modo, las mismas limitaciones en cuanto a tamaño de cristal y zonaciones a pequeña escala no permitieron obtener todos los cristales aptos para el refinamiento en el intervalo $0 < Al^{IV} < 1$ que hubiera sido deseable.

Las rocas del Grupo-1 (las que preservan texturas ígneas) presentaron asimismo grandes dificultades para la obtención de cristales, debido a la íntima zonación que muestran según su estudio por SEM-BSE (apartado 2.4.1.), además de su reducido tamaño y la presencia de abundantes inclusiones.

La tabla A.3.2.I. incluye una descripción del tipo de roca y afloramiento al que pertenecen y la relación petrográfica de los anfíboles analizados.

Composición química de los cristales.

La ocupación de cada hueco se obtuvo mediante el programa CORANF (Cannillo *et al.*, 1981a), a partir de las distancias medias de enlace, el numero atómico medio obtenido en el refinamiento y la restricción de ocupación completa en los huecos octaédricos; la ocupación de Na y Ca en M4 fue obtenida diréctamente del refinamiento. Las distancias de enlace utilizadas para valorar la proporción de cada catión en los diferentes huecos fueron:

<Si-O>	<AlIV-O>	<Mg-O>	<Fe2+-O>	<Fe3+-O>	<Ti-O>	<AlVI-O>
1.6195	1.7302	2.078	2.122	2.027	1.960	1.922

que corresponden a las obtenidas por Ungaretti *et al* (1983) a partir del estudio de diferentes estructuras de anfíboles.

El procedimiento del programa CORANF esta incluido en Cannillo *et al.*(1981a) y Ungareti *et al.* (1981). En síntesis consiste en el cálculo de la

ocupación en los diferentes huecos del cristal de anfíbol a partir del balance de carga de la estructura. Para ello se calcula la carga negativa correspondiente a la parte aniónica y la carga positiva correspondiente a la parte catiónica. Respecto a la parte catiónica, se parte de la ocupación en los huecos A y M4 y la diferencia de carga positiva obtenida con la carga total negativa se emplea para el cálculo de la ocupación de los huecos de la banda octaédrica procurando el balance de cargas. En la capa octaédrica se empieza por calcular la ocupación en M2 mediante un sistema de ecuaciones que considera las distancias medias de enlace y la densidad electrónica obtenida en el refinamiento, lo que permite repartir el total catiónico del hueco entre Mg, Al y Fe^{3+}, una vez descartada la contribución a tales parámetros del Ti, eventualmente obtenido del análisis de EMP. Una vez calculada ésta, la carga positiva restante ha de ser neutralizada en M1 y M3. Si todo va correctamente la diferencia entre cargas positivas y negativas en toda la estructura ha de ser minimizada a valores inferiores a 0.01. Si no, se interviene sobre el cálculo de la carga asociada a M4 y A.

La tabla A.3.2.II. recoge la población de cationes en cada hueco obtenida mediante el programa CORANF. Se ha incluido el cálculo del coeficiente de reparto Fe^{2+}-Mg entre los huecos M1 y M3 según la siguiente expresión:

$$X_{M1}^{Fe(2+)}\left[1-X_{M3}^{Fe(2+)}\right]/X_{M3}^{Fe(2+)}\left[1-X_{M1}^{Fe(2+)}\right]$$

siendo X la ocupación de Fe^{2+} en los huecos M1 y M3.

Parámetros de celdilla.

Los parámetros de celdilla de los cristales refinados están recogidos en la tabla A.3.2.III. En esta tabla también se incluyen los factores de acuerdo obtenidos en cada refinamiento..

Como expresión de la calidad de las medidas de intensidades se obtuvieron los valores de R_{sym} expresado como:

$$\sum_{hkl}\sum_{i=1}^{N}\left|I(hkl)_i-\bar{I}(hkl)\right|\Big/\sum_{hkl}\sum_{i=1}^{N}I(hkl)_i$$

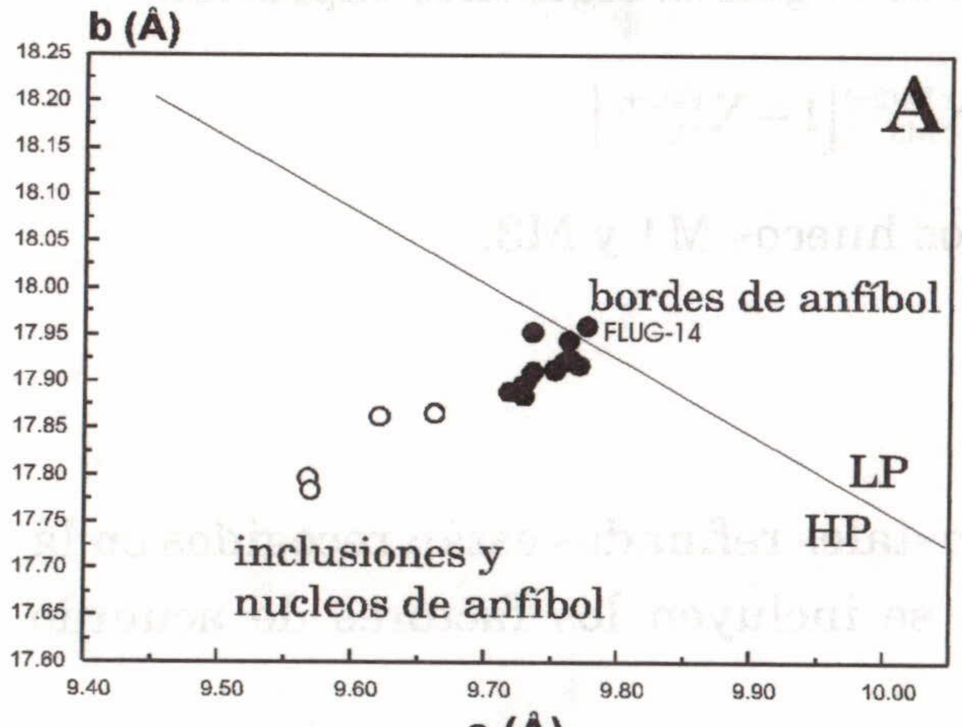
que mide el acuerdo entre las medidas de las reflexiones equivalentes por simetría, donde I(hkl)i es la i-ésima medida de la reflexión hkl e I(hkl) es el valor medio de las N reflexiones equivalentes.

Como medida de la calidad del refinamiento se emplearon los índices de discrepancia R_{obs} y R_{all} expresados como

$$\sum \| F_o | - | F_c \| / \sum F_o$$

donde Fo=Factor de estructura observado y Fc=Factor de estructura calculado. Los valores de R_{obs} (x100) obtenidos están en el rango de 1.2 a 2.0 salvo un cristal con Robs (x100) = 2.72 debido a una pobre calidad del dato Rsym (x100) = 3.6. Estos valores muestran la gran calidad tanto de los datos obtenidos como de los refinamientos llevados a cabo.

Se observa como a y b aumentan simultáneamente en los anfíboles petrográficamente más tardíos y los mismo ocurre con c salvo en el caso de FLUG-14 que presenta un valor inferior al resto de los cristales siendo incluso claramente menor que en los más glaucofaníticos (figuras 4.2.A. y 4.2.B.). Los valores de los parámetros son indicativos de un ambiente de cristalización en condiciones de alta presión de acuerdo con los resultados obtenidos en 700 anfíboles en el CSCC. La línea contínua en la figura 4.2.A. tomada de Rossi y Ungaretti (1989) representa la separación del campo de los anfíboles de alta presión de los de baja presión.



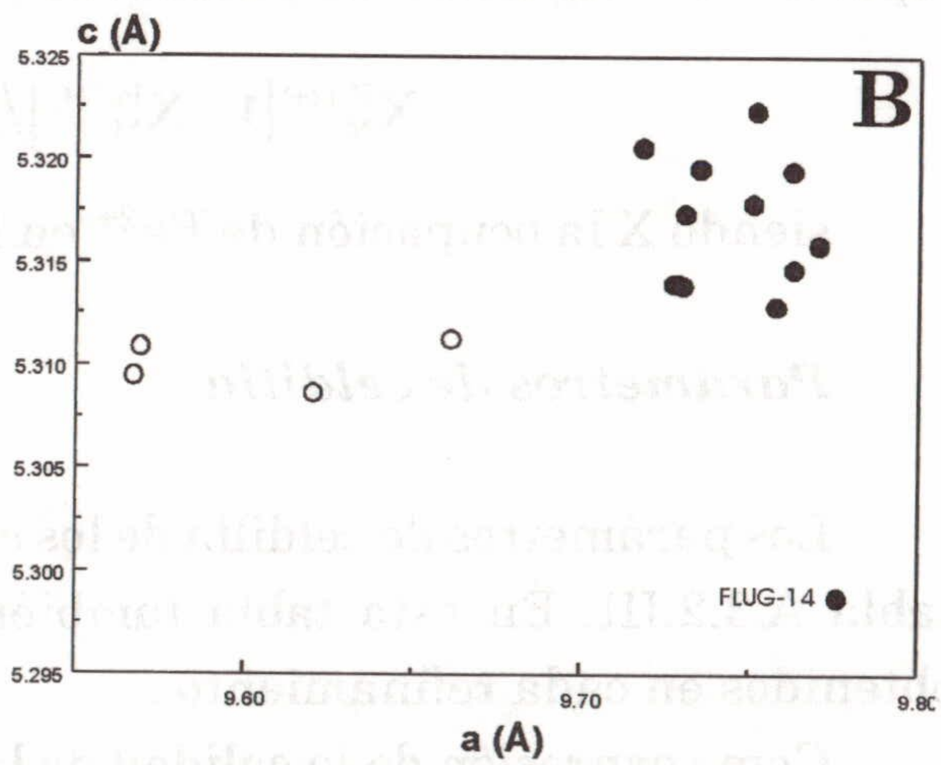
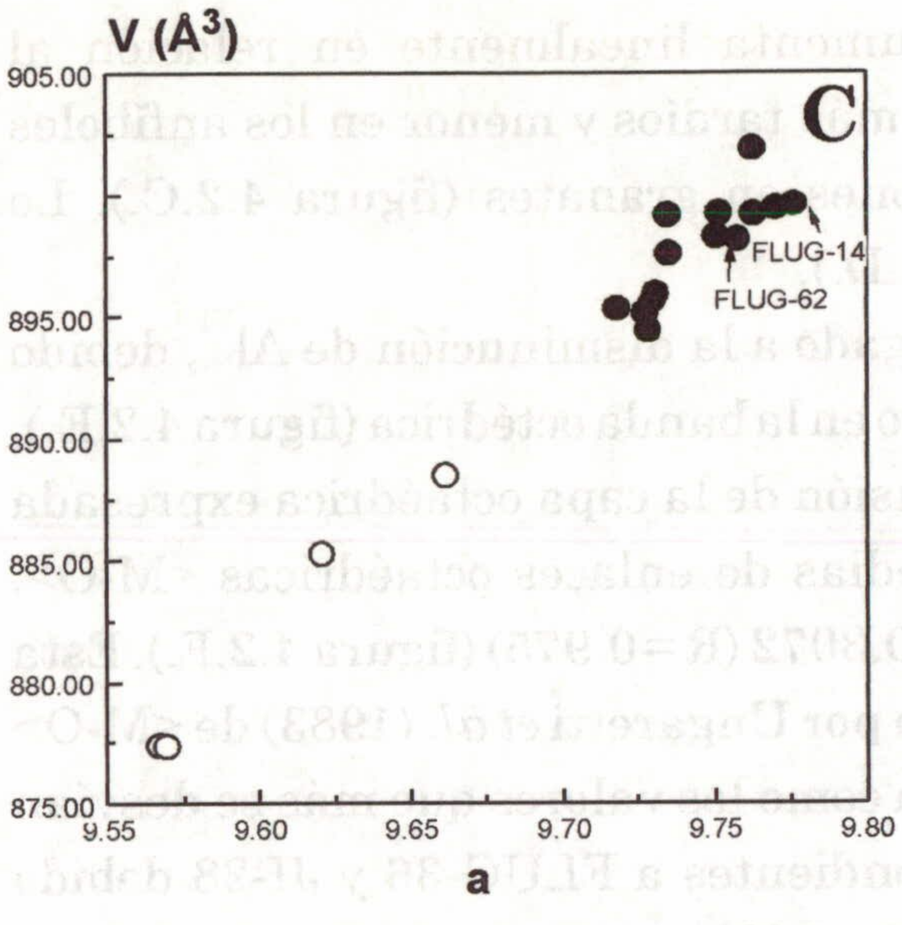


Figura 4.2.A. *(izquierda) Representación de los parámetros de la celdilla* ***a*** *y* ***b****. La línea contínua marca la división del campo de anfíboles de alta presión y baja presión de acuerdo con Rossi y Ungaretti (1989). Los circulos vacíos representan los anfíboles petrográficamente anteriores (inclusiones en granates y centros de grano) mientras que los círculos negros representan los anfíboles tardíos. Esta simbología se seguirá en todas las figuras del apartado. Los anfíboles tempranos caen claramente en el campo de alta presión mientras que los tardíos caen cerca o sobre la línea que divide ambos campos.*

Figura 4.2.B. *(derecha) Representación de los parámetros de la celdilla* ***a*** *y* ***c****. El cristal de la muestra FLUG-14 se aparta de la tendencia general del resto. Ambos parámetros aumentan simultáneamente con un claro incremento de c para los más tardíos.*



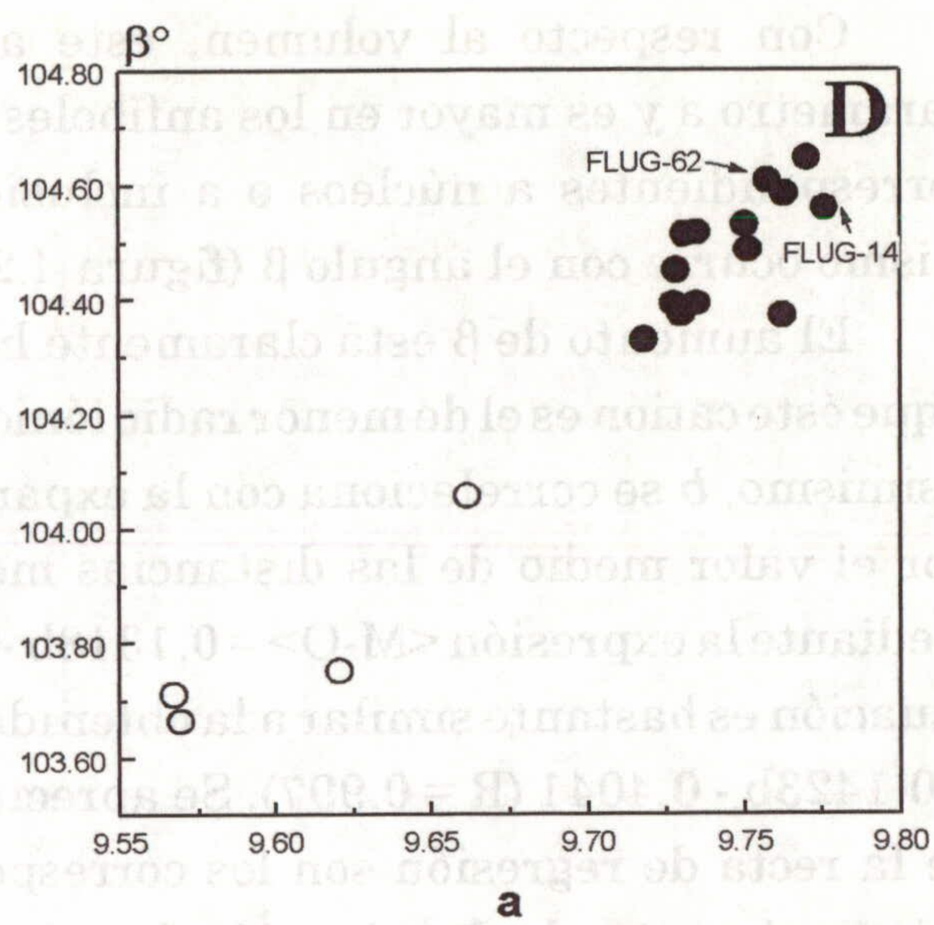
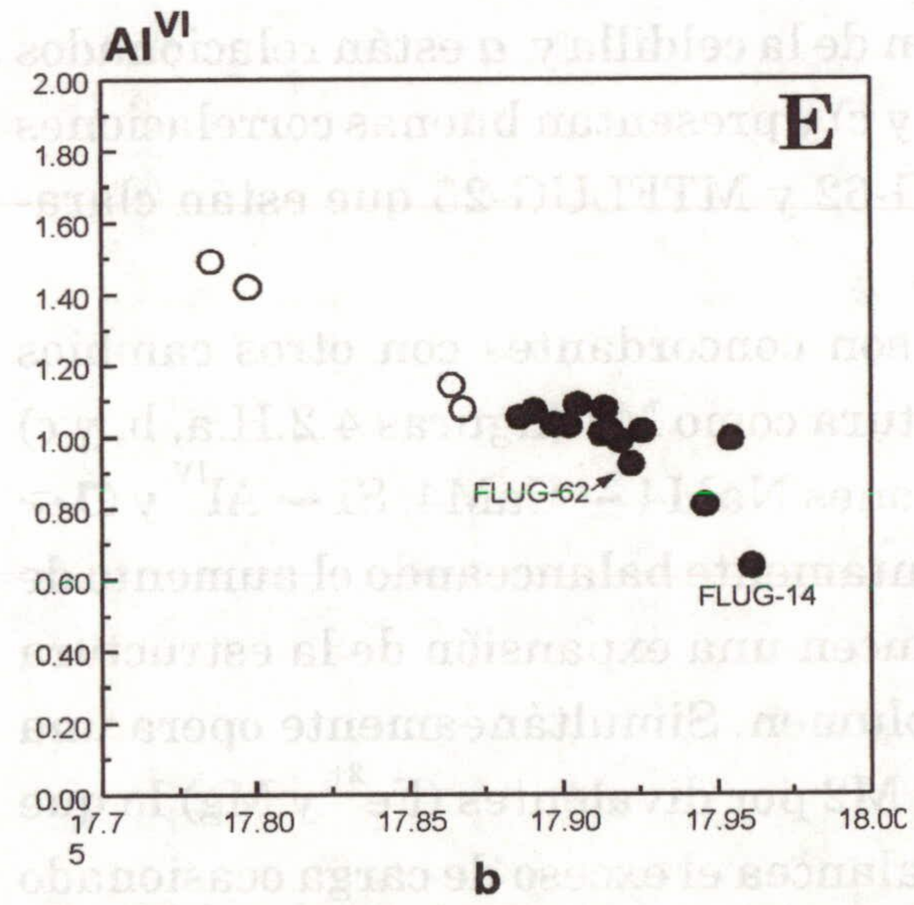


***Figura* 4.2.C.** *(izquierda) Representaciión de a v.s el volumen de la celdilla. Los anfíboles tardío muestran los volúmenes mayores. Los anfíboles de rocas pertenecientes al Grupo-1 (FLUG-14 y FLUG-62) presentan algunos de los mayores volúmenes de celdilla.*

***Figura* 4.2.D.** *(derecha) Representación de a v.s. el ángulo β de la celdilla. De nuevo los anfíboles tardíos presentan los valores más altos de β.*



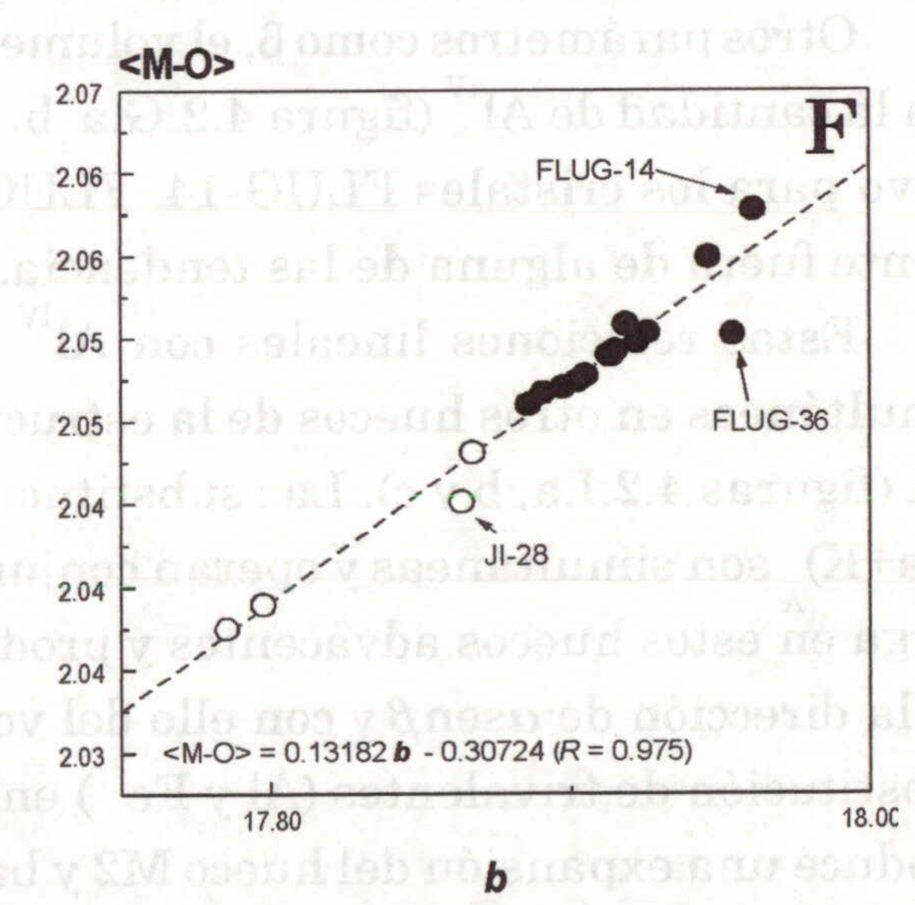


Figura* 4.2.E.** *(izquierda) Relación entre el parámetro de la celdilla* ***b *y el contenido en Al octaédrico en los anfíboles estudiados. Conforme aumenta* ***b*** *disminuye el Al octaédrico. Las muestras pertenecientes al Grupo-1 presentan los contenidos más bajos de* Al^{VI}.

***Figura* 4.2.F.** *(derecha) Representación de b v.s. la media de las distancias medias de enlace de los diferentes huecos octaédricos. La ecuación se refiere a la recta de correlación calculada con las muestras. Esta ecuación es bastante similar a la encontrado por Ungaretti et al. (1983)*

Con respecto al volumen, este aumenta linealmente en relación al parámetro a y es mayor en los anfíboles más tardíos y menor en los anfíboles correspondientes a núcleos o a inclusiones en granates (figura 4.2.C.). Lo mismo ocurre con el ángulo β (figura 4.2.D.).

El aumento de β está claramente ligado a la disminución de Al^{VI}, debido a que éste catión es el de menor radio iónico en la banda octédrica (figura 4.2.E.). Asimismo, ***b*** se correlaciona con la expansión de la capa octaédrica expresada por el valor medio de las distancias medias de enlaces octaédricas <M-O>, mediante la expresión <M-O> = 0.1318b -0.3072 (R = 0.975) (figura 4.2.F.). Esta ecuación es bastante similar a la obtenida por Ungaretti *et al.* (1983) de <M-O> = 0.1423b - 0.4041 (R = 0.997). Se aprecia como los valores que más se desvían de la recta de regresión son los correspondientes a FLUG-36 y JI-28 debido principalmente a la disminución de tamaño del hueco M2 y M1 respectivamente. JI-28 presenta la distancia media de enlace <M1-O> más pequeña en todo el grupo mientras que FLUG-36 presenta una distancia media de enlace <M2-O> que, sin ser la más pequeña, si es suficientemente baja con respecto a las otros cristales con parámetros similares (tabla A.3.2.IV.).

Otros parámetros como β, el volumen de la celdilla y ***a*** están relacionados con la cantidad de Al^{IV} (figura 4.2.G.a, b, y c) y presentan buenas correlaciones salvo para los cristales FLUG-14, FLUG-62 y MTFLUG-25 que están claramente fuera de alguna de las tendencia.

Estas relaciones lineales con Al^{IV} son concordantes con otros cambios simultáneos en otros huecos de la estructura como M4 (figuras 4.2.H.a, b, y c) o A (figuras 4.2.I.a, b y c). Las substituciones NaM4 ⇨ CaM4, Si ⇨ Al^{IV} y ❐ ⇨ $(Na+K)_A$ son simultáneas y operan conjuntamente balanceando el aumento de carga en estos huecos adyacentes y producen una expansión de la estructura en la dirección de $a\,sen\beta$ y con ello del volumen. Simultáneamente opera una substitución de trivalentes (Al y Fe^{3+}) en M2 por divalentes (Fe^{2+} y Mg) lo que produce una expansión del hueco M2 y balancea el exceso de carga ocasionado por la substitución ❐ ⇨ $(Na+K)_A$ a la que también acompaña. Sin embargo, no se observa una buena correlación entre la variación del Al^{VI} y a, V o b. La substitución de Al^{VI} por Fe^{3+}, en un principio y posteriormente por Fe^{2+} (cationes con radio iónico creciente) afecta al valor del parámetro b que se muestra más sensible a los cambios de la cantidad de Al^{VI} en M2.

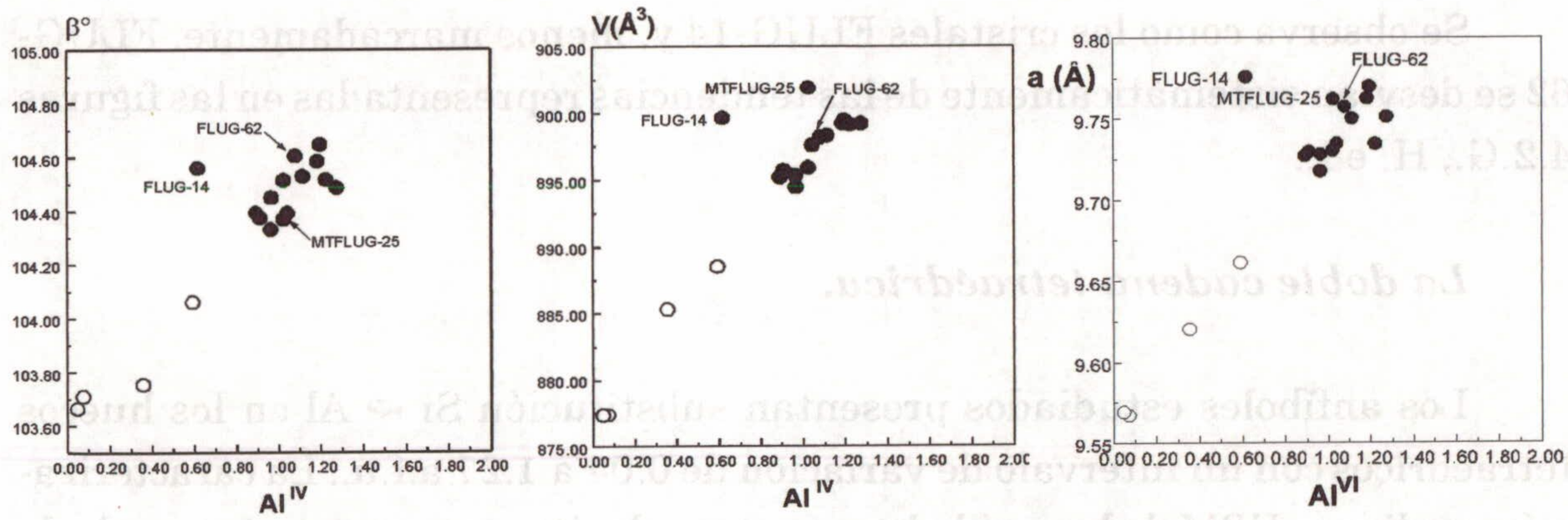


Figura 4.2.G.a *(izquierda), b (centro) y c (derecha). Relación entre diferentes parámetros de la celdilla y el contenido en Al tetraédrico. En general se observan buenas correlaciones salvo para los cristales de las muestras MTFLUG-25, FLUG-14 y FLUG-62.*

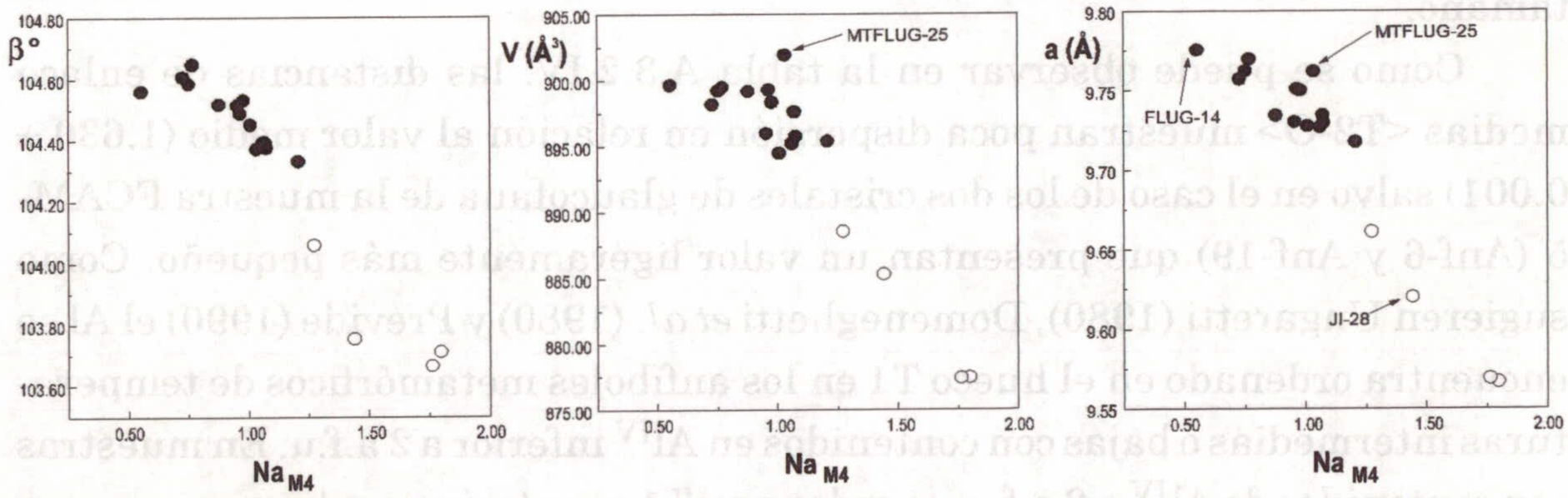


Figura 4.2.H.a *(izquierda), b (centro) y c (derecha). Los mismos parámetros de las figuras anteriores esta vez frente al sodio en M4. Se observan buenas correlaciones. MTFLUG-25 vuelve a desviarse de la tendencia cuando se considera el volumende la celdilla.*

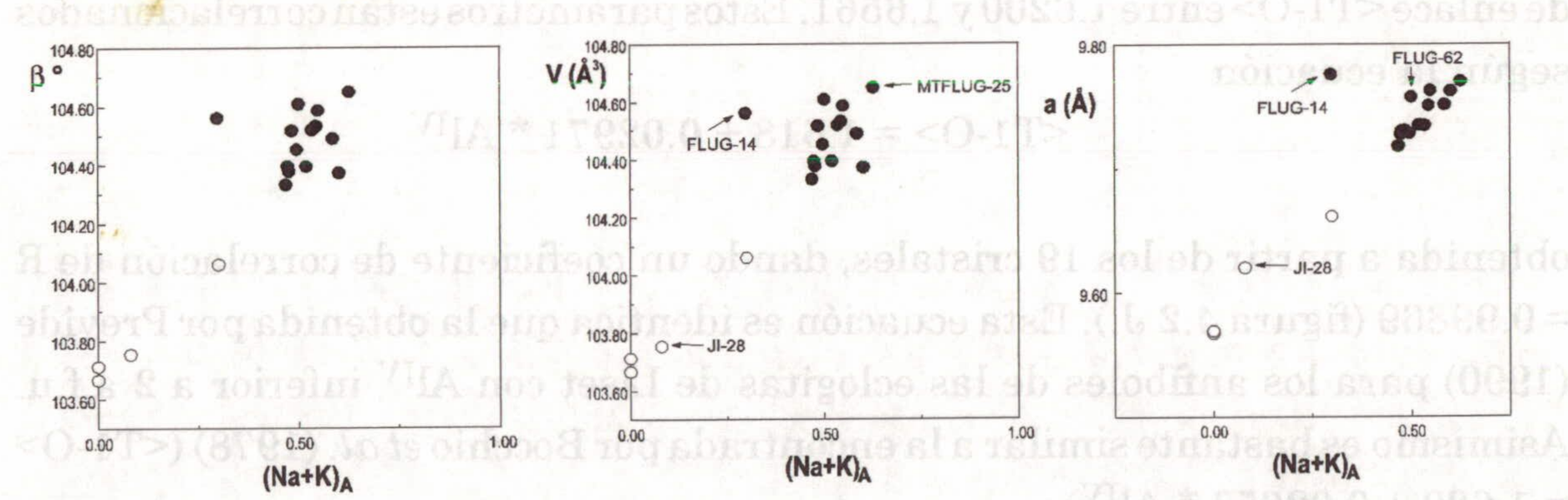


Figura 4.2.I.a *(izquierda), b (centro) y c (derecha). Los parámetros de la celdilla, antes representados, frente a la ocupación en el hueco A. El cristal FLUG-14 se desvía claramente de la tendencia, mientras que el resto presenta en general una buena relación lineal.*

Se observa como los cristales FLUG-14 y, menos marcadamente, FLUG-62 se desvían sistemáticamente de las tendencias representadas en las figuras 4.2.G., H. e I..

La doble cadena tetraédrica.

Los anfíboles estudiados presentan substitución Si ⇨ Al en los huecos tetraédricos con un intervalo de variación de 0.04 a 1.27 a.f.u.. La caracterización mediante EPM de los anfíboles en estas eclogitas muestra un intervalo de variación de Al^{IV} mayor alcanzando 2.3 a.f.u. pero no se han podido extraer cristales correspondientes a todo el rango valores de Al^{IV} debido a su pequeño tamaño.

Como se puede observar en la tabla A.3.2.IV. las distancias de enlace medias <T2-O> muestran poca dispersión en relación al valor medio (1.630 ± 0.001) salvo en el caso de los dos cristales de glaucofana de la muestra FCAM-5 (Anf-6 y Anf-19) que presentan un valor ligeramente más pequeño. Como sugieren Ungaretti (1980), Domeneghetti *et al.* (1980) y Previde (1990) el Al se encuentra ordenado en el hueco T1 en los anfíboles metamórficos de temperaturas intermedias o bajas con contenidos en Al^{IV} inferior a 2 a.f.u. En muestras con contenidos de $Al^{IV} > 2$ a.f.u. se ordena en T1 y posteriormente pasa a ocupar T2 conforme aumenta el grado de substitución tetraédrica (Previde, 1990). El Al^{IV} en las muestras estudiadas produce una variación de la distancia media de enlace <T1-O> entre 1.6200 y 1.6561. Estos parámetros están correlacionados según la ecuación

$$<T1\text{-}O> = 1.618 + 0.02971 * Al^{IV}$$

obtenida a partir de los 19 cristales, dando un coeficiente de correlación de R = 0.99869 (figura 4.2.J.). Esta ecuación es idéntica que la obtenida por Previde (1990) para los anfíboles de las eclogitas de Liset con Al^{IV} inferior a 2 a.f.u. Asimismo es bastante similar a la encontrada por Bocchio *et al.* (1978) ($<T1\text{-}O> = 1.620 + 0.02653 * Al^{IV}$).

Los valores pequeños de <T1-O> y de <T2-O> en los cristales Anf-6, Anf-11 y Anf-19 (1.620 Å en Anf-6 y Anf-19), así como sus valores de TAV-T1 realmente bajos han de estar relacionados, además de con la cantidad de Al^{IV}

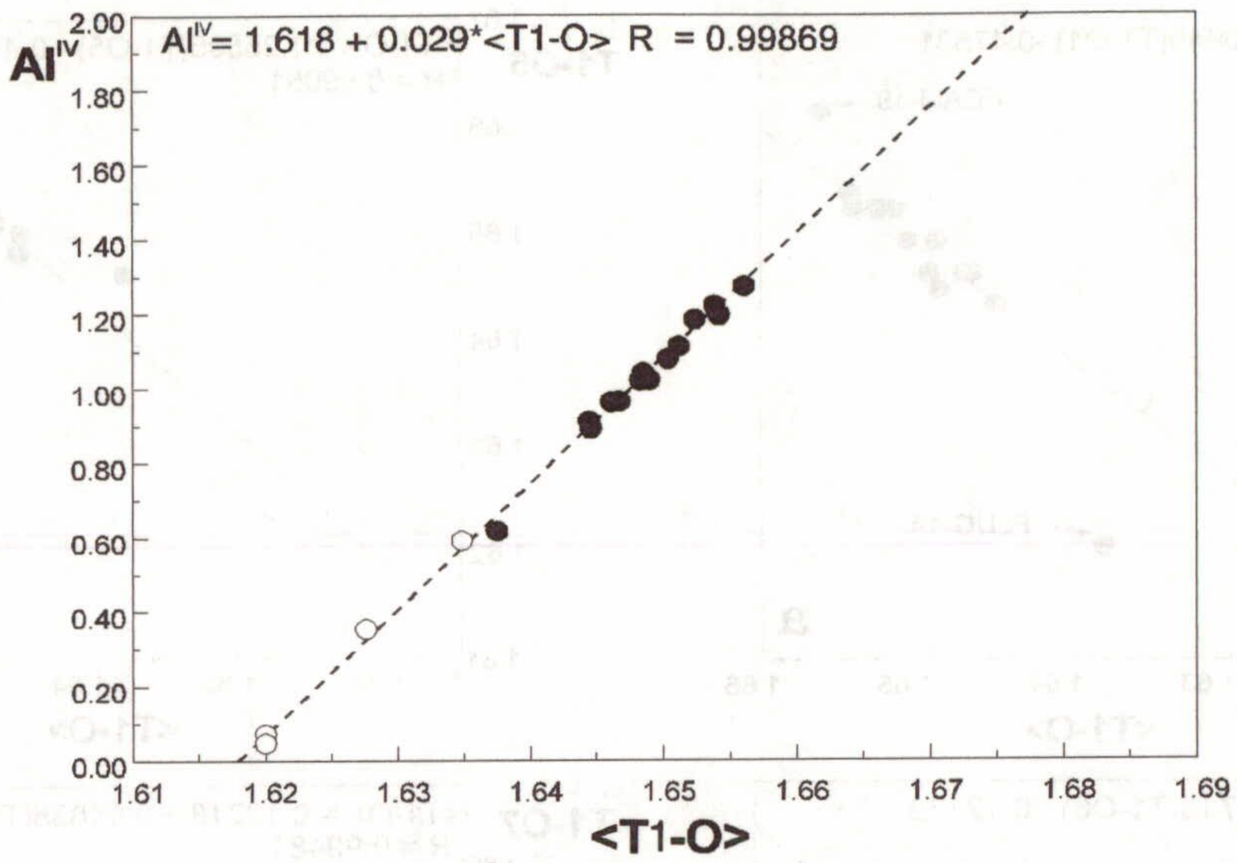


Figura 4.2.J. *Relación entre la distancia media de enlace del hueco tetraédrico T1 y el contenido en Al^{IV}. La línea discontínua representa la recta de regresión calculada con un ajuste muy bueno (R=0.998).*

presente, con otros requerimientos estructurales. Estos cristales presentan las celdilla con menor volumen de toda la serie de cristales analizados. Los valores de TAV-T1 bajos indican que se trata de huecos T1 regulares a pesar de la limitada substitución de Al^{IV} (Anf-11 presenta un TAV-T1 de 0.3657 y un <T1-O> 1.6260 Å). No obstante T2 sigue presentandose deformado (ver valores de TAV-T2 en la tabla A.3.2.IV.).

Considerando las distancias de enlace individuales para el hueco T1 se puede observar en las figuras 4.2.K.a, b, c y d buenas correlaciones entre éstas y las distancia media de enlace. Las desviaciones más importantes corresponden a Anf-14 (FLUG-14) y Anf-11 (JI-28) para la distancia T1-O1. La buena correlación entre las distancias individuales y la media está relacionada con el reemplazamiento progresivo de Si por Al en este hueco. T1-O7 refleja la mejor correlación dado que los cambios en la ocupación de T1 afectan directamente a O7 que, a parte de por los dos T1 relacionados por simetría entre los que hace de puente, también está coordinado con los cationes presentes en A. La ocupación en el hueco A aumenta conforme lo hace la sustitución de Al^{IV} (vector Ed).

Por el contrario no existen relaciones lineales entre las distancias individuales y la distancia de enlace media en el hueco T2. En este hueco como se ha indicado no hay substitución de Si por Al y las variaciones de las distancias individuales se deben a la deformación del tetraedro T2 para acoplar la doble

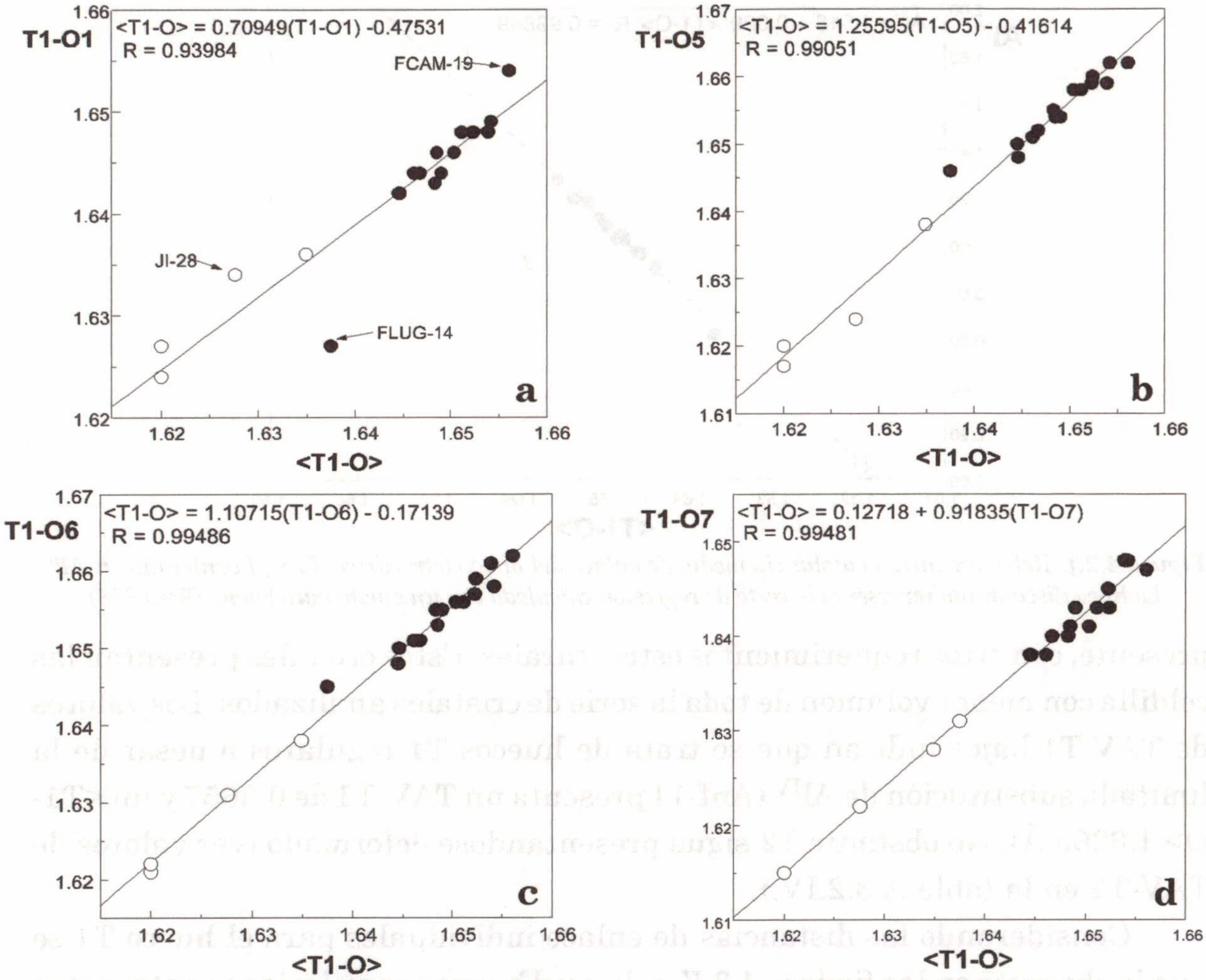


***Figura 4.2.K.a**, b, c y d. Relación entre <T1-O> y las distancias de enlaces individuales en el huecos T1. Se han representado las rectas de correlación calculadas con los datos. La mayor desviación la presenta FLUG-14 para la distancia de enlace T1-O1.*

cadena tetraédrica con la banda octaédrica así como a la sustitución en los huecos adyacentes T1, M2 y M4 (figuras 4.2.L y 4.2.M.a y b). En la figura 4.2.L. se han dibujado los límites de variación de <T2-O> asociada a la sustitución en los huecos adyacentes T1 (Previde, 1990). Estos límites han sido deducidos en otros anfíboles refinados previamente en el CSCC de Pavía.

Conforme el hueco T2 se deforma, T2-O5 y T2-O6 aumentan de longitud a costa de T2-O2 y T2-O4 siendo T2-O4 la menor distancia de enlace (1.593-1.602 Å). La contracción de T2-O4 está relacionada con la sustitución en los huecos adyacentes. O4 se caracteriza por un defecto de la carga positiva aportada por parte de los huecos que comparte junto con T2, es decir, M2 y M4.

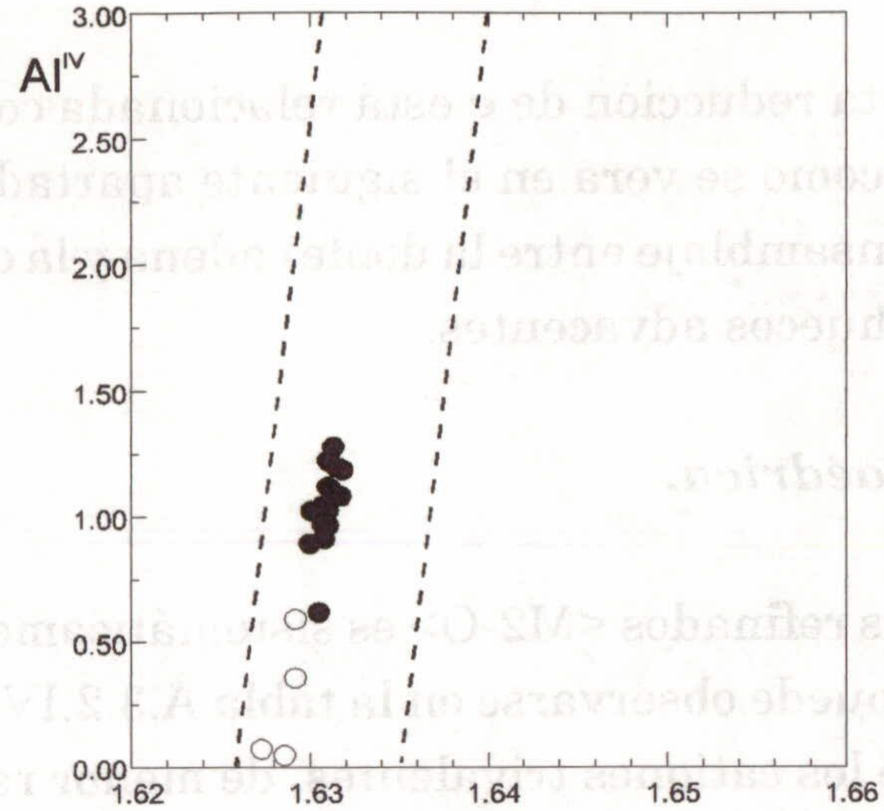


Figura 4.2.L *Relación entre la distancia media de enlace <T2-O> y el contenido en Al^{IV} tetraédrico. Las líneas representan lós límites de variación cuando el Al^{IV} se ordena únicamente en T1 (tomados de Previde, 1990)*

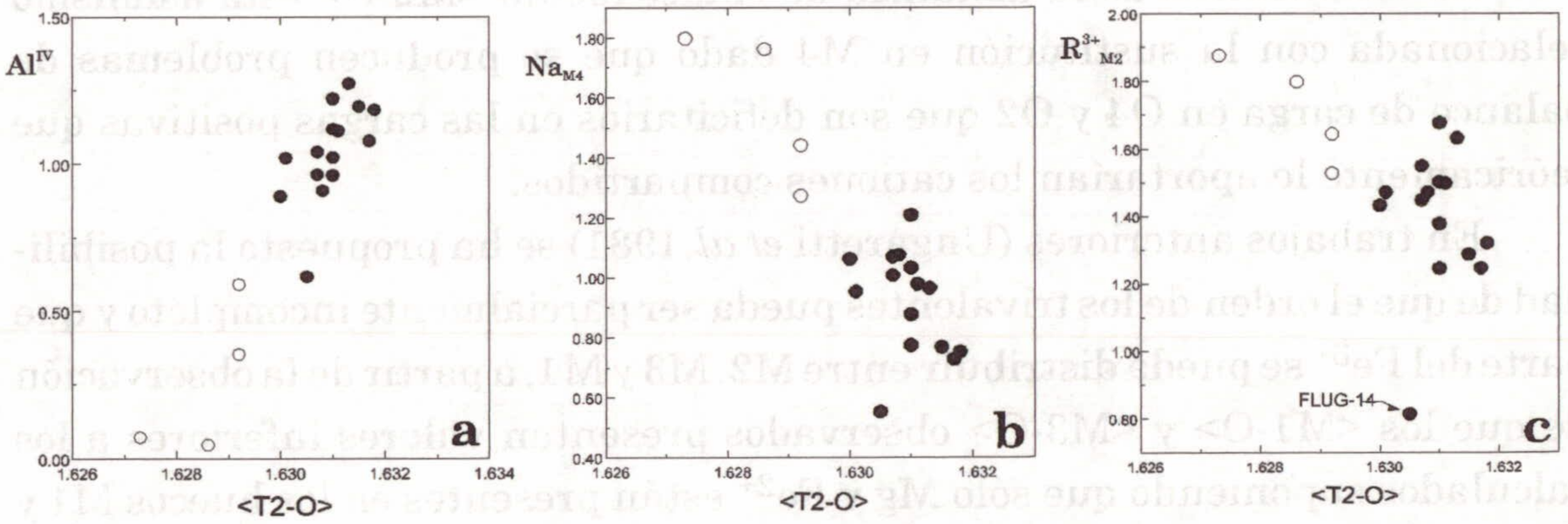


Figura 4.2.M.a b y c *Relación entre <T2-O> y diferentes ocupaciones catiónicas en otros huecos adyacentes de la estructura. Sólo FLUG-14 se desvía de la tendencia general.*

Considerando poliedros regulares, en el caso más favorable, aquel en el que M4 está ocupado por un divalente y M2 por trivalentes, la carga aportada es de 1(T2) + 0.25(M4) + 0.5(M2) = 1.75. Para compensar este defecto el tetraedro se deforma mostrando una fuerte contracción de T2-O4 de modo que se alcance el balance de carga (Previde, 1990).

No hay una relación directa entre el parámetro de repetición del motivo de la cadena, *c*, y la deformación de T2. No obstante, la muestra que presenta un valor de *c* especialmente pequeño (Anf-14, 5.2938 Å) presenta la mayor deformación de ambos tetraedros T1 y T2 expresada por medio de sus corres-

pondientes TAV. Esta reducción de **c** está relacionada con la ocupación de los huecos octaédricos, como se verá en el siguiente apartado. T2 se deforma por requerimientos de ensamblaje entre la doble cadena y la capa octaédrica, y por la ocupación en los huecos adyacentes.

La banda octaédrica.

En los anfíboles refinados <M2-O> es sistemáticamente menor que <M3-O> y <M1-O> como puede observarse en la tabla A.3.2.IV. Este hecho muestra un ordenamiento de los cationes trivalentes, de menor radio, en el hueco M2. Generalmente sólo existe un desorden de los trivalentes entre los tres huecos octaédricos en anfíboles cristalizados a muy alta temperatura o en aquellos que han sufrido procesos de deshidrogenación (Hawthorne, 1983).

La disminución de la distancia de enlace media <M2-O> está asimismo relacionada con la sustitución en M4 dado que se producen problemas de balance de carga en O4 y O2 que son deficitarios en las cargas positivas que teóricamente le aportarían los cationes compartidos.

En trabajos anteriores (Ungaretti *et al*,1981) se ha propuesto la posibilidad de que el orden de los trivalentes pueda ser parcialmente incompleto y que parte del Fe^{3+} se pueda distribuir entre M2, M3 y M1, a partir de la observación de que los <M1-O> y <M3-O> observados presentan valores inferiores a los calculados suponiendo que sólo Mg y Fe^{2+} están presentes en los huecos M1 y M3.

Normalmente en estos cristales no se ha considerado la entrada de Fe^{3+} en M3 ni M1 dado que los valores <M-O> calculados siempre fueron inferiores a los observados (tabla A.3.2.V). En el caso de JI-28 había una diferencia negativa de poca entidad en M1 y M2 y no se consideró un recálculo.

Sin embargo, en el caso de FLUG-14 se observó un poliedro M3 más pequeño que el calculado partiendo de la base de una ocupación de únicamente Fe^{2+} y Mg en este hueco. Esto sugiere que algo de Fe^{3+} está presente en el mismo. Tal y como proponen otros autores (Ungaretti *et al.*, 1983), en cristales con componente edenítico importante (alto contenido en Al^{IV} y cationes A y bajo contenido en cationes trivalentes octaédricos) el Fe^{3+} tiende a desordenarse sin

que ello signifique un aumento de la temperatura. El hecho de que el análisis de microsonda sugiere, desde el punto de vista de un balance de cargas, una cantidad de Fe^{3+} mayor a la que resulta del análisis estructural (0.37 a.f.u EMP frente a 0.11 a.f.u. SRef, ver tabla A.3.4.II.a) permite establecer que parte del Fe^{2+} presente en M3 ha de ser considerado como Fe^{3+}. Si se asumen 0.015 átomos de Fe^{3+} en cada hueco M3 de este cristal, se obtiene un acuerdo mejor entre la distancia de enlace calculada y la observada.

Ungaretti *et al.* (1983) mostraron la dependencia del coeficiente de distribución intracristalino de Fe entre M1 y M3 (K_D) respecto a la cantidad de divalentes en M2 en anfíboles sodocálcicos. De este modo, los anfiboles que hubieran cristalizado bajo las mismas condiciones de temperatura pero que tuviesen diferente composición cristalquímica, podrían presentar diferentes K_D. Así, sólo cuando M2 esté únicamente ocupado por trivalentes, la distribución de Fe^{2+} y Mg entre M1 y M3 será ideal e independiente de la composición

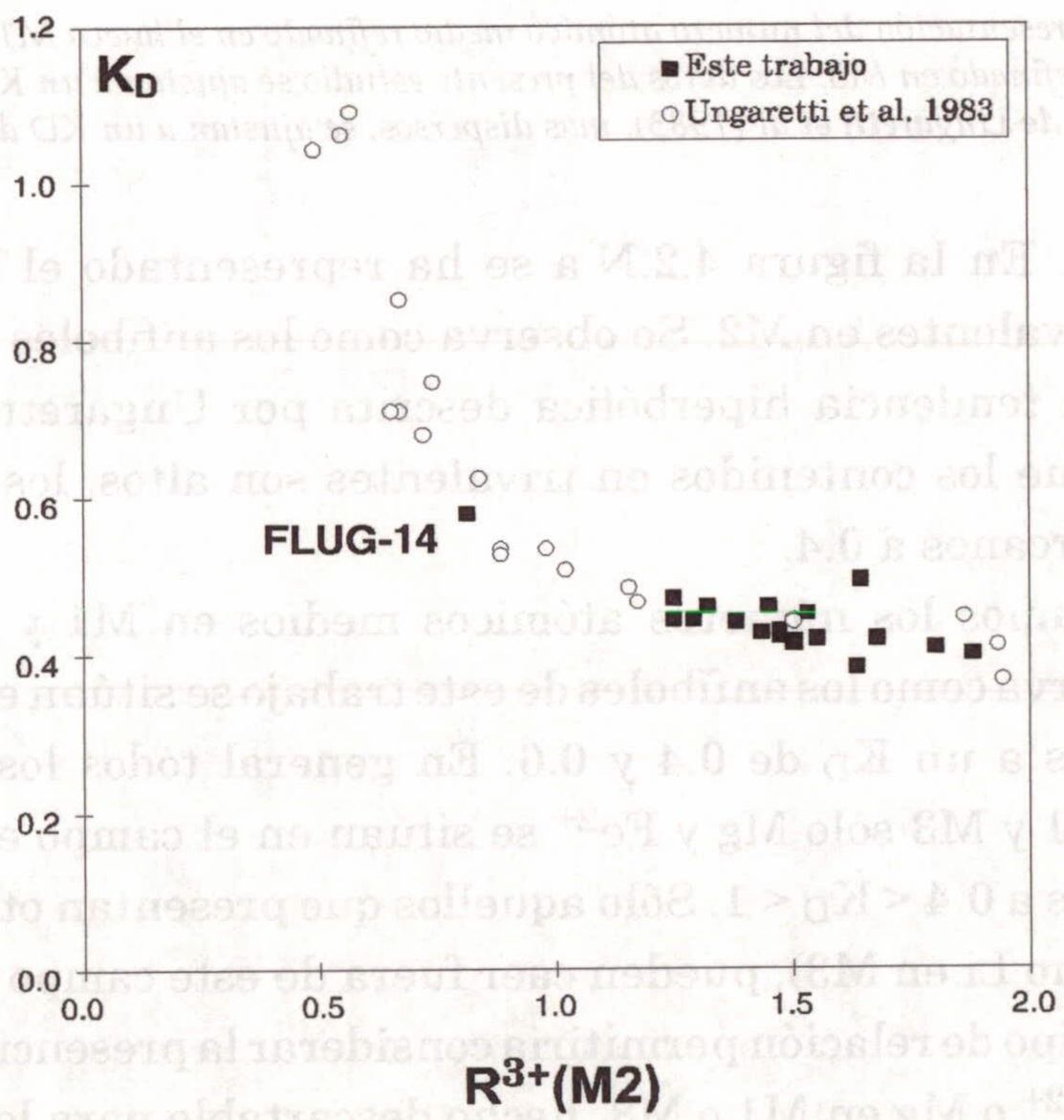


Figura 4.2.N.a. *Representación de la cantidad de trivalentes en M2 frente al coeficiente de reparto (KD) de Fe2+ y Mg en los huecos octaédricos M1 y M3. Se han representado los datos del trabajo de Ungaretti et al (1983) para comparar con los del presente estudio. Se observa como siguen la misma tendencia.*

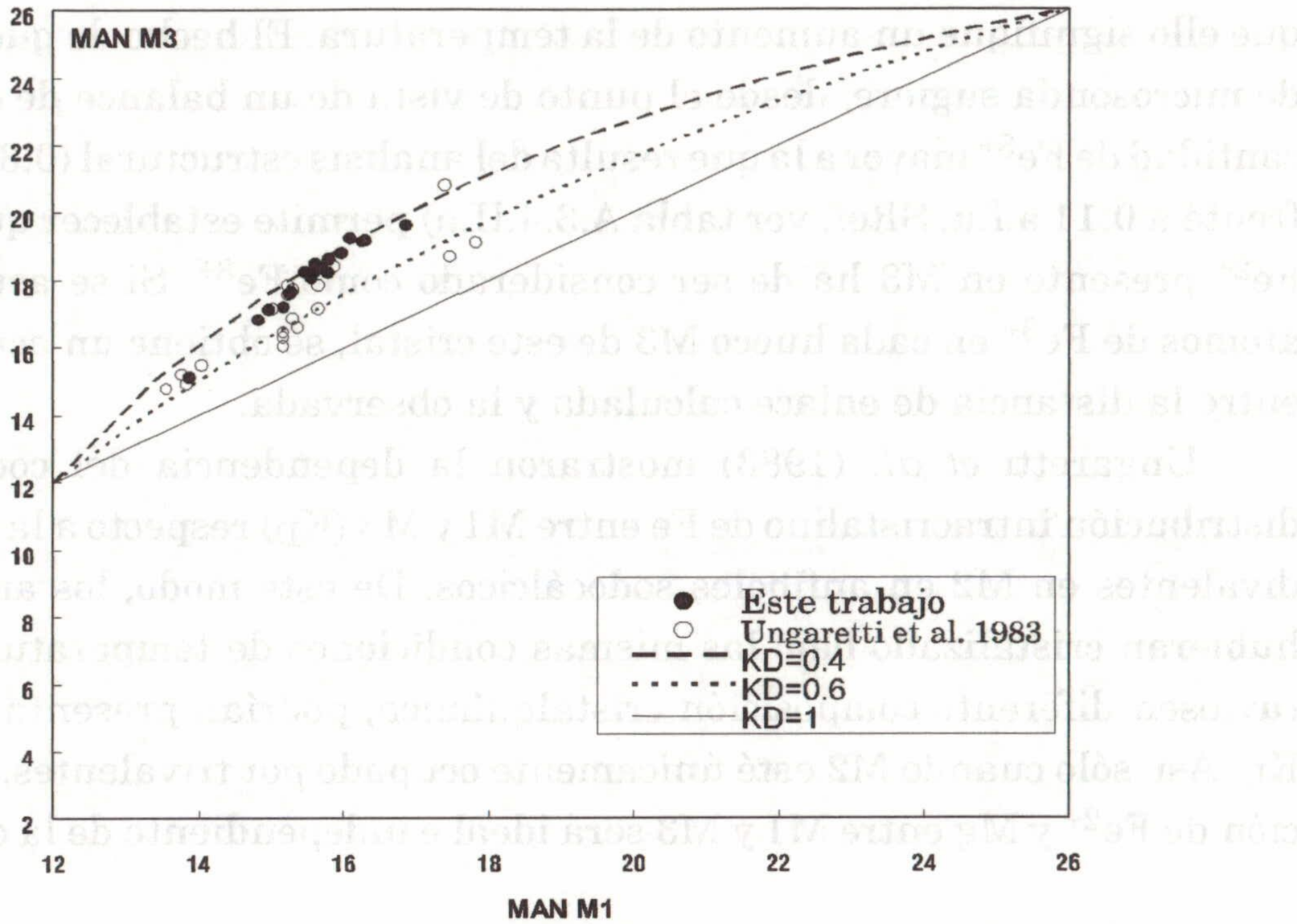


Figura 4.2.N.b. *Representación del número atómico medio refinado en el hueco M1 (MAN M1) frente al correspondiente refinado en M3. Los datos del presente estudio se ajustan a un KD de 0.4, mientras que los de Ungaretti et al (1983), más dispersos, se ajustan a un KD de 0.6.*

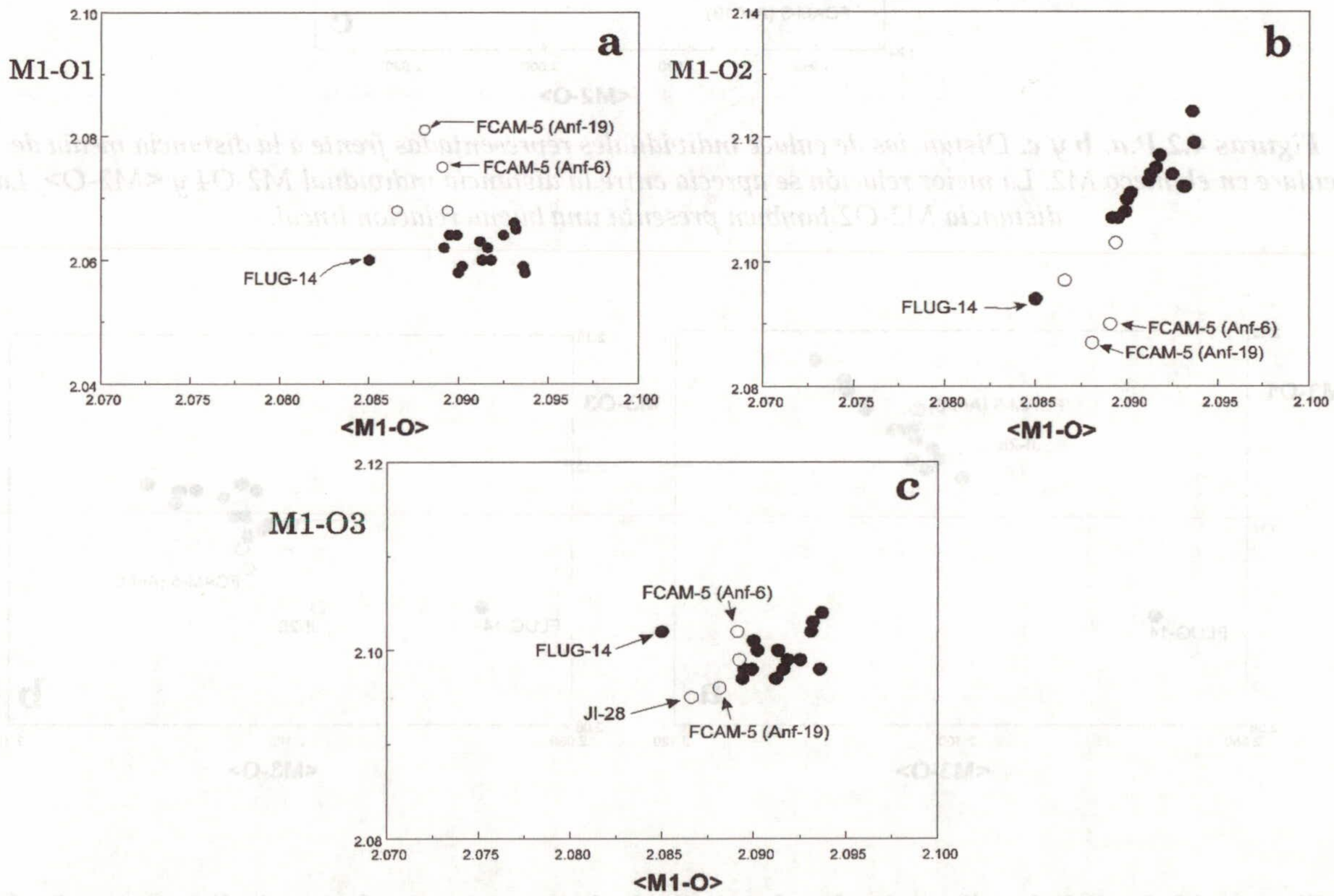
de otros huecos. En la figura 4.2.N.a se ha representado el K_D frente a la ocupación de trivalentes en M2. Se observa como los anfíboles de este trabajo se adaptan a la tendencia hiperbólica descrita por Ungaretti *et al.* (1983), aunque, dado que los contenidos en trivalentes son altos, los valores de K_D tienden a ser cercanos a 0.4.

Si comparamos los números atómicos medios en M1 y en M3 (figura 4.2.N.b.) se observa como los anfíboles de este trabajo se sitúan entre las curvas correspondientes a un K_D de 0.4 y 0.6. En general todos los anfíboles que presentan en M1 y M3 sólo Mg y Fe^{2+} se sitúan en el campo entre las líneas correspondientes a $0.4 < K_D < 1$. Sólo aquellos que presentan otros cationes en esos huecos (como Li en M3), pueden caer fuera de este campo (Hawthorne *et al.*, 1993). Este tipo de relación permitiría considerar la presencia de elementos diferentes de Fe^{2+} o Mg en M1 o M3, hecho descartable para los anfíboles del presente estudio (figura 4.2.N.b).

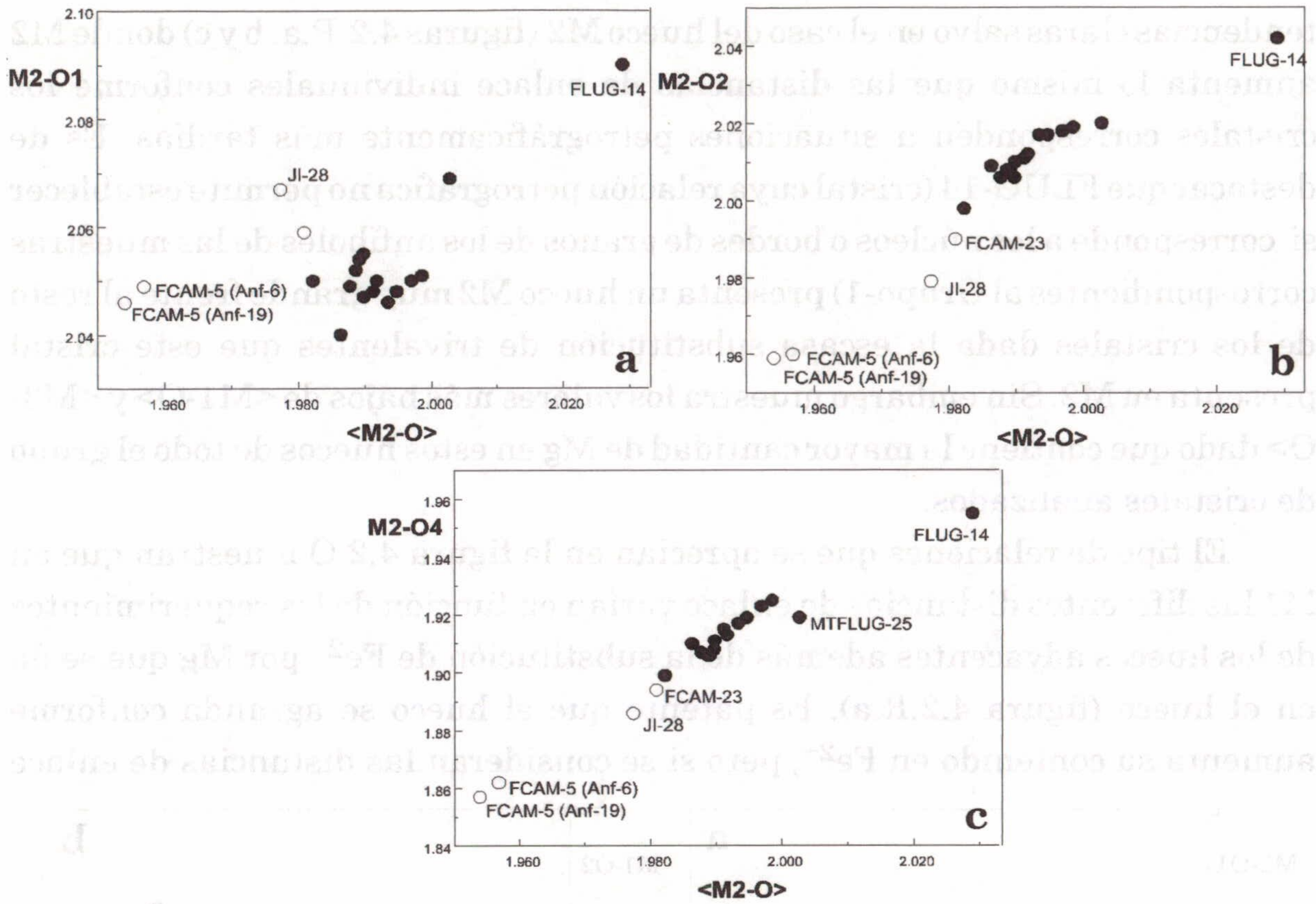
Considerando las distancias de enlace individuales frente a las distancias medias de enlace en cada hueco (figuras 4.2.O., 4.2.P y 4.2.Q) no se aprecian

tendencias claras salvo en el caso del hueco M2 (figuras 4.2.P.a, b y c) donde M2 aumenta lo mismo que las distancias de enlace individuales conforme los cristales corresponden a situaciones petrográficamente más tardías. Es de destacar que FLUG-14 (cristal cuya relación petrográfica no permite establecer si corresponde a los núcleos o bordes de granos de los anfíboles de las muestras correspondientes al Grupo-1) presenta un hueco M2 muy grande frente al resto de los cristales dada la escasa substitución de trivalentes que este cristal presenta en M2. Sin embargo muestra los valores más bajos de <M1-O> y <M3-O> dado que contiene la mayor cantidad de Mg en estos huecos de todo el grupo de cristales analizados.

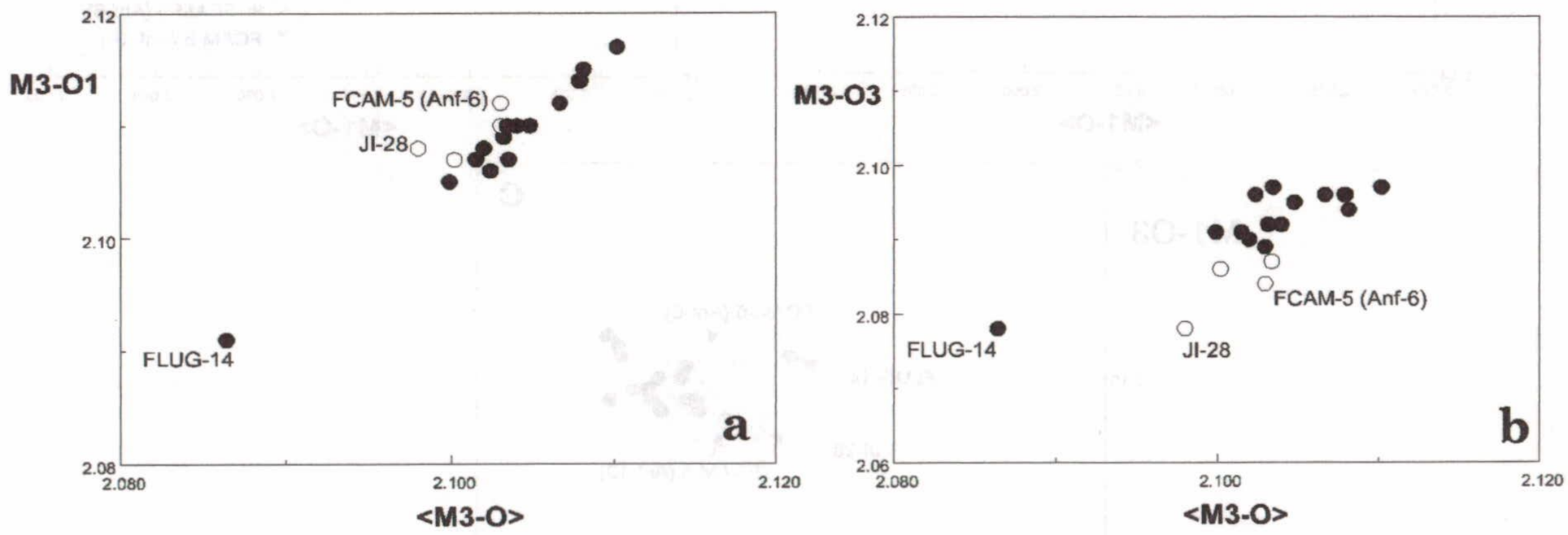
El tipo de relaciones que se aprecian en la figura 4.2.O muestran que en M1 las diferentes distancias de enlace varían en función de los requerimientos de los huecos adyacentes además de la substitución de Fe^{2+} por Mg que se da en el hueco (figura 4.2.R.a). Es patente que el hueco se agranda conforme aumenta su contenido en Fe^{2+}, pero si se consideran las distancias de enlace



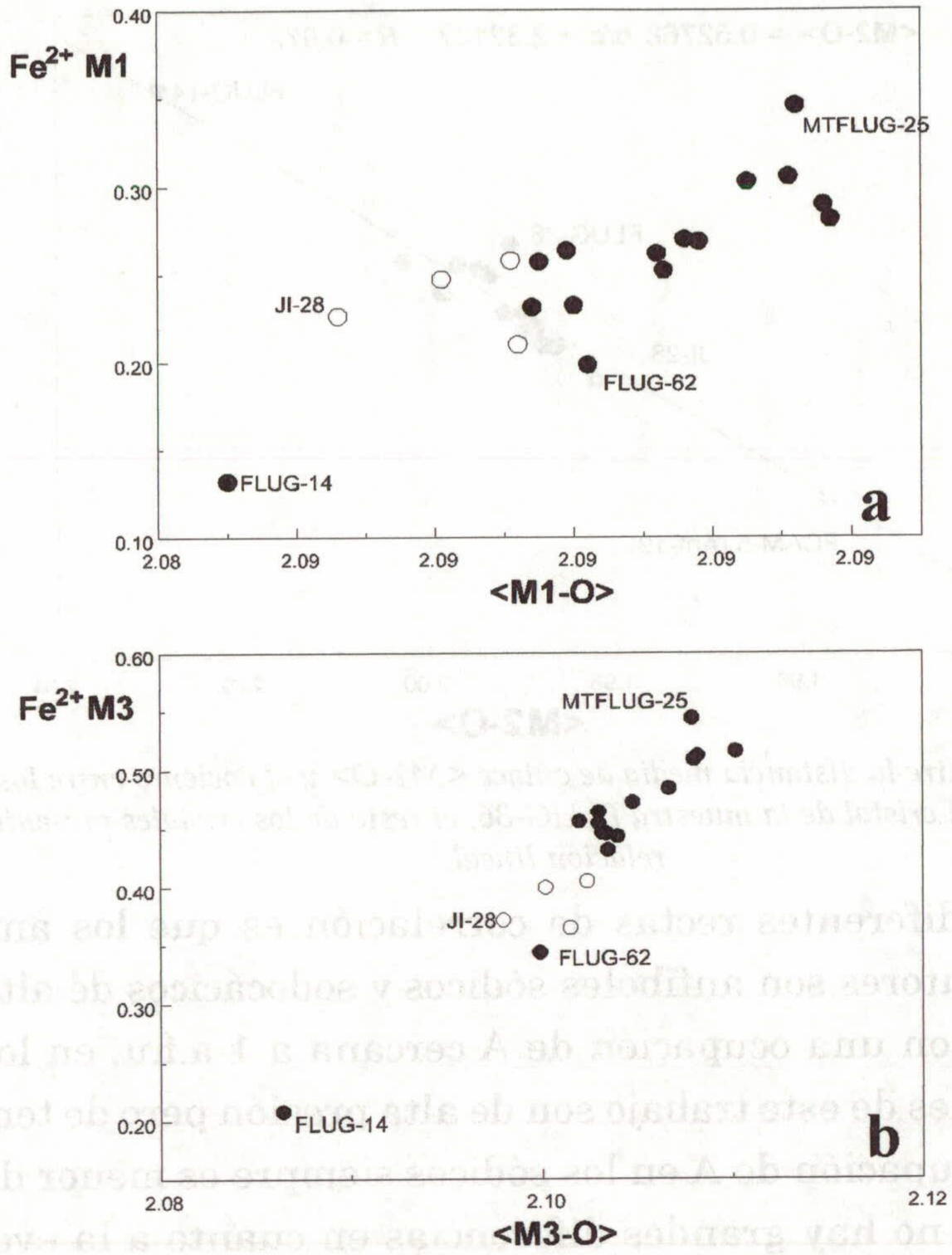
Figuras 4.2.O.a, b y c *Distancias de enlace individuales representadas frente a la distancia media de enlace en el hueco M1. La mejor relación se aprecia para la distancia individual M1-O2.*



Figuras 4.2.P.a, b y c. *Distancias de enlace individuales representadas frente a la distancia media de enlace en el hueco M2. La mejor relación se aprecia entre la distancia individual M2-O4 y <M2-O>. La distancia M2-O2 tambien presenta una buena relación lineal.*



Figuras 4.2.Q.a y b. *Las distancias de enlace individuales representadas frente a la distancia media de enlace en el hueco M3. La mejor relación se aprecia para la distancia individual M3-O1. FLUG-14 presenta el poliedro M3 más comprimido.*



Figuras 4.2.R.a y b. *Relación entre la distancia media de enlace en M1 (<M1-O>)(a) y M3 (<M3-O>) (b) frente al contenido en* Fe^{2+} *en estos huecos. La relación es mucho más clara en el caso del hueco M3.*

individuales estas pueden aumentar (M1-O2) o, de un modo menos claro, disminuir (M1-O1 y M1-O3). En el caso de M3 las distancias individulaes aumentan al tiempo que se agranda el hueco (figuras 4.2.Q.a. y b.) de modo que el aumento de tamaño del hueco está relacionado con la ocupación de Fe^{2+} (figura 4.2.R.b.).

Se ha observado una buena correlación entre <M2-O> y el cociente entre ***b*** y ***c*** tal y como indican Ungaretti *et al.* (1981), aunque la relación que encuentran estos autores no coincide con la que presentan los cristales de este estudio (ver recta de correlación en la figura 4.2.S.). Según Ungaretti *et al.* (1981) ambos parámetros, ***b*** y ***c***, reflejan los cambios de composición globales del anfíbol, y por ello ejercen un fuerte control sobre el hueco M2. El motivo por

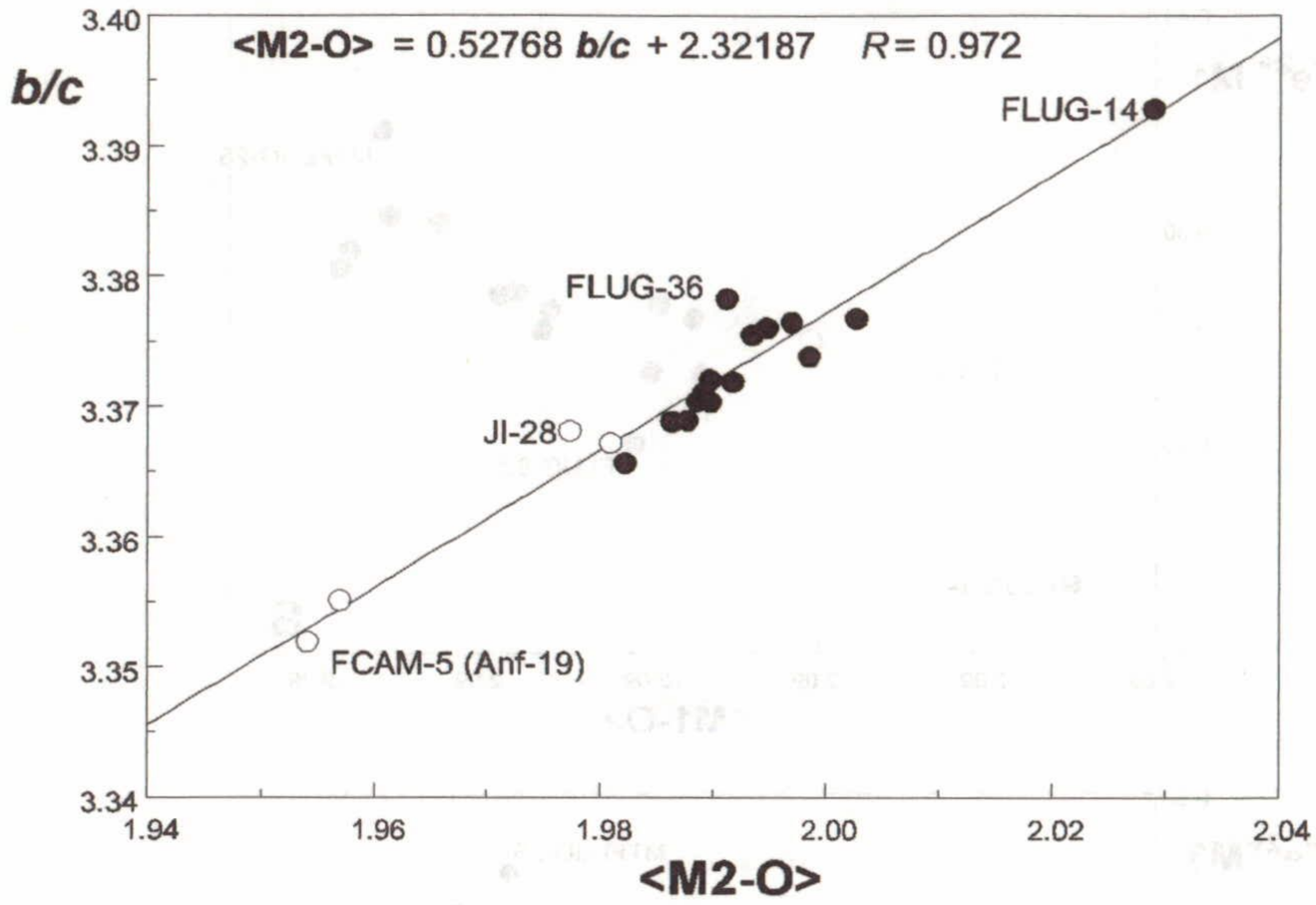


Figura 4.2.S. *Relación entre la distancia media de enlace <M2-O> y el cociente entre los parámetros de la celdilla b y c. Salvo el cristal de la muestra FLUG-36, el resto de los cristales presentan una buena relación lineal.*

el que presentan diferentes rectas de correlación es que los anfíboles que estudiaron estos autores son anfíboles sódicos y sodocácicos de alta presión y alta temperatura con una ocupación de A cercana a 1 a.f.u. en los anfíboles sódicos. Los anfíboles de este trabajo son de alta presión pero de temperaturas intermedias y la ocupación de A en los sódicos siempre es menor de 0.5 a.f.u.. Asimismo, aunque no hay grandes diferencias en cuanto a la evolución que presentan, la composición en M2 es diferente y por ello su relación con ***b/c*** también lo es. Resulta interesante destacar que en este gráfico, FLUG-14 presenta una posición similar a la de las magnesio-alumino-taramitas tardías de Ungaretti *et al.* (1981).

El hueco M4

En algunos cristales el mapa de diferencia de Fourier mostró densidades electrónicas residuales que acompañaban a la posición M4. En estos cristales se refinó una posición adicional (M4'), considerándola ocupada sólo por Fe^{2+}, y con el criterio de ocupación plena para M4+M4'. Esta posición M4' es la que ocupa el Fe^{2+} en la cummintonita y en la grunerita. No se considero Mg en la misma dado que las distancias de enlace de M4 y M4' son menos aptas para el Mg que para el Fe, de mayor radio iónico (Ungaretti *et al.*, 1981).

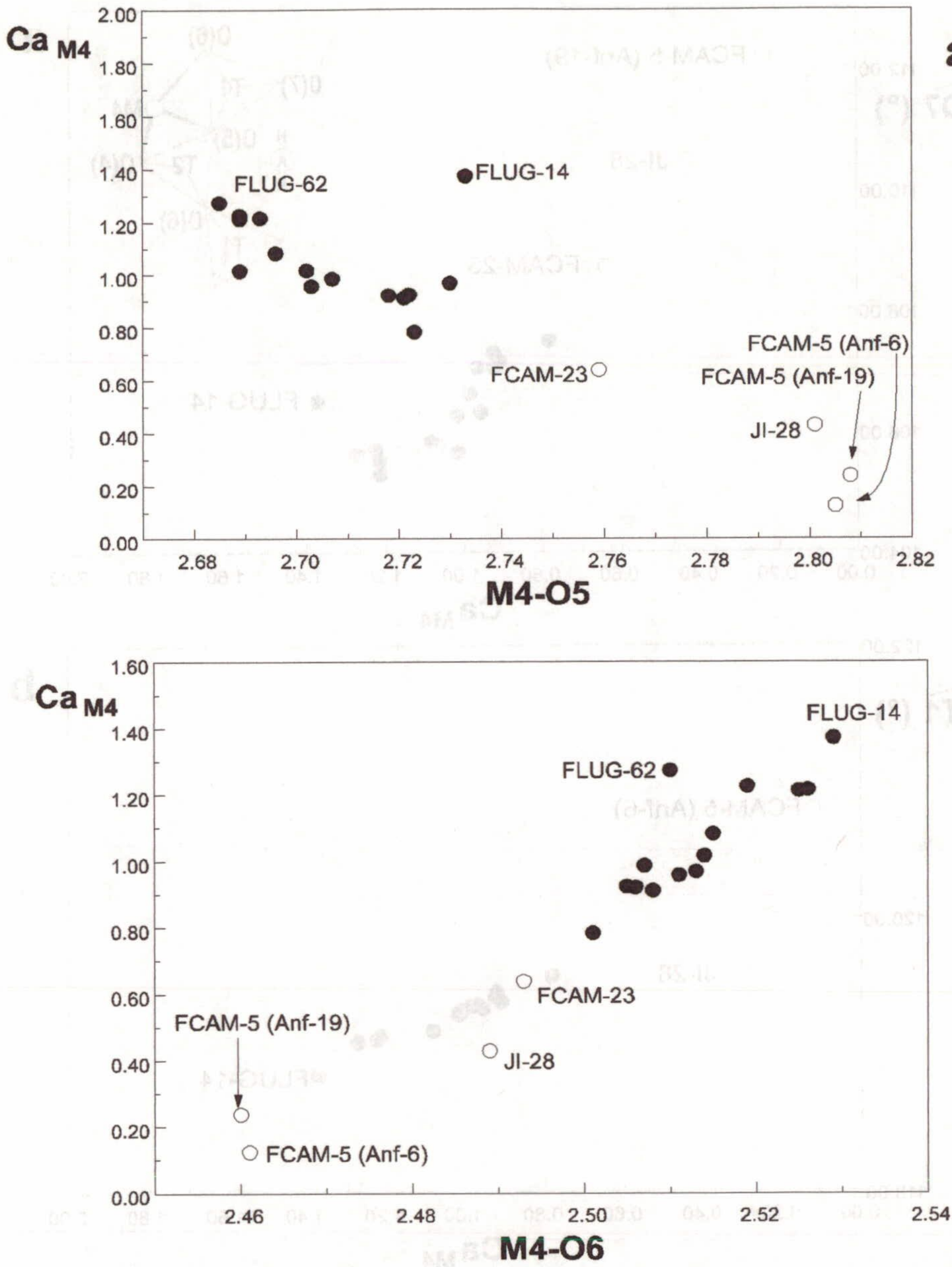


Figura 4.2.T.a. y b. *Relación entre la ocupación de Ca en M4 y las distancias de enlace M4-O5 (a) y M4-O6 (b). Presentan buenas relaciones lineales. Sólo el cristal de la muestra FLUG-14 está fuera de la tendencia general cuando se considera la distancia individual M4-O5.*

La distancia de enlace media para el hueco M4 presenta un valor medio de 2.495 ± 0.007Å y no muestra relaciones lineales frente a sus distancias de enlace individuales. Su variación puede estar ligada a factores como la ocupación del propio hueco o la de los adyacentes.

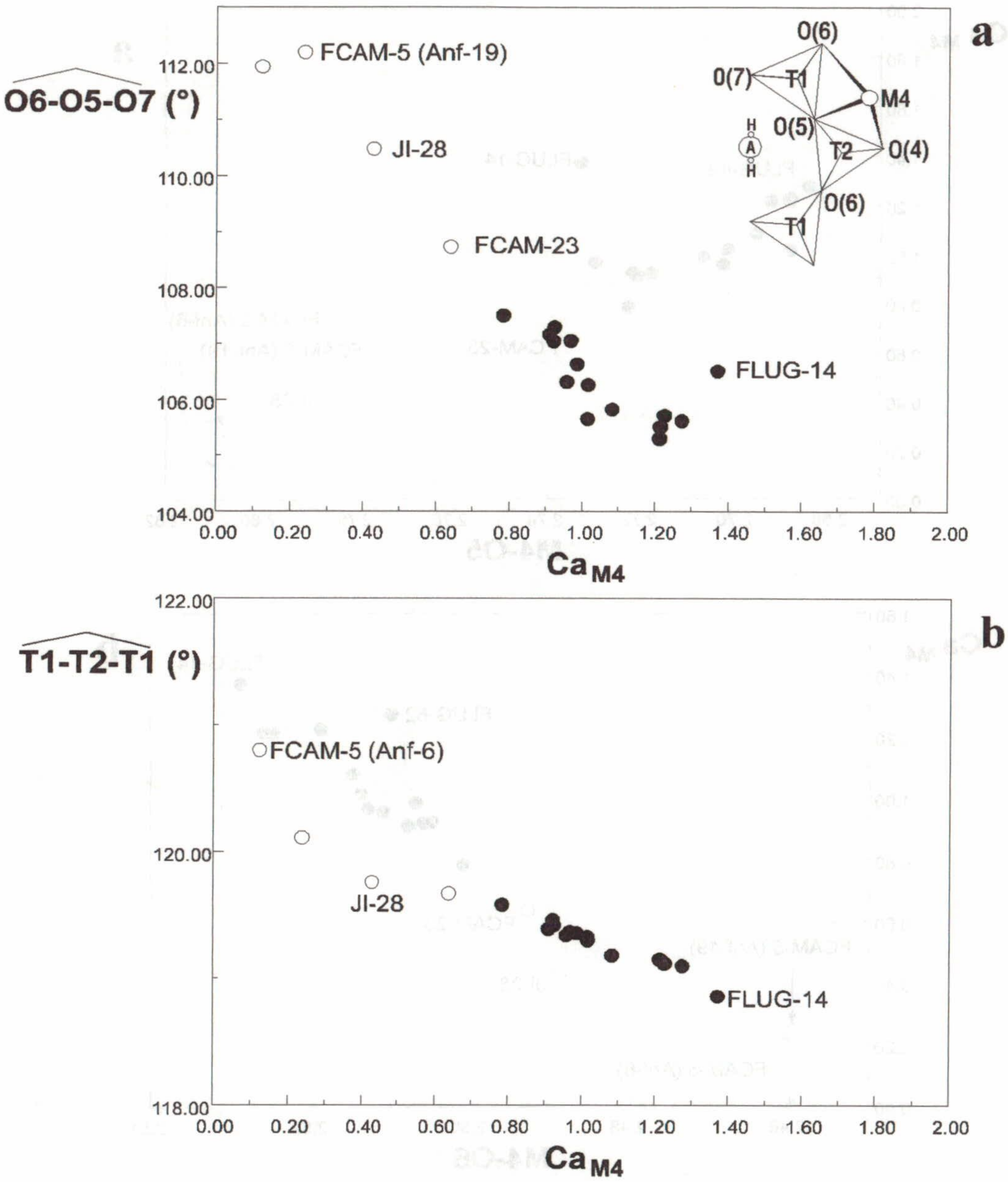


Figura 4.2.U.a. y b. *Representación del Ca en M4 frente a dos parámetros angulares O6-O5-O7 (a) y T1-T2-T1 (b). Ambas relaciones presentan buenas relaciones lineales. De nuevo FLUG-14 está fuera de la tendencia general para el ángulo O6-O5-O7.*

Las distancias de enlace M4-O5 y M4-O6 presentan buena correlación lineal con la ocupación de Ca en M4, de forma que la distancia M4-O5 disminuye conforme aumenta el Ca, mientras que M4-O6 aumenta (figura 4.2.T.a y 4.2.T.b, respectivamente). De nuevo la muestra FLUG-14 no sigue la tendencia para M4-O5, aunque si para M4-O6.

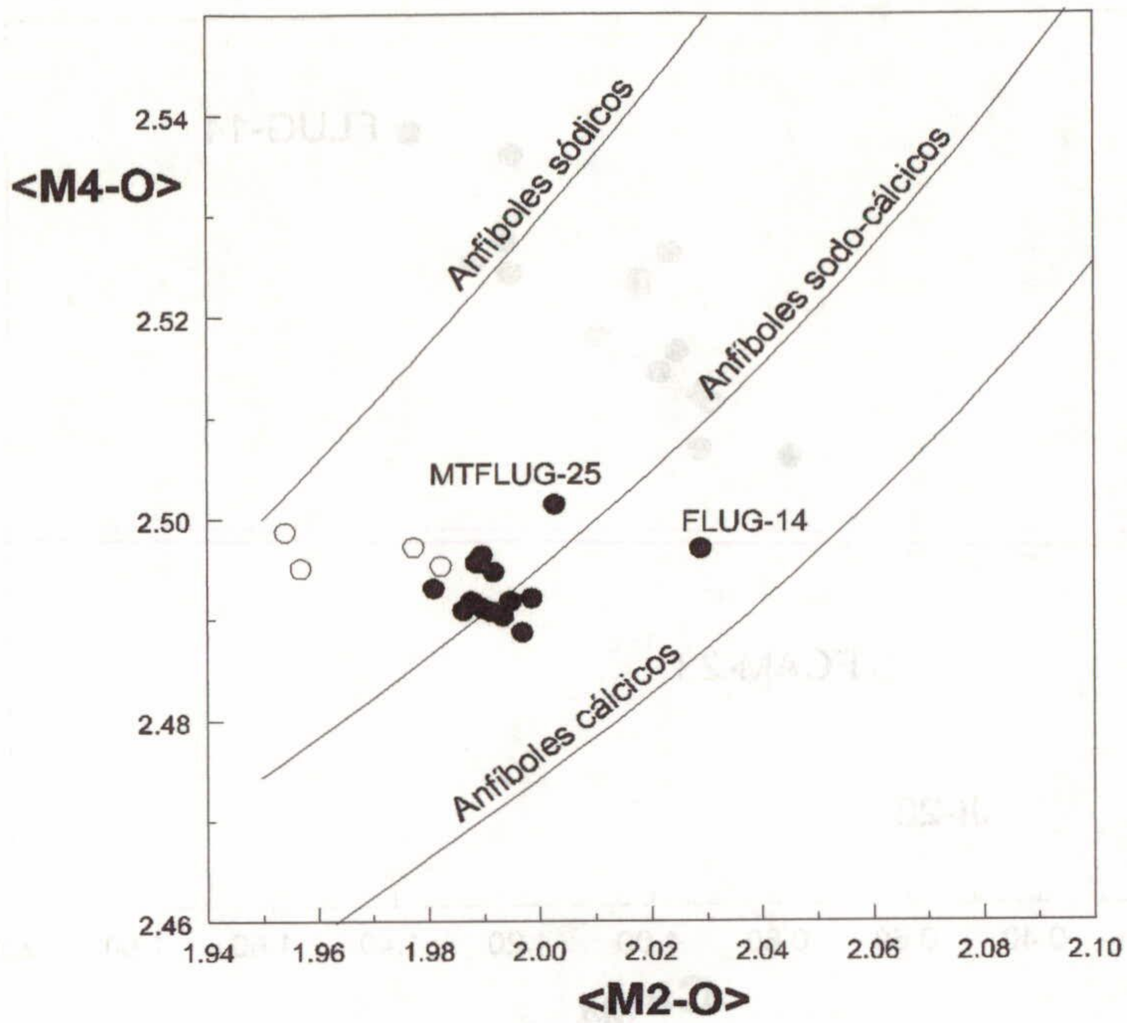


***Figura 4.2.V**. Relación entre las distancias medias de enlace <M2-O> y <M4-O>. Los campos delimitados están tomados de Hawthrne (1983).*

La variación inversa de M4-O5 y M4-O6 frente al contenido en Ca está relacionada con una rotación de T1 en sentido horario conforme aumenta la cantidad de este elemento. Al mismo tiempo T2 rota en sentido antihorario y como resultado el ángulo O6-O5-O7 disminuye (figura 4.2.U.a). Del mismo modo ocurre con T1-T2-T1 (figura 4.2.U.b).

La geometría del hueco M4 está influenciada por la ocupación de los huecos octaédricos y sobre todo por la de M2 según propone Hawthorne (1983). En la figura 4.2.V se han representado las tendencias que encontró Hawthorne (1983) para las variaciones de <M4-O> en función de <M2-O>. La distancia entre las líneas correspondientes a anfíboles sódicos y cálcicos es de 0.06 Å que se corresponde con la diferencia entre los radios de coordinación hexaédrica de Ca y Na. Se observa que la variación de <M4-O> es función de la ocupación del propio hueco y de M2. La población de muestras estudiadas se extiende desde la tendencia marcada para los anfíboles alcalinos hasta los sodo-cálcicos, llegando el cristal FLUG-14 cerca de los anfíboles cálcicos. Por tanto, en las muestras estudiadas, la variación de las distancias de enlace individuales y medias de M4 no están influenciadas tanto por la substitución en M2 como por la propia substitución en M4.

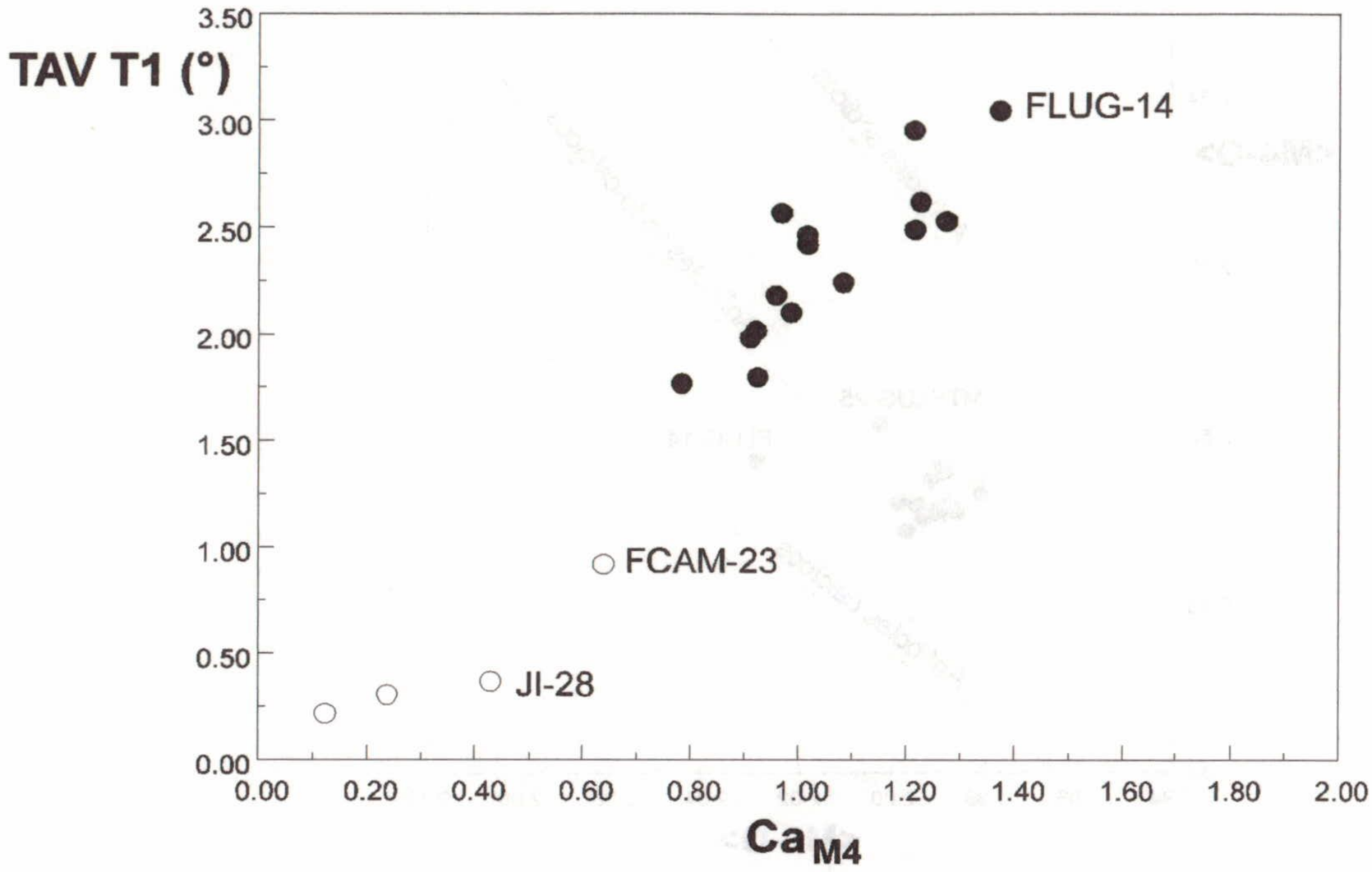


Figura 4.2.W. *Relación entre la ocupación de Ca en M4 y la varianza del ángulo tetraédrico (TAV) en T1.*

Asimismo, se ha observado una buena correlación entre TAV en T1 y la cantidad de Ca presente en M4 (figura 4.2.W). Esto apunta que la distorsión de T1 no sólo es función de la substitución de Al presente en este hueco, sino una respuesta de la estructura para mantener la unión entre la doble cadena y la banda octaédrica.

El hueco A

Los cationes que ocupan el hueco A en estos anfíboles, Na y K, se encuentran desordenados entre las posiciones A, Am y A2. La ocupación relativa de estos huecos satélites no se puede determinar de forma muy precisa dado que la distancia entre ellos (0.5 Å) es menor que la longitud de onda de los rayos-X empleados (0.71 Å).

El desorden en la posición de los cationes A ha sido explicado de varias formas. Gibbs (1966) propuso que los cationes A ocupan la posición A2 si O3 es OH y Am si es F, lo que implicaría que los cationes se enlazan con el F pero son repelidos por la presencia del protón en OH. Refinamientos de cristales ricos en K mostraron que la ocupación de O3 no es el factor determinante del

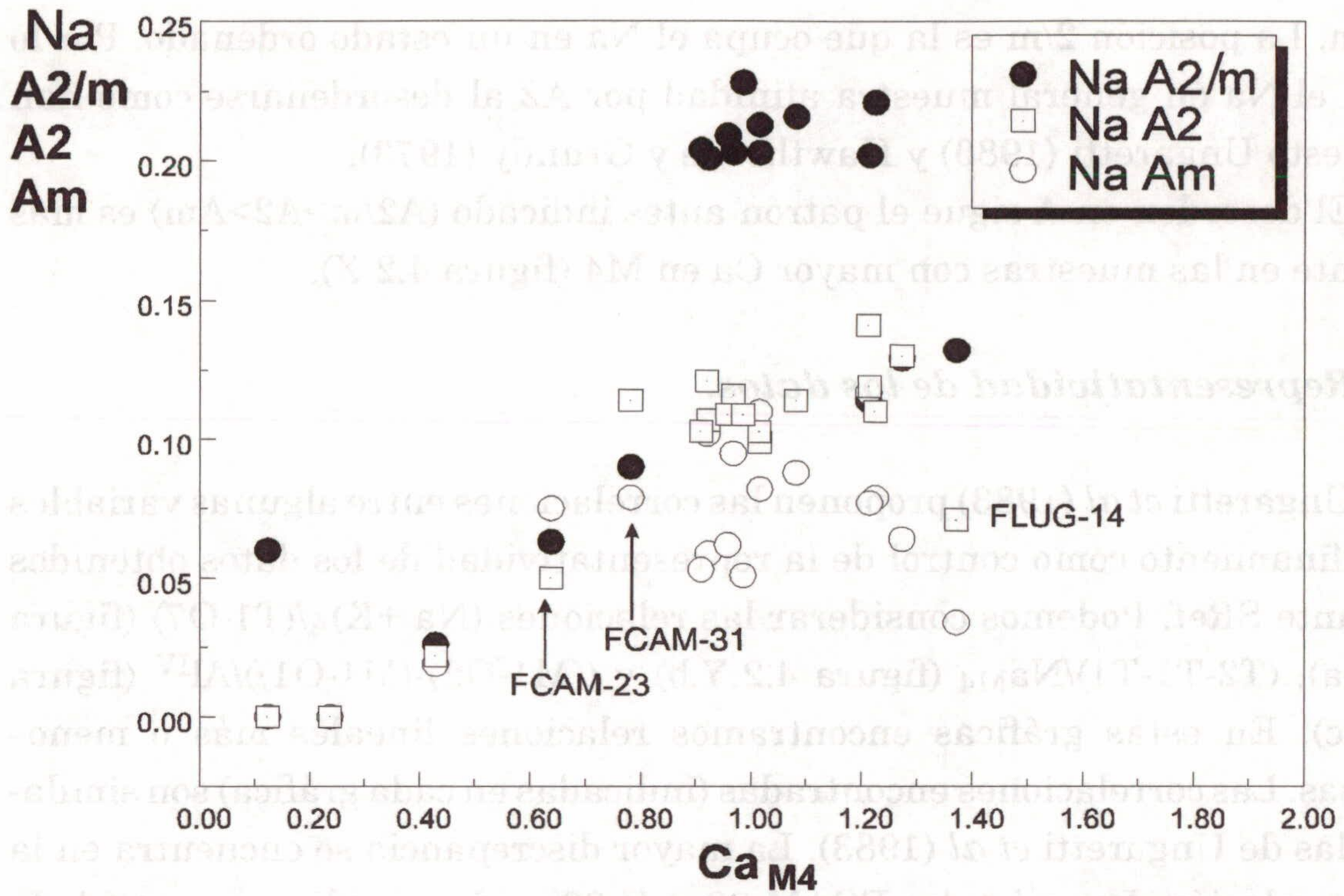


***Figura 4.2.X**. Relación entre la ocupación de Ca en M4 y el reparto de Na entre las diferentes posiciones del hueco A. (A2/m, A2 y Am). En general, el Na muestra una afinidad por ordenarse en A2/m y A2, salvo en las muestras FCAM-23 y FCAM-31.*

desorden de los cationes A (Hawthorne, 1983). Hawthorne y Grundy (1973) proponen que el potasio se ordena en la posición Am y el Na en A2 o A1. Esto ha sido confirmado por Ungaretti (1980) pero este autor también encontró que el Na se desordena en A2/m, Am y A2 en ausencia de K, aunque muestra preferencia por Am. El motivo por el que el K se ordena en A2 y Na en Am parece estar relacionado con un problema de densidad de cargas. El Na en A2/m conlleva un defecto de carga mientras el K produce un exceso. Defecto y exceso pueden ser compensados mediante el desorden entre las dos posiciones satélites.

Además, como apunta Hawthorne (1983), el desorden posicional en A puede estar relacionado con la naturaleza de los cationes en M2 y M4.

En los cristales estudiados hay un desorden del Na entre las posiciones A2/m, A2 y Am, con la siguiente preferencia A2/m>A2>Am salvo en la muestra FCAM-23 donde Am>A2/m>A2 y en la muestra FCAM-31 donde A2>A2/

m>Am. La posición 2/m es la que ocupa el Na en un estado ordenado. Por lo tanto, el Na en general muestra afinidad por A2 al desordenarse como han propuesto Ungaretti (1980) y Hawthorne y Grundy (1973).

El desorden en A sigue el patrón antes indicado (A2/m>A2>Am) es más evidente en las muestras con mayor Ca en M4 (figura 4.2.X).

Representatividad de los datos.

Ungaretti *et al* (1983) proponen las correlaciones entre algunas variables del refinamiento como control de la representatividad de los datos obtenidos mediante SRef. Podemos considerar las relaciones $(Na + K)_A/(T1\text{-}O7)$ (figura 4.2.Y.a), $(T2\text{-}T1\text{-}T1)/Na_{M4}$ (figura 4.2.Y.b) y $((M1\text{-}O2)\text{-}(M1\text{-}O1))/Al^{IV}$ (figura 4.2.Y.c). En estas gráficas encontramos relaciones lineales más o menos precisas. Las correlaciones encontradas (indicadas en cada gráfica) son similares a las de Ungaretti *et al* (1983). La mayor discrepancia se encuentra en la última relación. Los cristales FCAM-23 y JI-28 se desvían ligeramente de la tendencia general. Como ya se observo en el apartado correspondiente a la doble cadena tetraédrica, los anfíboles más sódicos tienen un hueco T1 muy poco distorsionado. Esta puede ser la causa de que M1-O1 sea inferior a lo previsto para la cantidad correspondiente de Al^{IV} en T1. En la figura 4.2.K.a

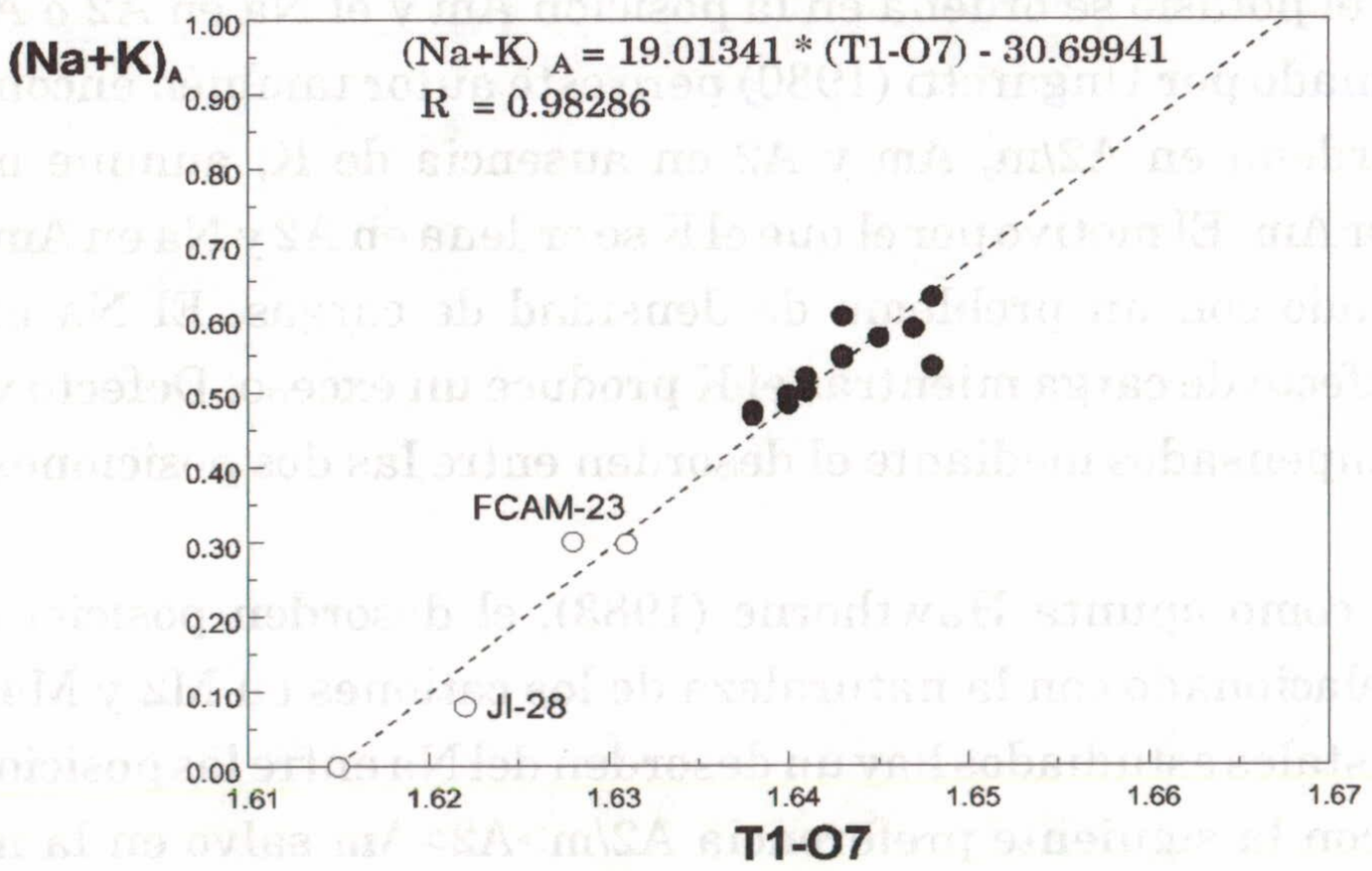


Figura 4.2.Y.a. *Relación entre la distancia individual T1-O7 y la ocupación en el hueco A. Salvo las muestras FCAM-23 y JI-28, el resto presenta una buena correlación, mostrando la calidad de los datos. (de acuerdo con Ungaretti et al., 1983)*

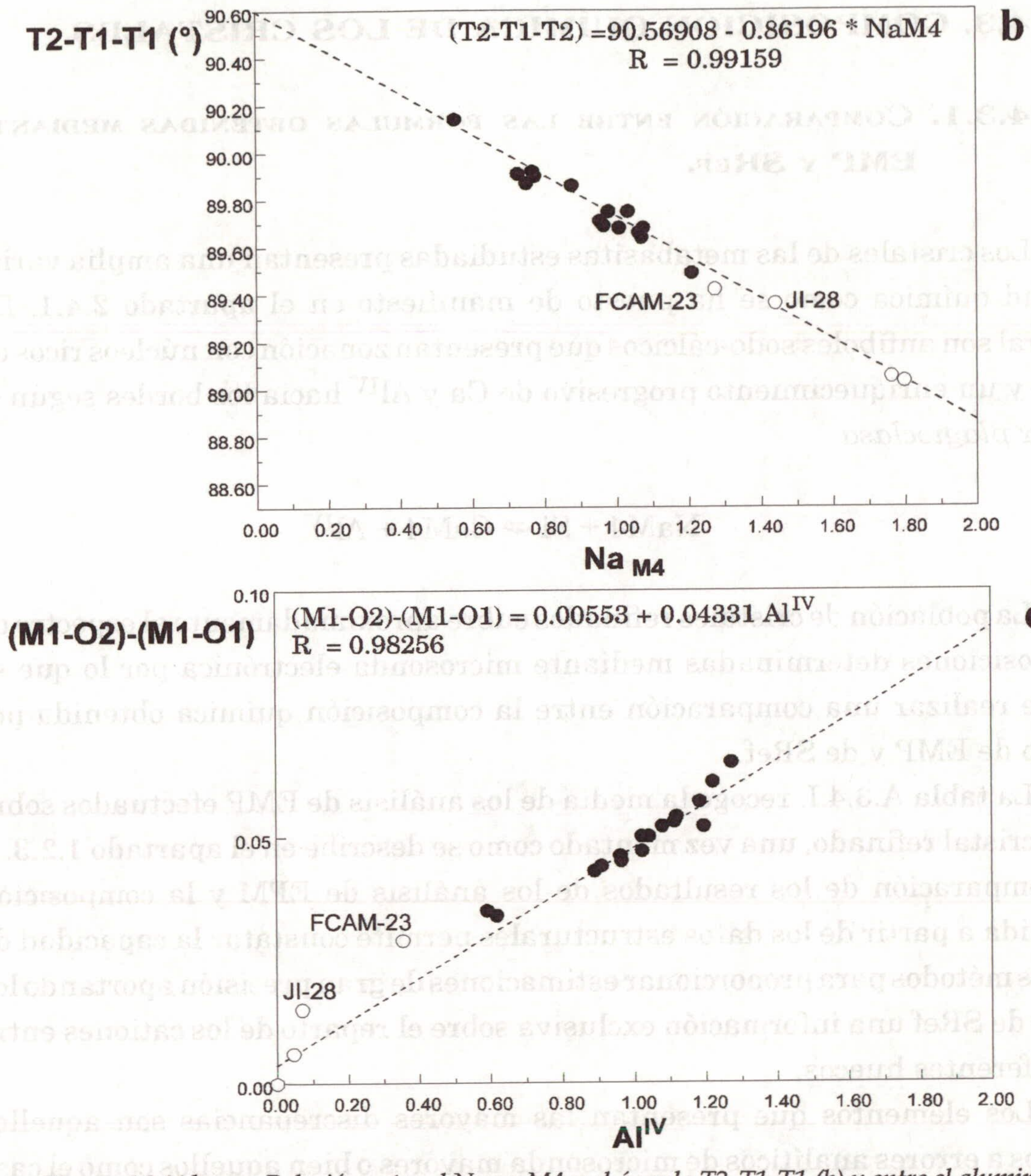


Figura 4.2.Y.b. y c. *Relación entre el Na en M4 y el ángulo T2-T1-T1 (b) y entre el aluminio tetraédrico y la diferencia entre las distancias individuales de enlace (M1-O2) y (M1-O1) (c). Las buenas correlaciones existentes muestran la calidad de los datos (de acuerdo con Ungaretti et al., 1983).*

se puede ver como la distancia de enlace T1-O1 es un poco mayor también en esta muestras cuando se la compara con la distancia media de enlace (que como se ha visto previamente es similar al compararla con el Al^{IV} por la alta correlación que presentan ambos parámetros). Este aumento de T1-O1 está así relacionado con la disminución de M1-O1 y por tanto con el aumento de (M1-O2)-(M1-O1).

4.3. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS CRISTALES.

4.3.1. Comparación entre las fórmulas obtenidas mediante EMP y SRef.

Los cristales de las metabasitas estudiadas presentan una amplia variabilidad química como se ha puesto de manifiesto en el apartado 2.4.1. En general son anfíboles sodo-cálcicos que presentan zonación con núcleos ricos en sodio y un enriquecimiento progresivo de Ca y Al^{IV} hacia los bordes según el vector *plagioclasa*

$$NaM4 + Si \rightleftharpoons CaM4 + Al^{IV}$$

La población de cristales refinados cubre aproximadamente el espectro de composiciones determinadas mediante microsonda electrónica por lo que se puede realizar una comparación entre la composición química obtenida por medio de EMP y de SRef.

La tabla A.3.4.I. recoge la media de los análisis de EMP efectuados sobre cada cristal refinado, una vez montado como se describe en el apartado 1.2.3.1. La comparación de los resultados de los análisis de EPM y la composición obtenida a partir de los datos estructurales permite constatar la capacidad de ambos métodos para proporcionar estimaciones de gran precisión aportando los datos de SRef una información exclusiva sobre el reparto de los cationes entre los diferentes huecos.

Los elementos que presentan las mayores discrepancias son aquellos sujetos a errores analíticos de microsonda mayores o bien aquellos como el caso del Fe^{3+}, derivados a partir de un balance de cargas y de requerimientos cristalquímicos. Incluso en el caso del Fe^{3+} se observa como aún sin ser, ninguno de los métodos, estimaciones directas del contenido en Fe^{3+}, los valores calculados son muy semejantes en muchos casos y al mismo tiempo se enmarcan dentro de los valores aceptables para estos anfíboles (tabla A.3.4.II.a.).

El método de normalización es importante dado que las estimaciones del contenido en Fe^{3+} varía según el método empleado (ver apartado 4.1.3.). Para los análisis de los cristales refinados se emplearon los métodos de $\Sigma Cat=13$

(normalización a 13 cationes excluyendo Ca, Na y K) o ΣNa=15 (normalización a 15 cationes excluyendo sólo el K). El de ΣNa=15 se empleó en las glaucofanas dado que presentaban una ocupación muy baja del hueco A.

Las fórmulas obtenidas mediante los dos métodos fueron revisadas pera comprobar que cumplian las restricciones cristalquímicas, tales como:

1) ausencia de vacancias en C y B (en la bibliografía se han descrito algunos anfíboles con vacancias en M3 pero no se corresponden con las composiciones estudiadas);

2) Ca sólo en B (se han descrito anfíboles con Ca en A, como la Cannilloita pero estos requieren una substitución de CaA>0.5 y Al^{IV}>2.5);

3) ΣR^{3+}=2 (incluyendo el Ti). El límite viene de la restricción de que sólo hay dos huecos M2 por cada celdilla unidad; suponiendo un ordenamiento de los trivalentes y Ti en M2, como es lo normal en anfíboles metamórficos, la máxima cantidad de estos elementos es de 2 a.f.u. siguendo a Robinson *et al.*, 1982).

Estos métodos de normalización producen fórmulas con una estimación de Fe^{3+} máxima.

No se consideraron las estimaciones partiendo de una normalización sobre la base de 46 cargas porque, a parte de dar como resultado unos contenidos en Fe^{3+} mínimos y claramente por debajo de los obtenidos mediante SRef, producen unas concentraciones de Fe^{2+} en B excesivamente altas que desplazan al Na hacia A y por ende dan lugar a una ocupación alta de dicho hueco que resulta irreal. La comparación de la normalización sobre la base de 23 oxígenos se presenta en la tabla A.3.4.II.b. donde se puede apreciar que los resultados obtenidos de este modo presentan discrepancias con los datos de Sref notablemete mayores para casi todos los elementos.

4.3.2. Evolución cristalquímica de los anfíboles. Consideraciones sobre los parámetros estructurales deducidos de datos químicos, a partir del conocimiento de la cristalquímica de los anfíboles.

En el CSCC se trabaja en la elaboración de ecuaciones que permiten la obtención de los parámetros de la celdilla en función de la composición química

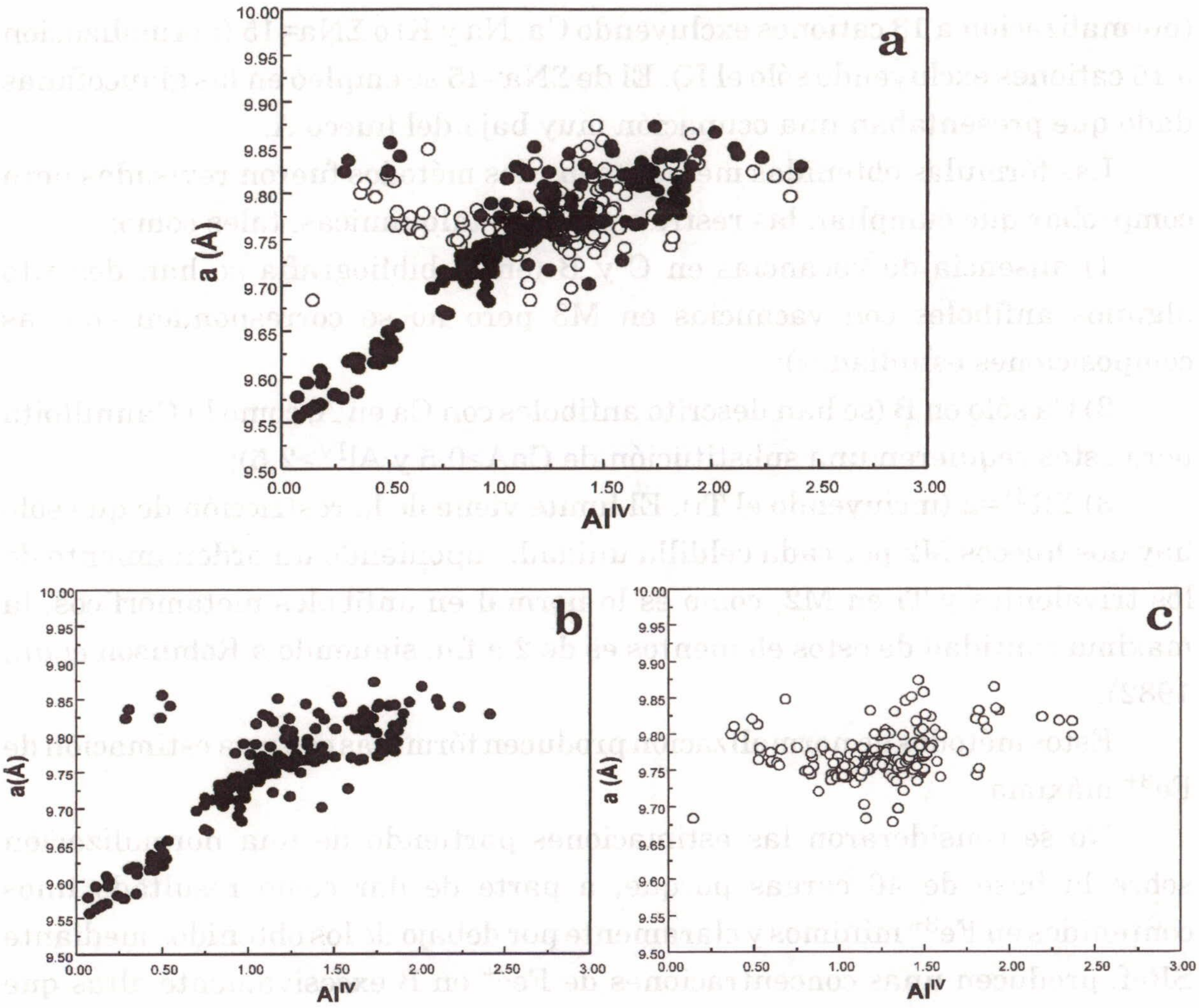


Figura 4.3.2.A.a., b. y c. *Relación entre el contenido en Al tetraédrico y el parámetro a en los anfíboles analizados por EMP en las rocas estudiadas. (a) incluye todas las muestras mientras que (b) representa los análisis correspondientes al Grupo-2 y (c) los análisis correspondientes a rocas del Grupo-1. Se observa un comportamiento manifiestamente distinto. Mientras que en las del Grupo-1 a varía poco en las del Grupo-2 a aumenta conforme lo hace el Al tetraédrico.*

de los anfíboles (Oberti, *comunicación personal*). Es decir, que a partir de análisis de EPM se pueden hacer consideraciones sobre los parámetros ***a***, ***b***, ***c***, β y volumen de la celdilla. Se ha comprobado que estas ecuaciones trabajan bien con anfíboles de alta presión.

En la tabla 4.3.I. se puede apreciar la diferencia entre los valores de los parámetros de la celdilla refinados y los obtenidos mediante las ecuaciones. Como se puede observar los errores asociados a las determinaciones a partir de las ecuaciones son inferiores a ±0.1% salvo en los casos de aquellos cristales que

Tabla 4.3.I. *Comparación entre los parámetros de la celdilla obtenidos en el refinamiento y los valores obtenidos a partir de las ecuaciones predictivas.*

Muestra		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å^3)
MTFLUG-25	*SREF*	9.762	17.946	5.315	104.37	901.9
	EMP	9.757	17.931	5.311	104.42	899.9
	Diff.	*0.005*	*0.014*	*0.004*	*-0.05*	*2.0*
MTFLUG-24	*SREF*	9.727	17.897	5.309	104.40	895.2
	EMP	9.710	17.893	5.309	104.35	893.5
	Diff.	*0.017*	*0.004*	*-0.000*	*0.04*	*1.7*
MTFLUG-9	*SREF*	9.735	17.913	5.315	104.40	897.6
	*EMP**	9.732	17.877	5.278	104.62	892.8
	Diff.	*0.002*	*0.036*	*0.037*	*-0.23*	*4.8*
MTFLUG-23	*SREF*	9.730	17.902	5.309	104.38	895.7
	*EMP**	9.724	17.832	5.233	104.52	887.4
	Diff.	*0.006*	*0.070*	*0.076*	*-0.14*	*8.4*
FCAM-31	*SREF*	9.718	17.891	5.316	104.33	895.4
	EMP	9.695	17.882	5.314	104.26	892.7
	Diff.	*0.023*	*0.009*	*0.002*	*0.07*	*2.7*
FCAM-5	*SREF*	9.567	17.797	5.305	103.71	877.4
	EMP	9.586	17.809	5.308	103.71	880.1
	Diff.	*-0.019*	*-0.012*	*-0.004*	*0.00*	*-2.7*
FLUG65	*SREF*	9.730	17.905	5.312	104.52	896.0
	EMP	9.734	17.908	5.311	104.52	896.1
	Diff.	*-0.004*	*-0.003*	*0.002*	*-0.00*	*-0.1*
FLUG-38	*SREF*	9.750	17.915	5.313	104.53	898.3
	EMP	9.734	17.902	5.311	104.49	895.8
	Diff.	*0.016*	*0.013*	*0.002*	*0.04*	*2.5*
FLUG 47	*SREF*	9.755	17.923	5.310	104.74	897.9
	EMP	9.741	17.904	5.311	104.61	896.0
	Diff.	*0.014*	*0.019*	*-0.001*	*0.13*	*1.9*
JI28	*SREF*	9.620	17.864	5.304	103.75	885.3
	EMP	9.633	17.849	5.309	103.91	886.0
	Diff.	*-0.013*	*0.015*	*-0.005*	*-0.16*	*-0.6*
FLUG24	*SREF*	9.770	17.918	5.311	104.65	899.5
	EMP	9.758	17.908	5.307	104.65	896.7
	Diff.	*0.012*	*0.010*	*0.004*	*-0.00*	*2.8*
FCAM19	*SREF*	9.751	17.914	5.317	104.49	899.3
	EMP	9.751	17.911	5.315	104.60	898.1
	Diff.	*0.000*	*0.002*	*0.002*	*-0.11*	*1.2*
FLUG14	*SREF*	9.776	17.961	5.294	104.56	899.7
	EMP	9.776	17.960	5.296	104.64	899.6
	Diff.	*-0.000*	*0.001*	*-0.002*	*-0.08*	*0.0*
FLUG62	*SREF*	9.757	17.922	5.308	104.61	898.2
	EMP	9.743	17.910	5.307	104.63	895.9
	Diff.	*0.015*	*0.012*	*0.001*	*-0.02*	*2.3*
FCAM23	*SREF*	9.661	17.867	5.306	104.06	888.5
	EMP	9.650	17.859	5.314	104.09	888.5
	Diff.	*0.011*	*0.009*	*-0.007*	*-0.03*	*0.0*
FLUG32	*SREF*	9.728	17.886	5.309	104.45	894.5
	EMP	9.713	17.878	5.310	104.44	892.6
	Diff.	*0.015*	*0.008*	*-0.001*	*0.01*	*1.9*
FLUG63	*SREF*	9.763	17.926	5.310	104.59	899.3
	EMP	9.750	17.918	5.310	104.62	897.5
	Diff.	*0.013*	*0.008*	*-0.001*	*-0.03*	*1.7*
FCAM5	*SREF*	9.569	17.785	5.306	103.67	877.4
	EMP	9.559	17.782	5.305	103.63	875.9
	Diff.	*0.010*	*0.003*	*0.001*	*0.04*	*1.5*

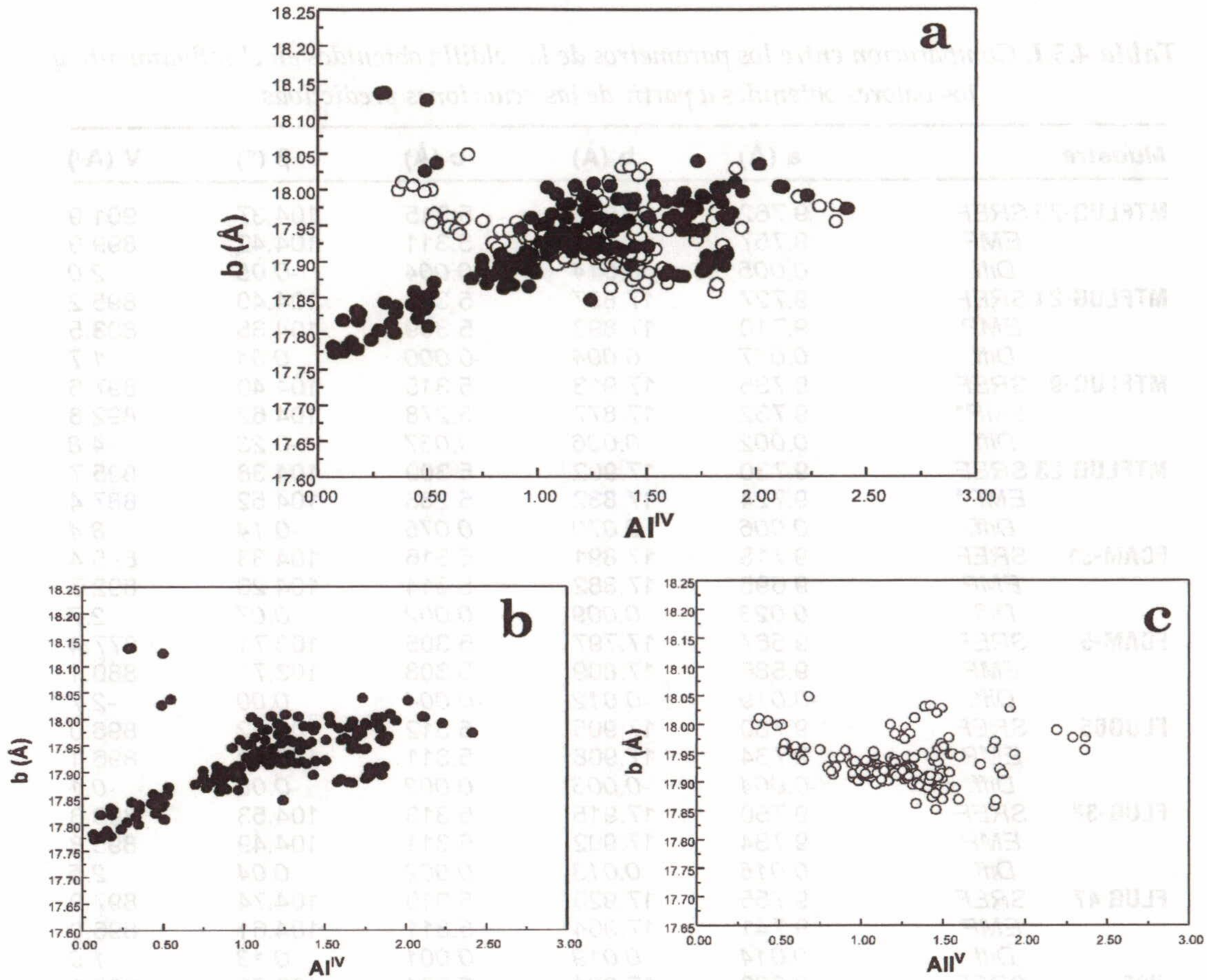


Figura 4.3.2.B.a., b. y c. *Relación entre el contenido en Al tetraédrico y el parámetro* ***b*** *en los anfíboles analizados por EMP en las rocas estudiadas. (a) incluye todas las muestras mientras que (b) representa los análisis correspondientes al Grupo-2 y (c) los análisis correspondientes a rocas del Grupo-1. Se observa un comportamiento manifiestamente distinto. Mientras que en las del Grupo-1* ***b*** *disminuye ligeramente en las del Grupo-2* ***b*** *aumenta conforme lo hace el Al tetraédrico.*

por extraviarse durante el proceso de montado en microprobetas fue necesario utilizar análisis efectuados en láminas delgadas sobre cristales petrográficamente equivalentes. Es lógico por ello encontrar errores mayores que los asociados a las propias ecuaciones. El error mayor suele estar asociado a la determinación del volumen de la celdilla, que acumula los errores de ***a***, ***b***, ***c*** y β.

Se han aplicado estas ecuaciones a los análisis de EMP realizados sobre láminas delgadas y se ha podido comprobar como las tendencias descritas por los 19 cristales refinados, son representativos de los 430 análisis de EMP realizados en láminas delgadas.

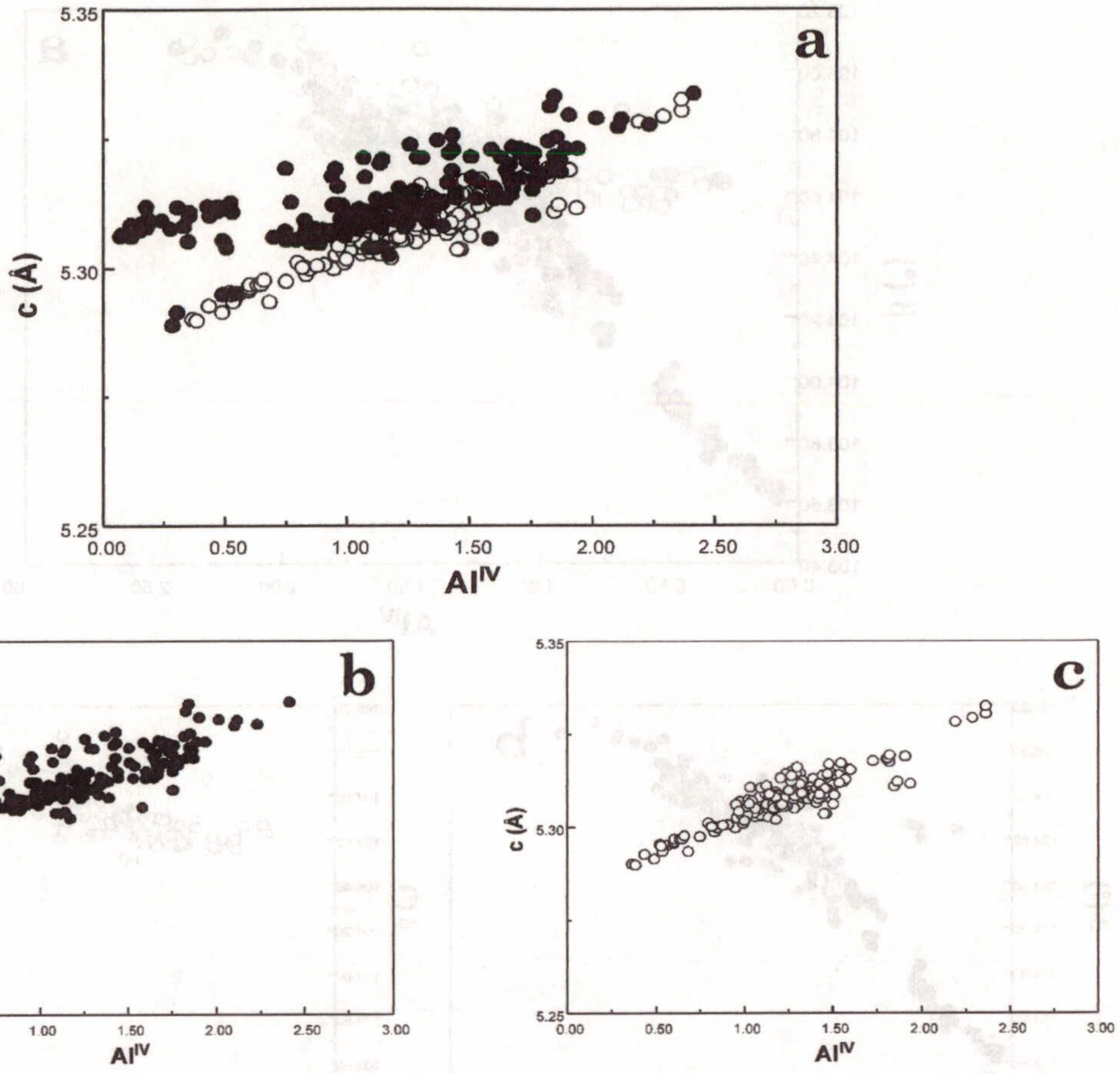


Figura 4.3.2.C.a., b. y c. *Relación entre el contenido en Al tetraédrico y el parámetro* ***c*** *en los anfíboles analizados por EMP en las rocas estudiadas. (a) incluye todas las muestras mientras que (b) representa los análisis correspondientes al Grupo-2 y (c) los análisis correspondientes a rocas del Grupo-1. Se observa un comportamiento similar. En ambos grupos de rocas* ***c*** *varía de modo que aumenta conforme lo hace el Al tetraédrico. No obstante en las rocas del Grupo-1* ***c*** *es inferior en las muestras con los menores contenidos en* Al^{IV}.

Al comparar el parámetro ***a*** con Al^{IV} se observa en general como este crece conforme lo hace Al^{IV} en T1 (figura 4.3.A.a). Sin embargo dicha tendencia es notáblemente más clara en los anfíboles del Grupo-2 (figura 4.3.A.b.), que en los del Grupo-1 (figura 4.3.A.c.). En estos últimos se puede establecer que ***a*** presenta una menor variación, al menos para $Al^{IV} < 1$ a.f.u., permanece más o menos constante y es generalmente mayor que en el Grupo-2.

Con el parámetro ***b*** ocurre algo similar (figura 4.3.B.a): en el Grupo-2 ***b*** es menor y presenta una buena correlación con el Al^{IV} (figura 4.3.B.b), mientras que en el Grupo-1 es mayor y se aprecia una tendencia a decrecer en el intervalo $Al^{IV} < 1$ a.f.u.

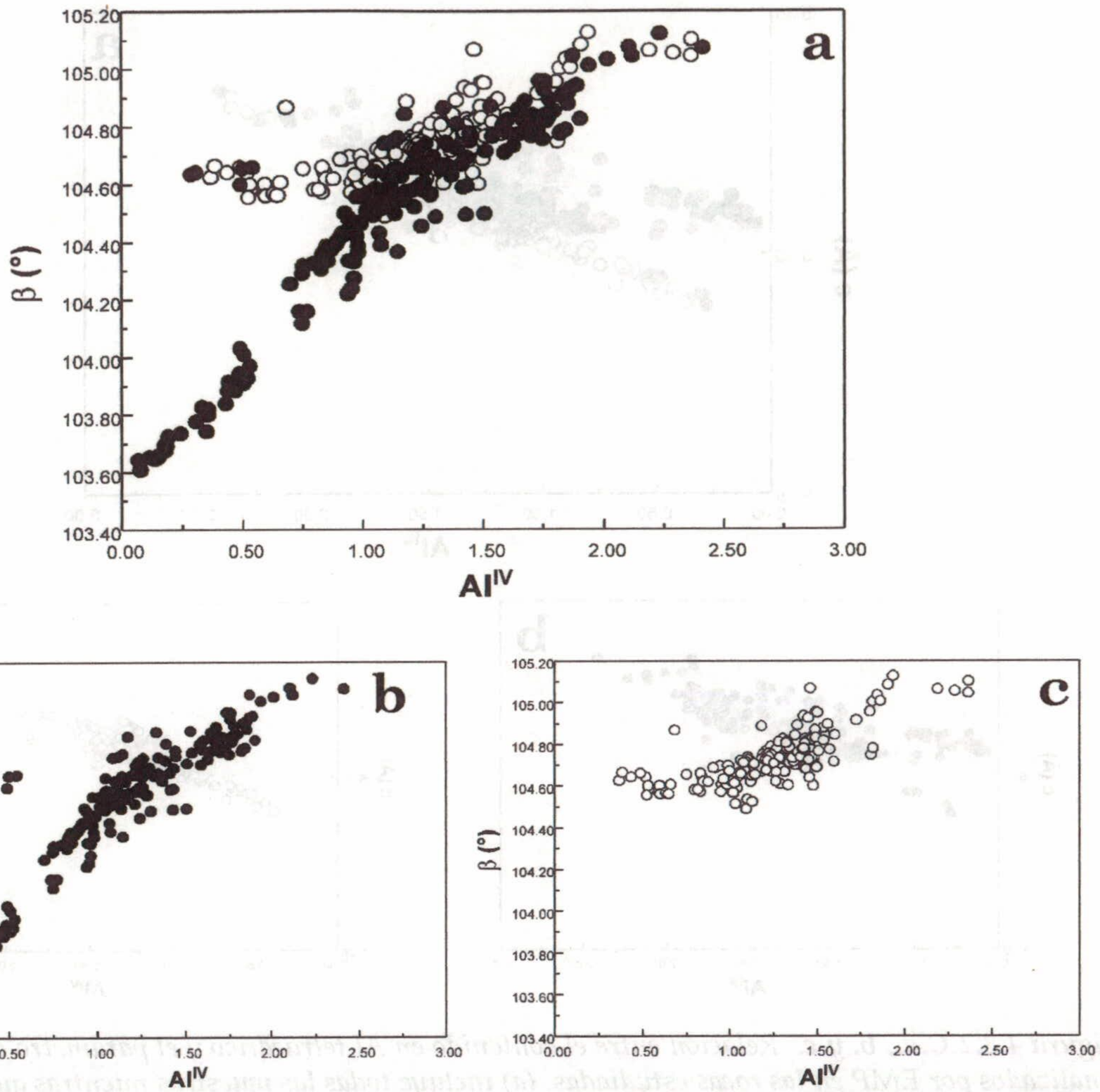


Figura 4.3.2.D.a., b. y c. *Relación entre el contenido en Al tetraédrico y el ángulo β en los anfíboles analizados por EMP en las rocas estudiadas. (a) incluye todas las muestras mientras que (b) representa los análisis correspondientes al Grupo-2 y (c) los análisis correspondientes a rocas del Grupo-1. Se observa un comportamiento manifiestamente distinto. Mientras que en las del Grupo-1 β aumenta suavemente y sólo para Al^{IV}>1 en las del Grupo-2 β aumenta de un modo marcado conforme lo hace el Al tetraédrico.*

El comportamiento del parámetro *c* es claramente distinto en los dos grupos (figura 4.3.C.a). El Grupo-2 presenta un aumento correlativo con Al^{IV}, aunque hay cierta dispersión (figura 4.3.C.b). En el caso de los anfíboles pertenecientes al Grupo-1 la relación lineal de *c* con el Al^{IV} es mucho más clara pero el valor de *c* es claramente más pequeño para Al^{IV} < 1 a.f.u.

Para el ángulo β la diferencia es aún más clara (figura 4.3.D.a). Los anfíboles del Grupo-2 parten de un valor de β = 103.6° y alcanza valores de 105.1° cuando la substitución de Al^{IV} es cercana a 2 a.f.u (figura 4.3.D.b). Los anfíboles del Grupo-1 no presentan valores inferiores a 104.4° y no muestran

variación de β conforme aumenta Al^{IV} hasta que este alcanza 1.5 a.f.u. (figura 4.3.D.c).

Todo parece indicar que en los anfíboles del Grupo-1 la substitución de Al^{IV} provoca el alargamiento de ***c***, y una ligera disminución de ***b***.

En cambio, los anfíboles de las rocas pertenecientes al Grupo-2 muestran un marcado aumento de todos los parámetros conforme aumenta la substitución tetraédrica siendo ***c*** precisamente el parámetro que varía de un modo menos patente.

Este comportamiento diferente permite deducir que la respuesta de los anfíboles del Grupo-2 a la entrada de Al^{IV} en la estructura, es consecuencia no sólo de un cambio químico sino también de un cambio en las variables del entorno de cristalización. Puesto que las diferencias químicas dentro de este grupo de rocas no parecen ser las responsables de este cambio, parece lícito proponer que el aumento de todos los parámetros de la celdilla, y con ello del volumen, está relacionado con una relajación de la carga litostática. Ello está apoyado por el hecho de que el aumento de Al^{IV} se corresponde texturalmente con anfíboles más tardíos (ver principio del apartado 4.3.1.).

4.4. HUECOS COMPOSICIONALES. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN Y ANALÍTICA.

Del estudio de los resultados del refinamiento, se puede observar que las restricciones químicas y estructurales propuestas por Ungaretti *et al.* (1983) (apartado 4.1.5.) no se cumplen en esta población de datos.

Respecto a la relación (M4-O5)-(M4-O6)/O6-O5-O7 se aprecia que el cristal JI-28 se sitúa dentro del margen que supuestamente no puede adoptar una estructura (figura 4.4.A.). En la figura 4.4.A. se han incluido los datos de 700 anfíboles refinados en el CSCC hasta el momento en que se realizaron estos refinamientos incluyendo los cristales estudiados en este trabajo. Se puede observar en la figura 4.4.A. que algunos puntos están fuera de la tendencia pero se trata de richteritas o de una tirodita que no suponen composiciones correspondientes al hueco de miscibilidad que estamos tratando.

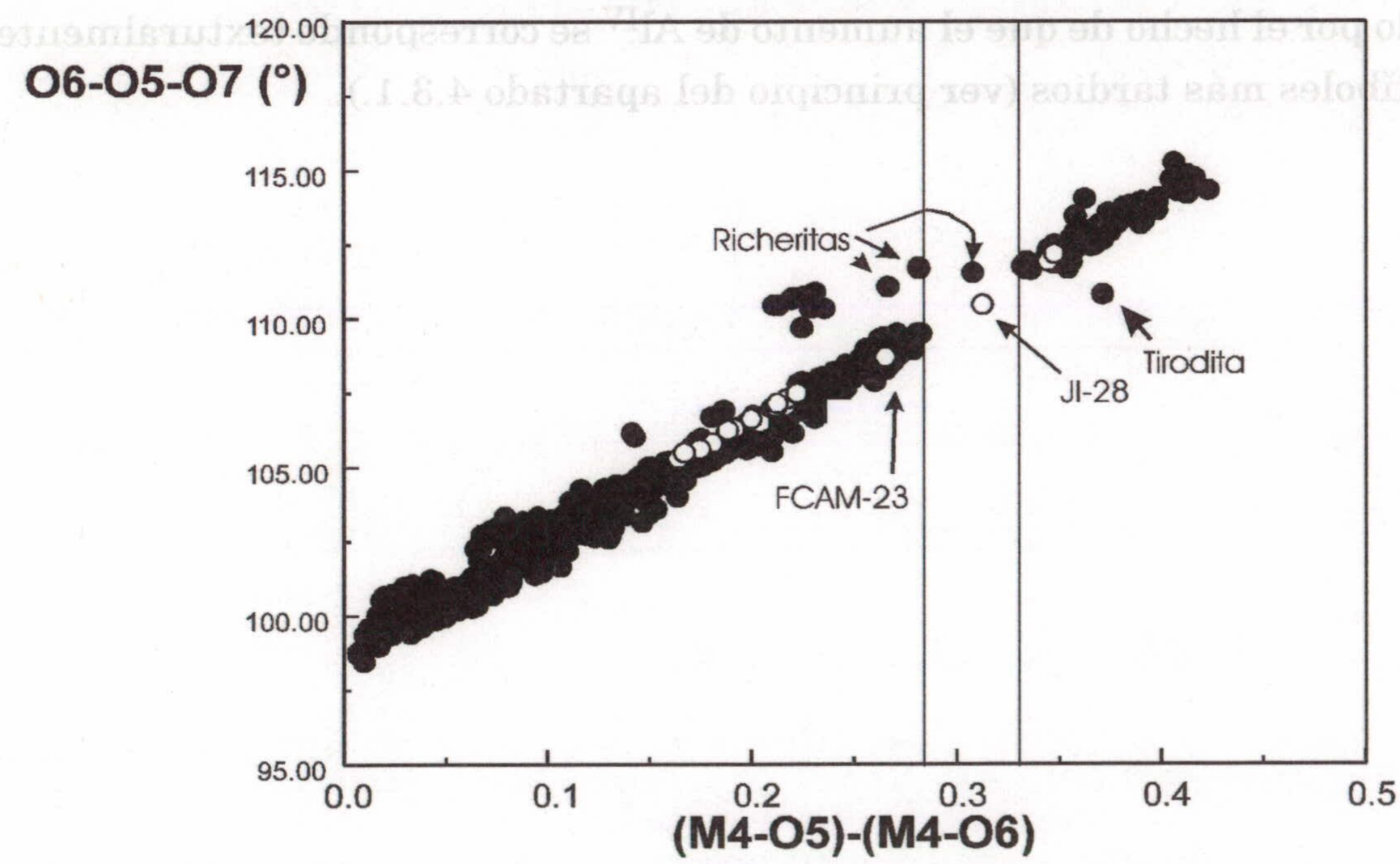


***Figura 4.4.A**. Relación entre la diferencia (M4-O5)-(M4-O6) y el ángulo O6-O5-O7 donde se han representado los 700 anfíboles refinados en el CSCC en el momento de realizarse los refinamientos. Los anfíboles del presente estudio se han representado mediante círculos blancos. Las línea verticales marcan el campo del inmiscibilidad propuesto por Ungaretti et al. (1983). Como se aprecia en la figura sólo el cristal JI-28 y otros pocos anfíboles de composiciones muy particulares (ver texto) caen en el hueco. Se aprecia también que salvo los casos particulares la mayor parte de los anfíboles refinados (procedentes de composiciones y rocas muy diversas) siguen la tendencia lineal entre ambos parámetros.*

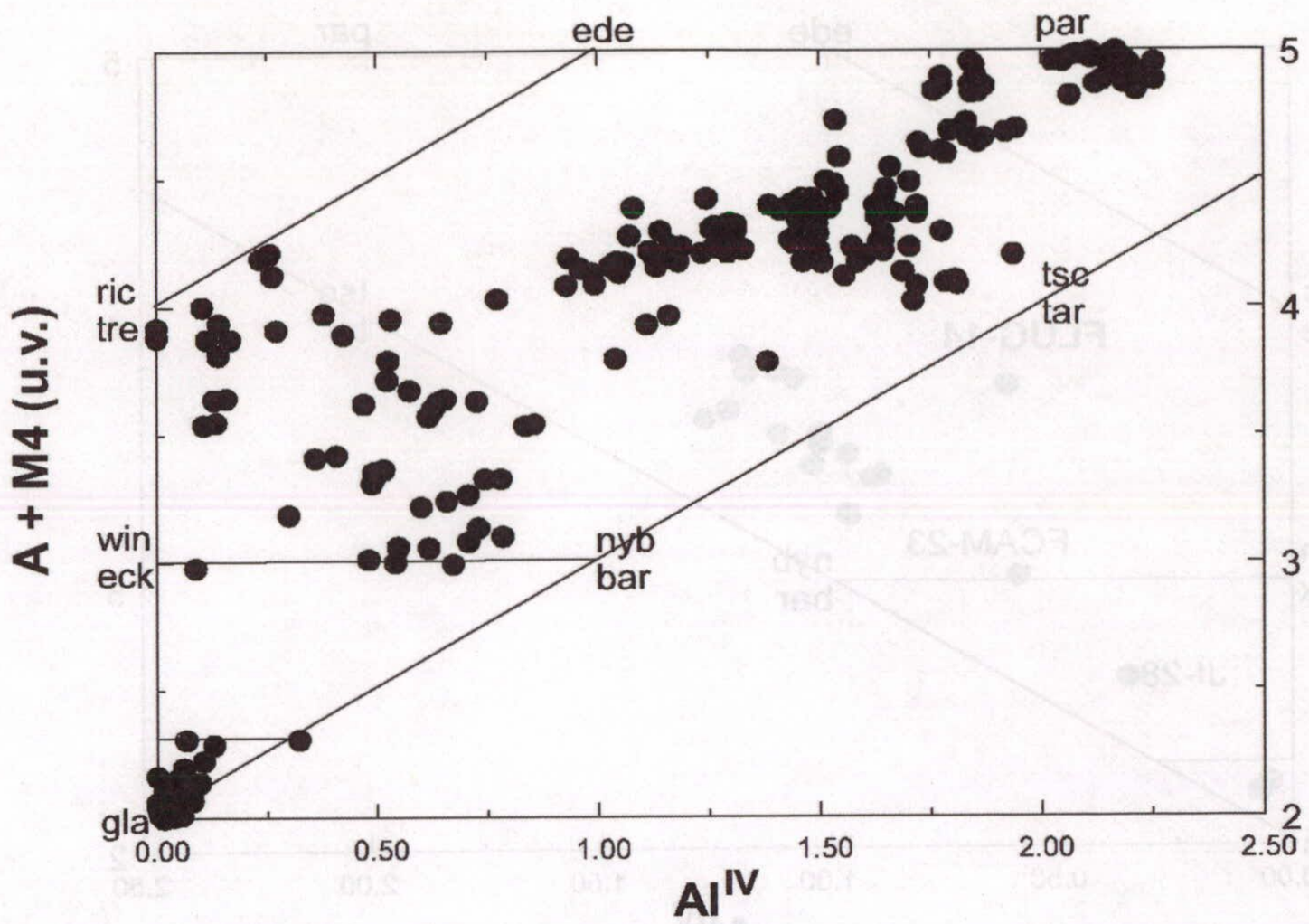


***Figura 4.4.B**. Representación del Al tetraédrico frente a la suma formal de cargas en M4 y A (u.v.: unidaders de valencia). Las dos lineas horizontales a A+M4=2.3 y 3 representan los límites del hueco de miscibilidad propuesto por Ungaretti et al. (1983). Según estos autores ningún anfíbol puede presentar una composición correspondiente a este intervalo. Se han representado los datos del CSCC en 1983.*

Otra relación empleada por Ungaretti *et al.* (1983) para caracterizar el hueco de miscibilidad es la relación entre la suma de cargas positivas en A y M4 y el contenido en Al^{IV} (figura 4.4.B.). De acuerdo con estos autores no se pueden dar anfíboles con valores de A+M4 entre 2.3 y 3 (en unidades de valencia, es decir, suma de cargas). Sin embargo al representar los datos correspondientes a los cristales estudiados (figura 4.4.C.) se comprueba como nuevamente el cristal JI-28 cae dentro del rango composicional establecido como *prohibido*. Este cristal tendría la composición y los rasgos estructurales correspondientes al hueco de miscibilidad.

Cuando se elabora este gráfico con los datos de análisis de EPM en láminas delgadas de rocas correspondientes a los afloramientos de Lugros y Camarate se observa que hay una variación continua entre glaucofanas con A+M4 (u.v.) < 2.3 hasta valores de A+M4 > 3 (figura 4.4.D). Los círculos vacíos corresponden a las muestras pertenecientes al Grupo-1 y los rellenos al Grupo-2. En algunas de estas muestras se ha refinado algún cristal pero no ha sido posible obtener un espécimen correspondiente a la composición conflictiva apto para su estudio por difractometría de cristal único, con la única excepción de JI-28.

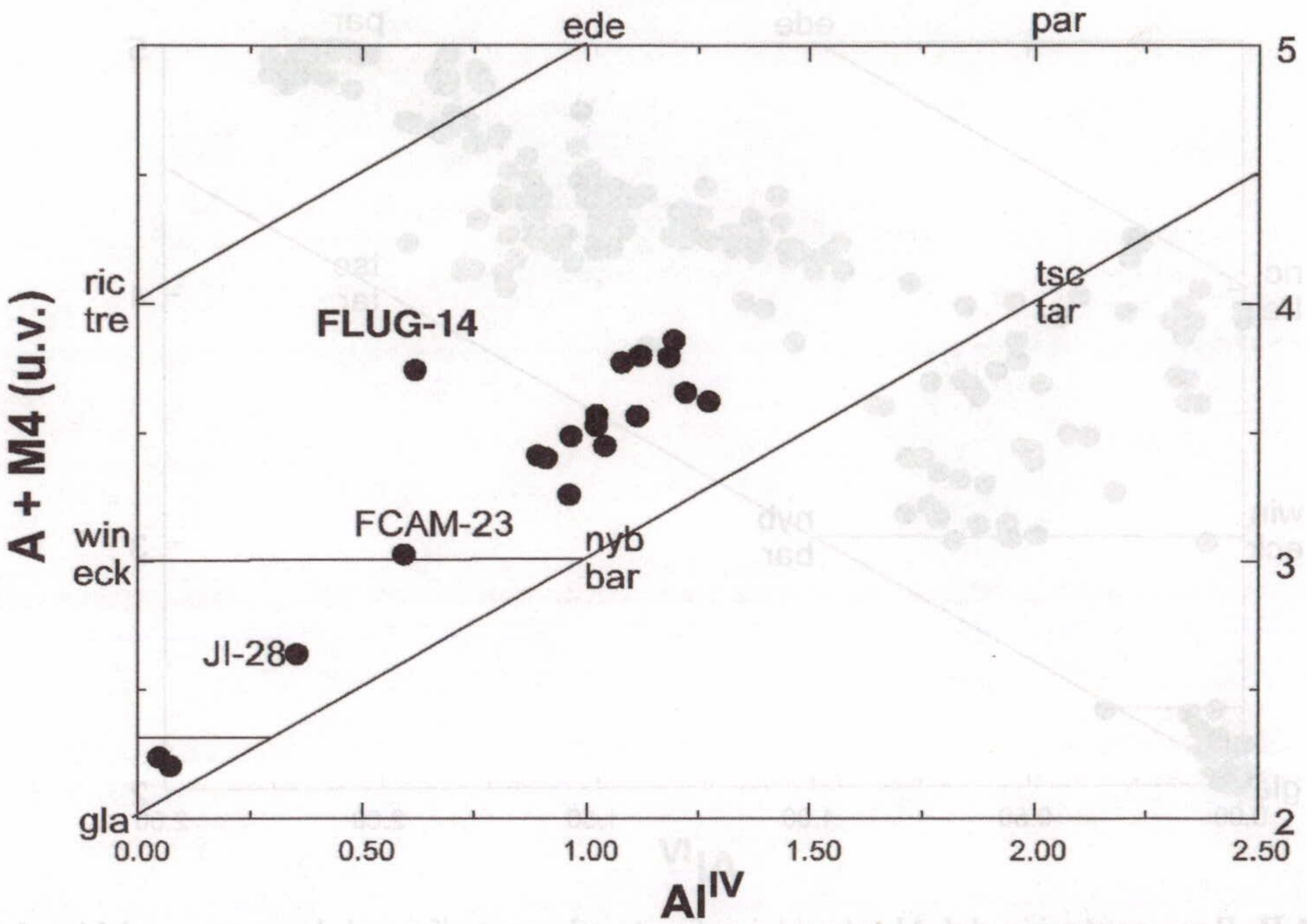


Figura 4.4.C. *El mismo diagrama de la figura 4.4.B. esta vez representando sólo los cristales refinados en el presente estudio. Se observa como JI-28 de nuevo presenta una composición equivalente al hueco de miscibilidad.*

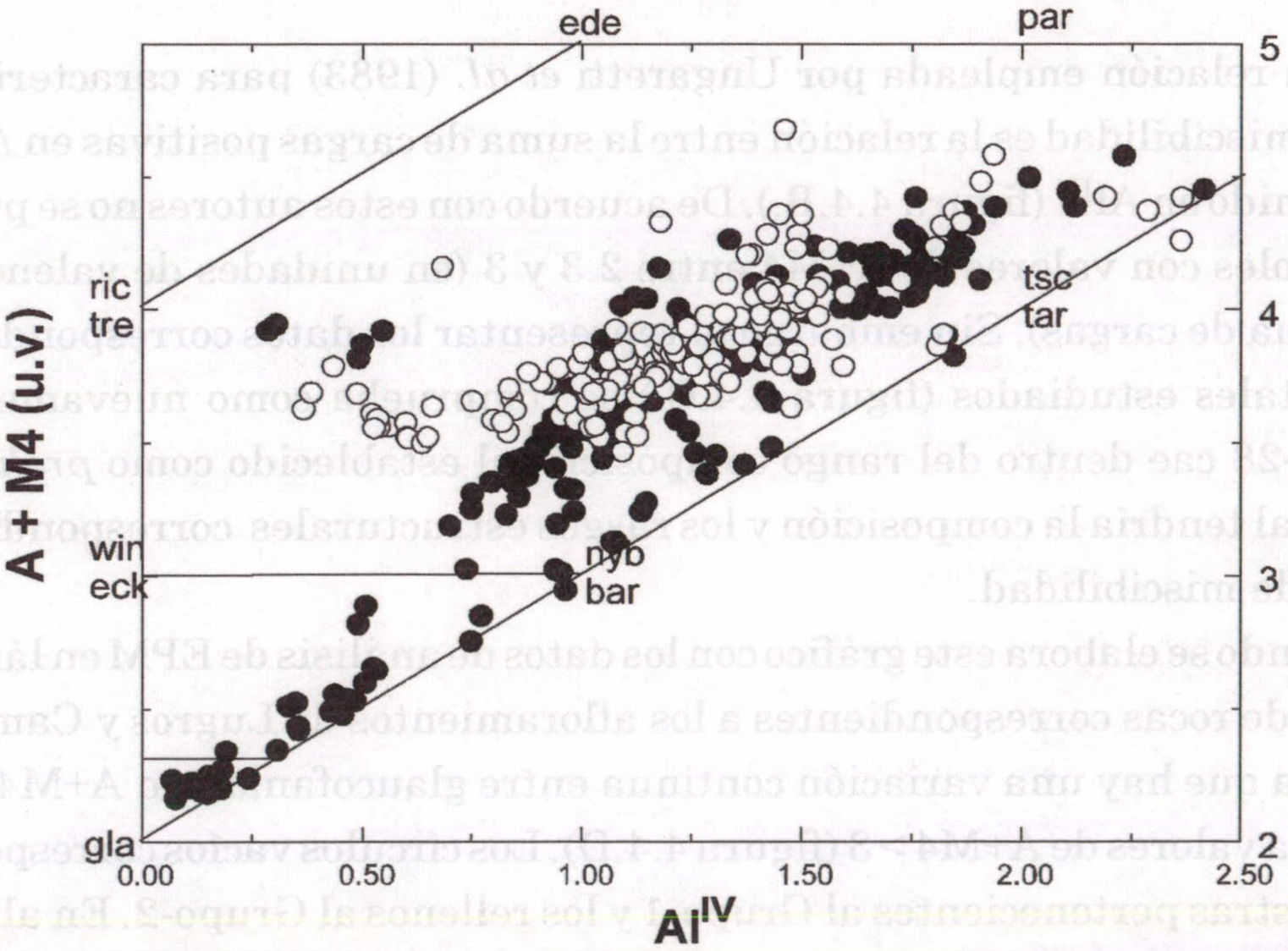


Figura 4.4.D. *El mismo diagrama de la figura 4.4.B. esta vez representando los datos de análisis de EMP en anfíboles de las rocas del presente estudio. Los círculos blancos representan las muestras del Grupo-1 y los negros las del Grupo-2. Se observa una distribución contínua desde la glaucofana hasta la pargasita-taramita, cayendo bastantes análisis dentro del campo marcado como prohibido.*

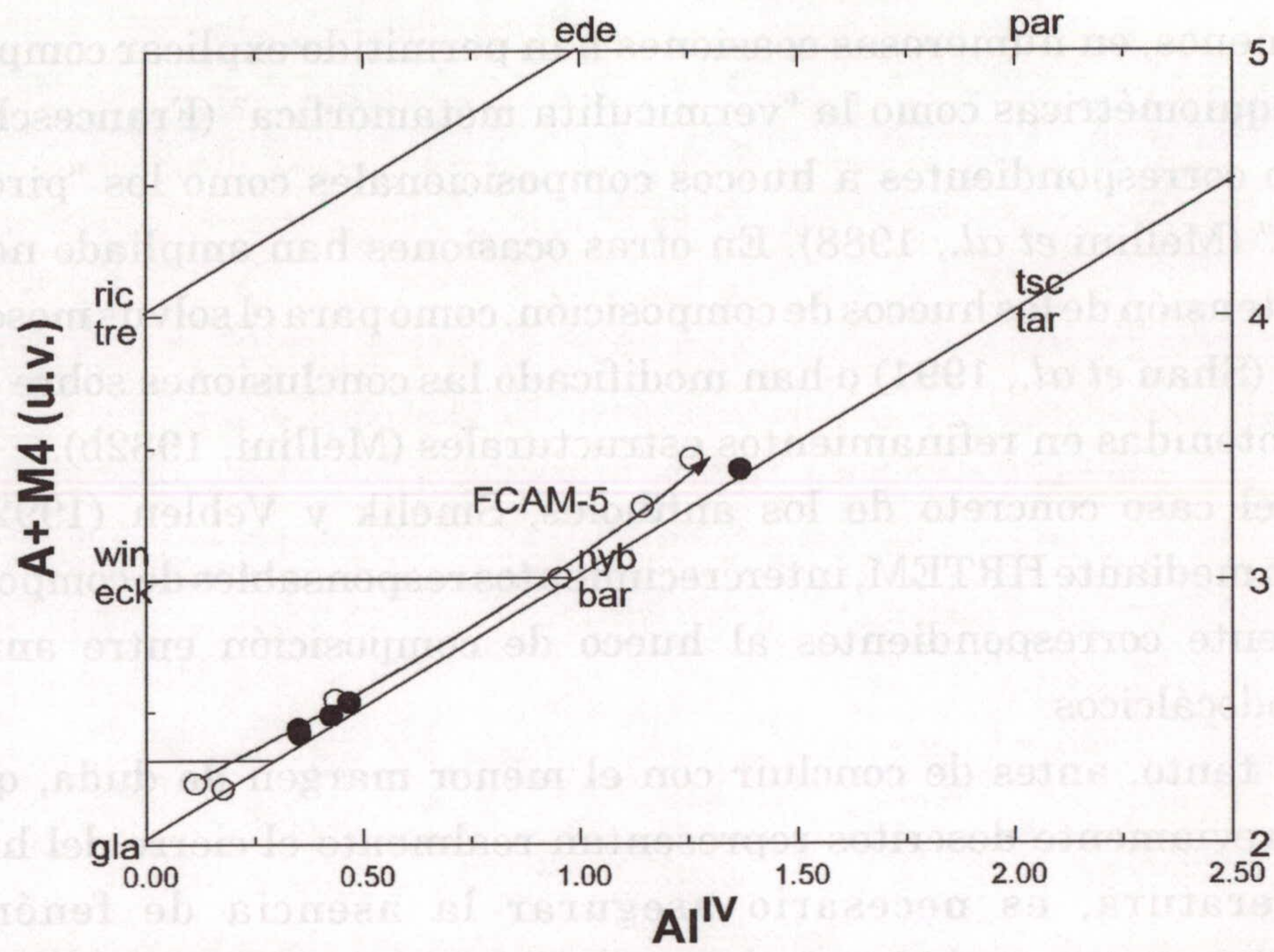


Figura 4.4.E. *Mismo diagrama de la figura 4.4.B. Esta vez se han representado los análisis de EMP en dos cristales zonados de la muestra FCAM-5, siendo la zonación desde núcleos ricos en glaucofana a bordes barroisíticos. Se observa que la zonación es contínua.*

A modo de ejemplo, la figura 4.4.E. representa la evolución de dos cristales zonados de la muestra FCAM-5. La flecha indica el sentido de centro a borde. Los puntos rellenos y los vacios se refieren a dos cristales diferentes. Generalmente, los cristales incluidos dentro de los granates corresponden a glaucofanas con A+M4 < 2.3 u.v. En la matriz, en los cristales zonados se encuentran núcleos con A+M4 < 2.3 u.v. o bien 2.3 < A+M4 < 3 u.v. y bordes con A+M4 > 3 u.v. De este modo, parece ser que las composiciones "anómalas" crecieron después que los granates, ya que no son englobadas por este mineral.

Tanto los datos de EMP como los de SRef sustentan la hipótesis de que determinados anfíboles de las eclogitas nevado-filábrides presentan composiciones que demuestran el cierre del hueco de composición entre anfíboles sódicos y sodo-cálcicos a altas temperaturas tal y como proponen Reynard y Ballevre (1988) y Maresch *et al.* (1982a). No obstante, el uso creciente, en los últimos años, de técnicas especialmente muy resolutivas como las imágenes de electrones retrodispersados (BSE) o la microscopía electrónica de transmisión (TEM) han puesto de manifiesto fenómenos a escala submicroscópica que, en sentido amplio, caen dentro del denominado tradicionalmente cristal real.

Tales fenómenos, en numerosas ocasiones han permitido explicar composiciones no estequiométricas como la "vermiculita metamórfica" (Franceschelli *et al.*, 1986) o correspondientes a huecos composicionales como los "piroxenos subcálcicos" (Mellini *et al.*, 1988). En otras ocasiones han ampliado notablemente la extensión de los huecos de composición, como para el solvus moscovita-paragonita (Shau *et al.*, 1991) o han modificado las conclusiones sobre orden-desorden obtenidas en refinamientos estructurales (Mellini, 1982b).

Para el caso concreto de los anfíboles, Smelik y Veblen (1992) han identificado mediante HRTEM, intercrecimientos responsables de composiones aparentemente correspondientes al hueco de composición entre anfíboles sódicos y sodocálcicos.

Por lo tanto, antes de concluir con el menor margen de duda, que los anfíboles previamente descritos representan realmente el cierre del hueco a alta temperatura, es necesario asegurar la asencia de fenómenos submicroscópicos responsables de tales composiciones "anómalas". Ello ha aconsejado un estudio mediante microscopía electrónica de transmisión a todas las escalas, apoyado por datos microanalíticos.

Se han seleccionado las muestras JI-28, FCAM-5 y FCAM-23, aquellas que según los datos de EMP y SRef presentan características estructurales y composiciones que violan de forma más patente el hueco de miscibilidad.

Se pegaron los aros, para obtener secciones adelgazadas, sobre los núcleos de los cristales, ya que los mismos representan la posición textural donde según las técnicas previamente descritas existen composiciones "prohibidas".

No se han observado en ninguna zona de ninguna de las tres muestras estudiadas intercrecimientos u otro tipo de defectos que pudieran explicar las composiciones "anómalas". Las muestras son homogéneas desde una escala equivalente a la de la microsonda electrónica (figura 4.4.F.) hasta el nivel reticular (figuras 4.4.G.a y 4.4.G.b.). Tanto las imágenes de electrones transmitidos, como la difracción de electrones (recuadros de las figuras 4.4.G.a. y 4.4.G.b.) demuestran que los granos estudiados pueden considerarse cristales únicos en sentido estricto. Las únicas microestructuras encontradas son pequeñas dislocaciones (figura 4.4.H.). Las figuras 4.4.G.a. y 4.4.G.b. pueden considerarse representativos de más de 15 fotos obtenidas sobre las tres muestras estudiadas.

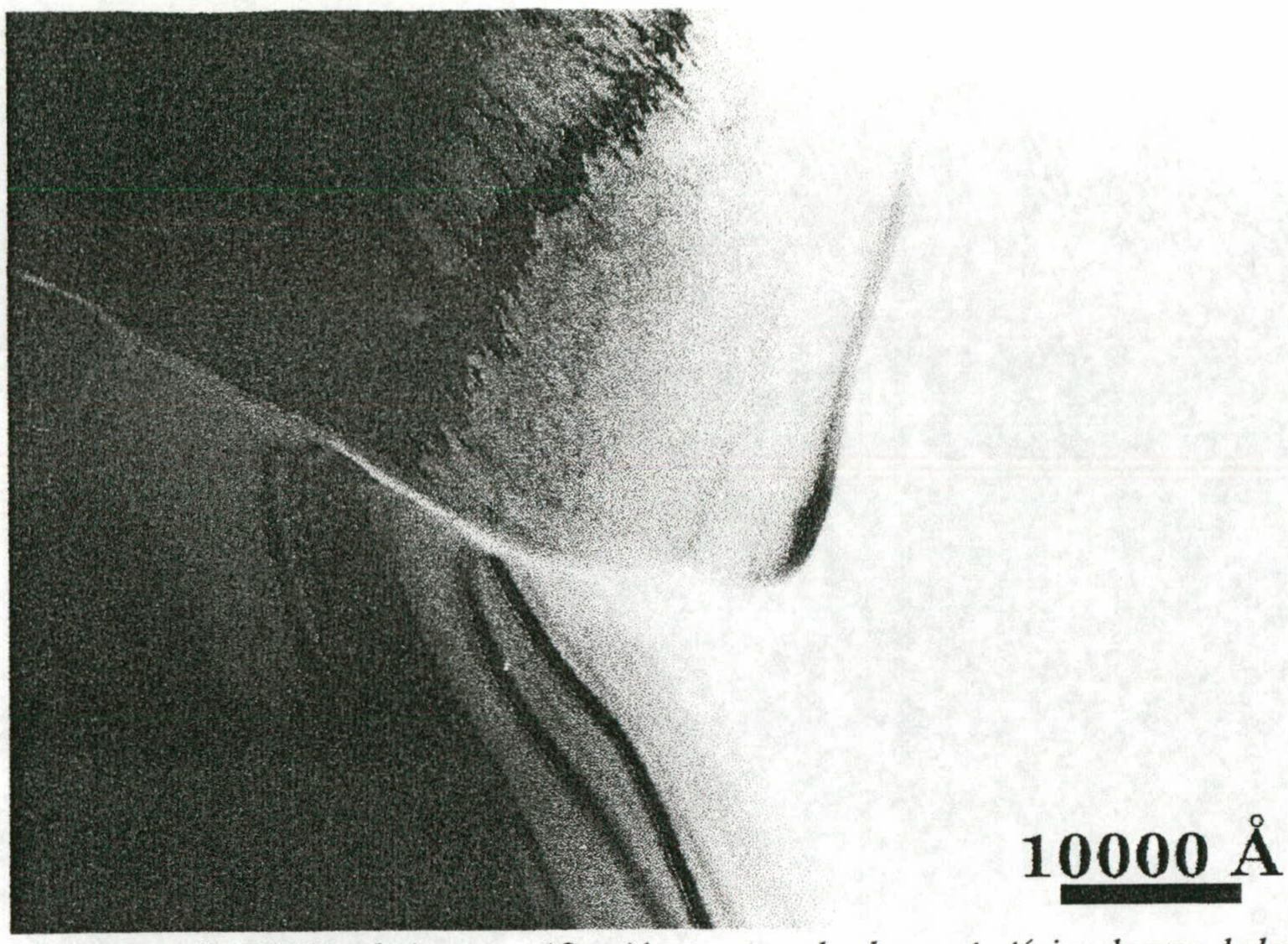


***Figura* 4.4.F.** *Imagen de TEM en baja margnificación mostrando el aspecto típico de uno de los cristales estudiados.*

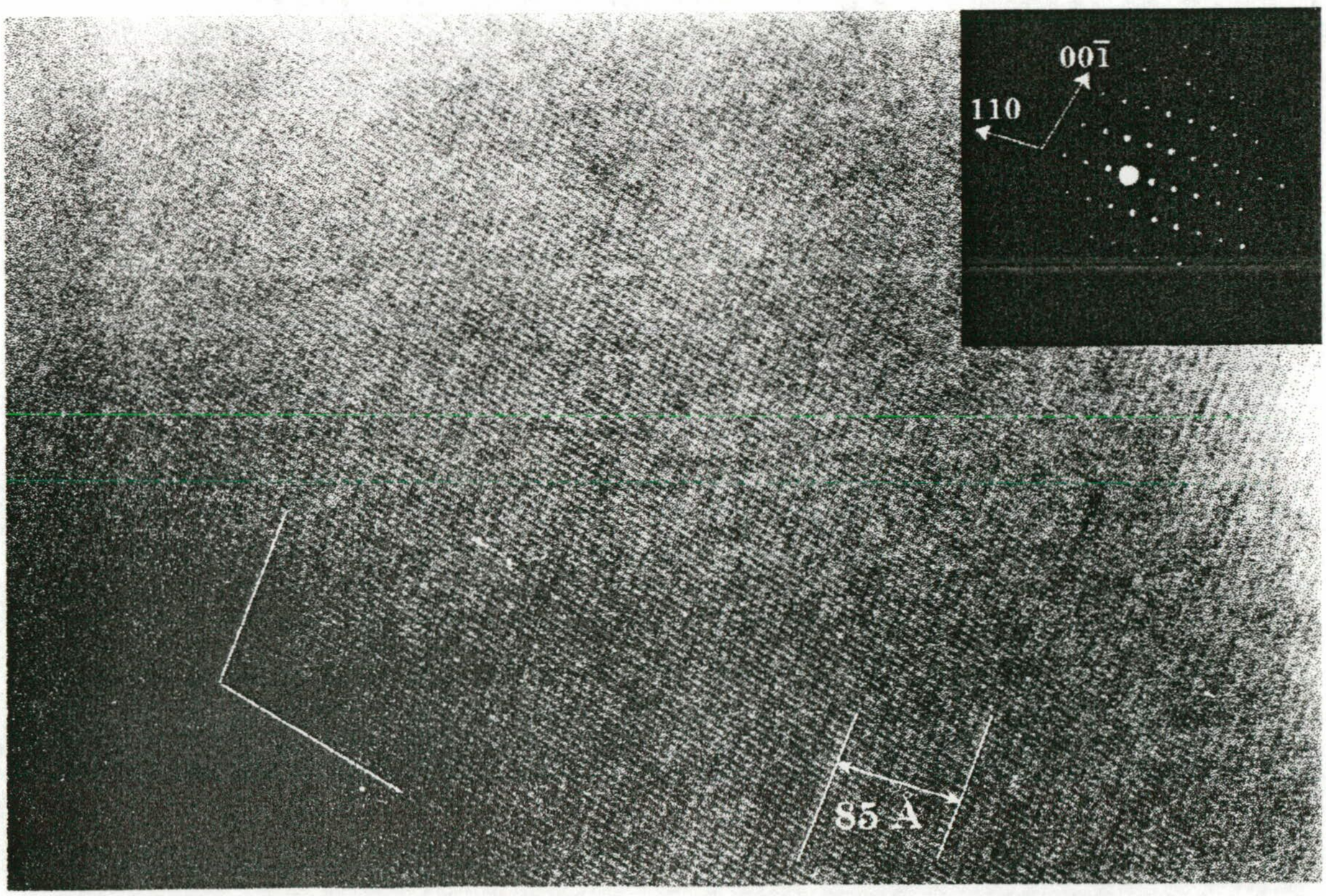


***Figura* 4.4.G.a.** *Imagen bidimensional de alta resolución de uno de los anfíboles estudiados. No se observan ningún tipo de intercrecimiento y los cristales son homogéneos.*

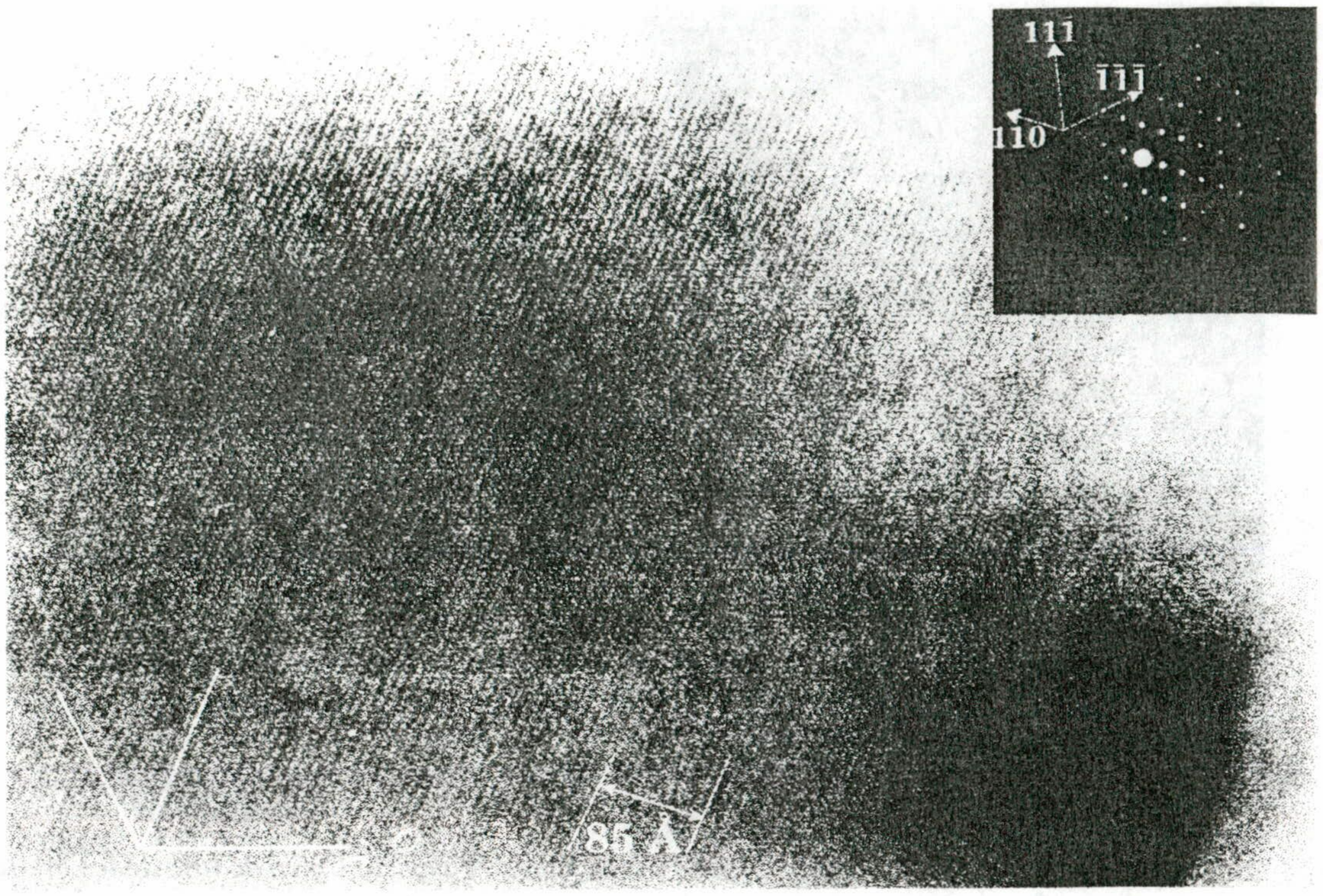


Figura *4.4.G.b. Imagen de alta resolución mostrando el aspecto de uno de los cristales estudiados. La imagen presenta tres espaciados diferentes indicados en el recuadro superior izquierdo.*

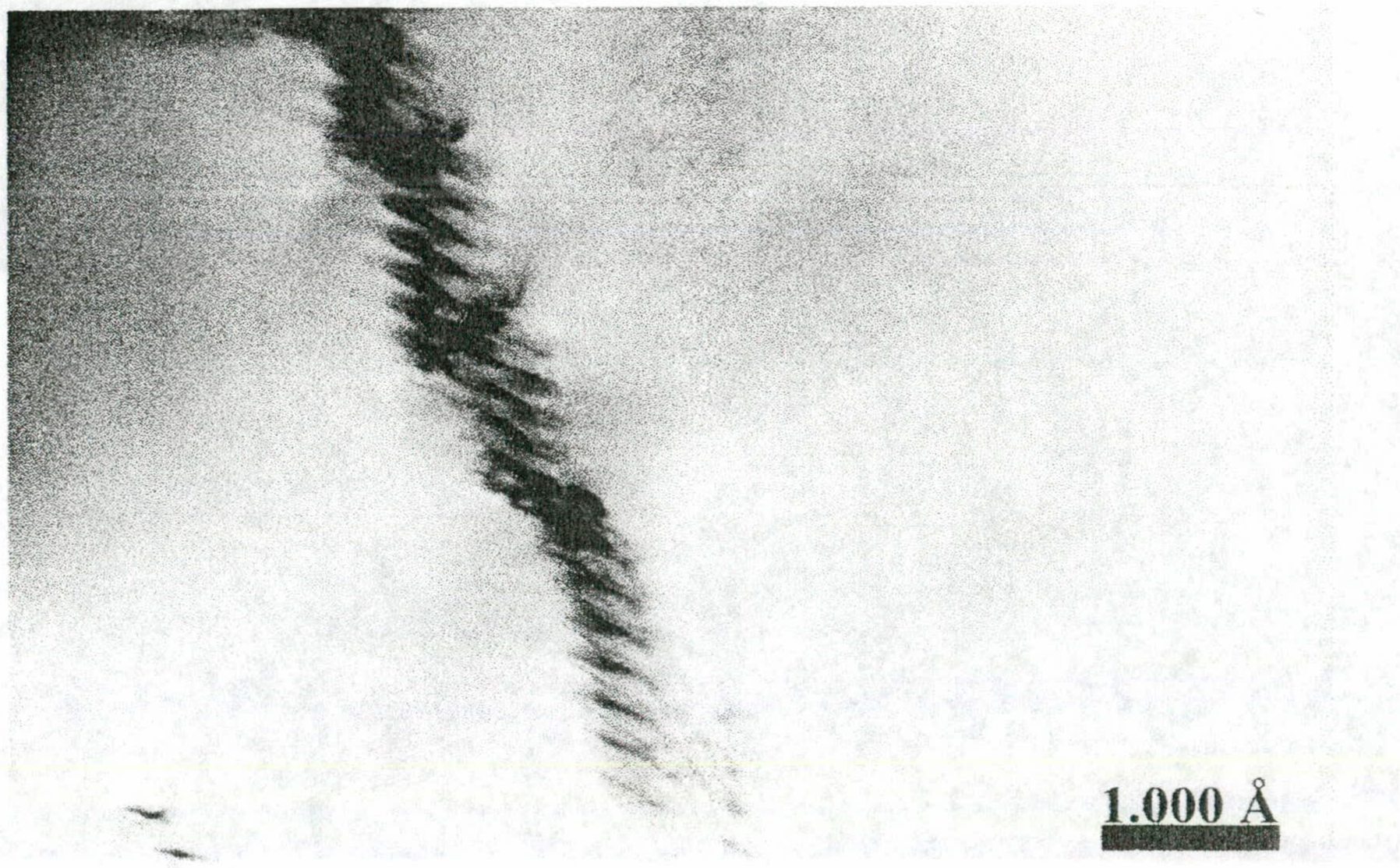


Figura *4.4.H. Imagen de una pequeña dislocación prsente en uno de los cristales estudiados. Los defectos en estos cristales son poco frecuentes.*

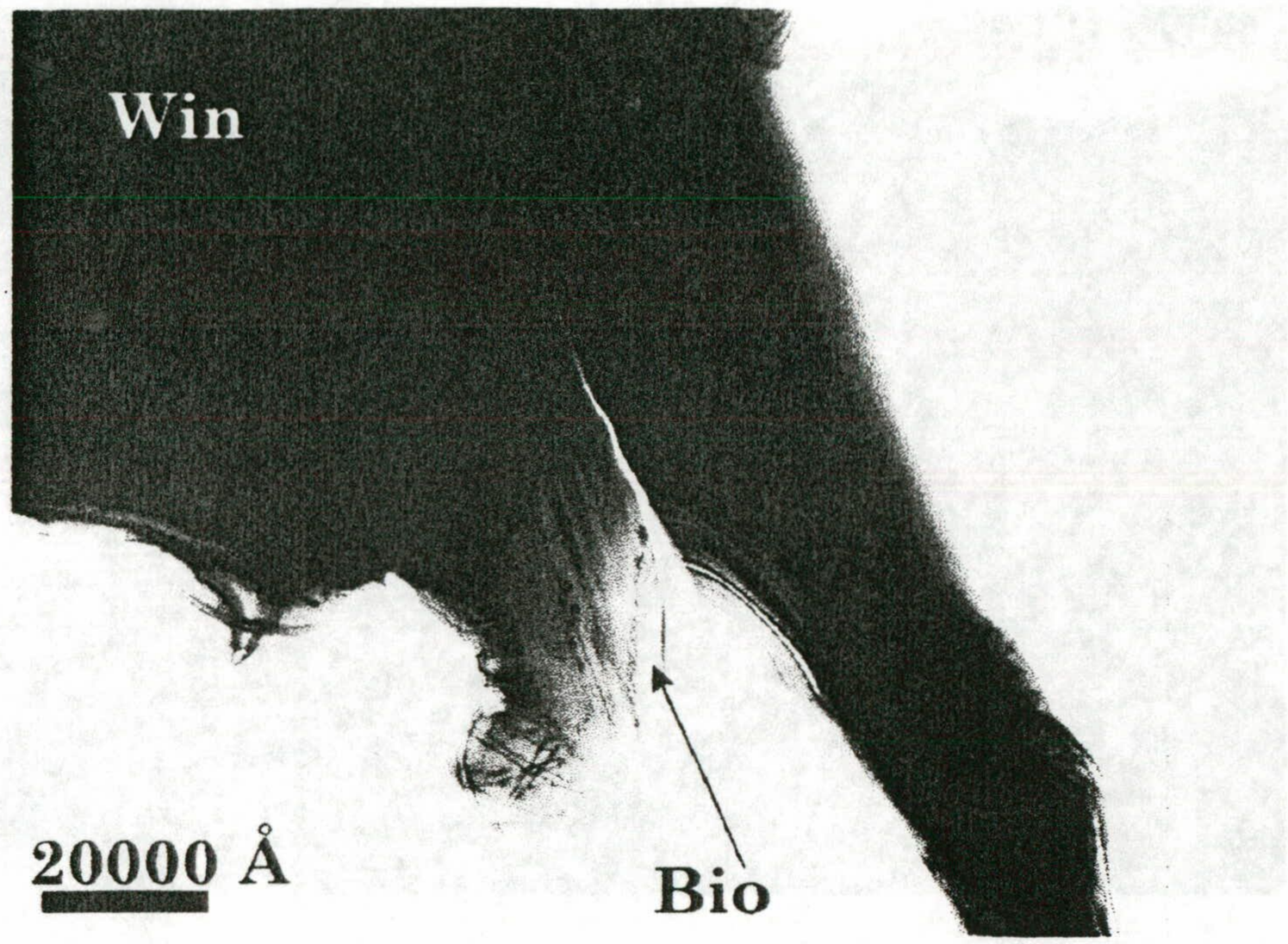


Figura 4.4.I.a. *Imagen de baja magnificación de un intercrecimiento biotita-clorita encontrado dentro de los cristales de anfíbol estudiados.*

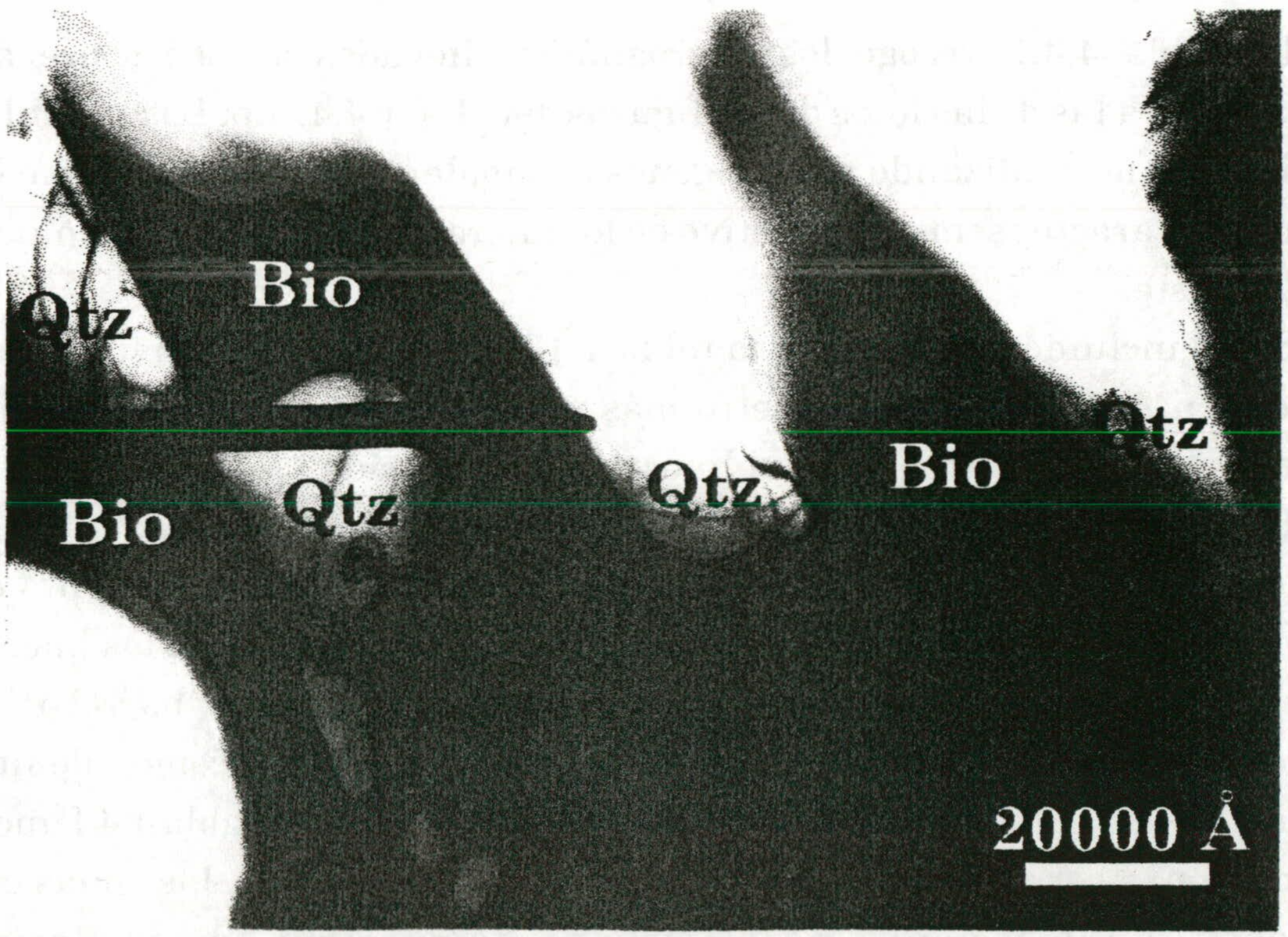


Figura 4.4.I.b. *Imagen de baja magnificación de un intercrecimiento biotita-clorita-cuarzo encontrado dentro de los cristales de anfíbol estudiados.*

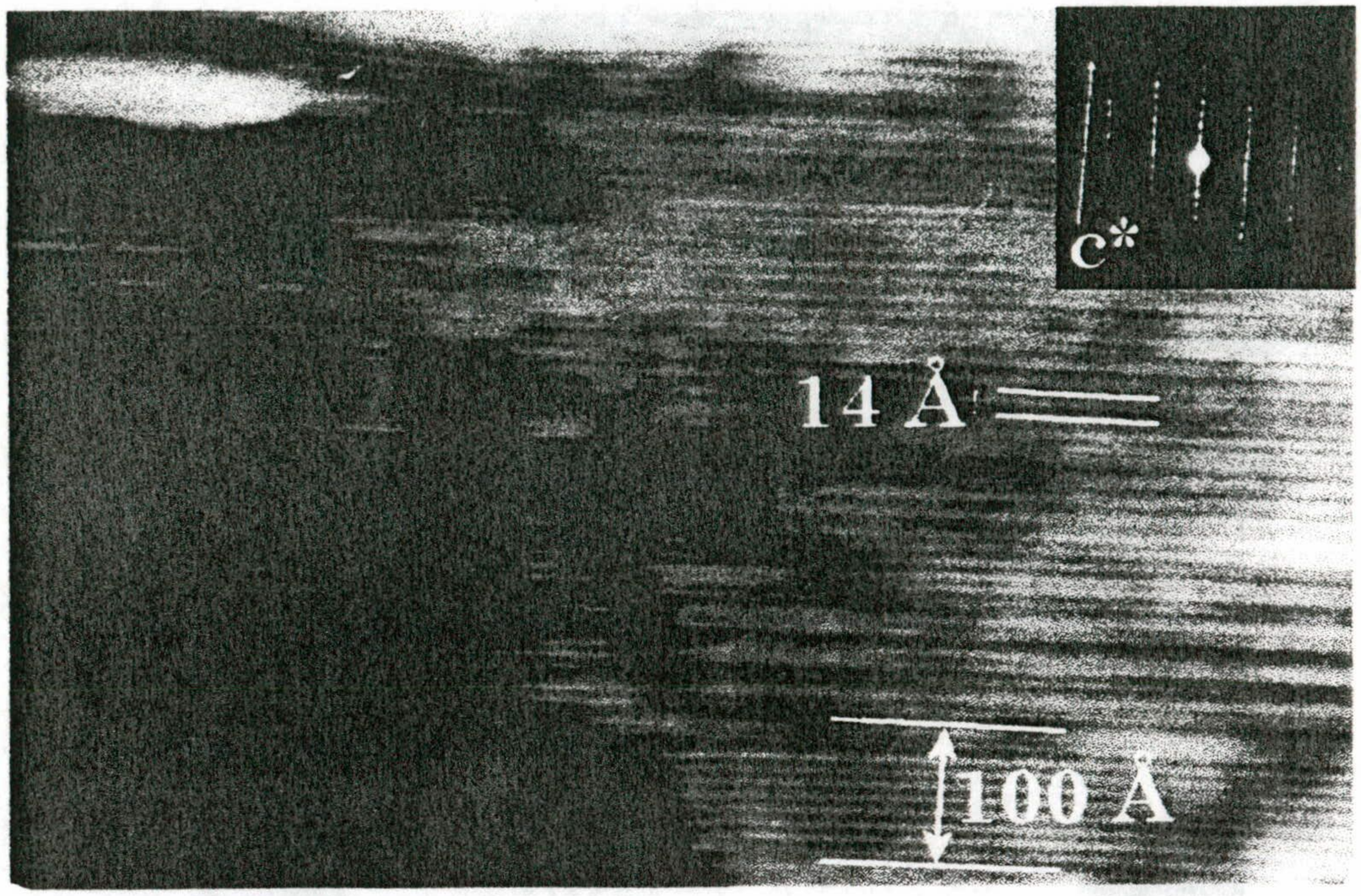


Figura 4.4.J. *Imagen de alta resolucion de un intercrecimiento biotita-clorita encontrado dentro de los cristales de anîbol estudiados. Los paquetes de clorita son pequeños (de 5 a 15 celdillas) y discontínuos.*

La tabla 4.4.I. recoge los microanálisis llevados a cabo sobre áreas equivalentes a las de las fotos de las figuras 4.4.G.a. y 4.4.G.b. Las fórmulas se han obtenido normalizando a 24 oxígenos y considerando todo el Fe como Fe^{2+}, dado que el carácter semicuantitativo de los microanálisis en TEM impide otro tipo de ajuste.

Se ha incluido asimismo en la tabla 4.4.I. la carga formal en unidades de valencia en A+M4, como parámetro más indicativo tanto de la zonación del anfíbol como de su pertenencia al hueco de composición.

Los errores analíticos derivados de la dificultad del análisis de Na en EDS y de los problemas de normalización motivados por el desconocimiento de la proporción de Fe^{3+}, pueden haber causado un exceso de Fe^{2+} en los huecos M y una disminución de Na en M4, lo que provoca que winchitas y barroisitas, de acuerdo con los datos de EMP, puedan aparecer en AEM como edenitas y delmismo modo glaucofanas como winchitas. No obstante, la tabla 4.4.I. incluye composiciones correspondientes al hueco de miscibilidad en las zonas cuyas imágenes y difracciones de electrónes demuestran la ausencia de deshomegeneidades.

Tabla 4.4.I. *Análisis de AEM en anfíboles.*

Muestra	Espectro		Si	Al^{IV}	ΣT	Al^{VI}	Ti	Fe	Mg	$\Sigma M_{(1,2,3)}$	Ca	Na	Fe^{2+}	ΣM_4	Na	K	Σ A	XFe	XCa	A+M4
FCAM-5	FCAM5G1	gla	7.848	0.152	8.000	1.597	0.000	1.295	2.108	5.000	0.133	1.794	0.073	2.000	0.348	0.000	0.348	0.393	0.069	2.554
FCAM-5	FCAM5W1	ed	7.033	0.967	8.000	0.654	0.000	1.541	2.805	5.000	1.353	0.327	0.320	2.000	0.639	0.022	0.662	0.399	0.805	4.335
FCAM-5	FCAM5B1	ed	6.755	1.245	8.000	0.794	0.000	1.619	2.586	5.000	1.367	0.268	0.365	2.000	0.718	0.000	0.718	0.434	0.836	4.451
FCAM-5	FCAM5B2	ed	6.886	1.114	8.000	0.724	0.056	1.632	2.589	5.000	1.363	0.253	0.384	2.000	0.755	0.068	0.823	0.438	0.844	4.571
JI-28	JI28ANF1	ed	7.263	0.737	8.000	0.391	0.000	1.928	2.682	5.000	1.277	0.104	0.619	2.000	0.450	0.000	0.450	0.487	0.925	4.346
JI-28	JI28GW1	win	7.712	0.288	8.000	1.321	0.000	1.244	2.435	5.000	0.482	1.214	0.304	2.000	0.180	0.000	0.180	0.389	0.284	2.966
JI-28	JI28GW2	win	7.592	0.408	8.000	1.209	0.000	1.335	2.456	5.000	0.560	1.145	0.295	2.000	0.344	0.000	0.344	0.399	0.329	3.199
JI-28	JI28GW3	Fe-win	7.736	0.264	8.000	1.270	0.000	1.782	1.948	5.000	0.627	1.006	0.367	2.000	0.000	0.000	0.000	0.525	0.384	2.994
JI-28	JI28G4K	win	7.643	0.357	8.000	1.182	0.000	1.651	2.167	5.000	0.864	0.919	0.217	2.000	0.094	0.000	0.094	0.463	0.485	3.175
JI-28	JI28GW5K	Fe-win	7.487	0.513	8.000	0.925	0.000	1.976	2.099	5.000	1.036	0.588	0.376	2.000	0.176	0.000	0.176	0.528	0.638	3.588
JI-28	JI28GW4K	Fe-horn	7.297	0.703	8.000	0.656	0.000	2.489	1.855	5.000	1.141	0.326	0.533	2.000	0.374	0.000	0.374	0.620	0.778	4.047
JI-28	JI28G5K	Fe-horn	7.153	0.847	8.000	0.368	0.000	3.122	1.511	5.000	1.490	0.000	0.534	2.024	0.431	0.018	0.448	0.708	1.000	4.497
JI-28	JI28GWB1	win	7.578	0.422	8.000	1.225	0.000	1.580	2.195	5.000	0.679	0.916	0.404	2.000	0.114	0.000	0.114	0.475	0.426	3.197
JI-28	JI28GWB1K	win	7.543	0.457	8.000	1.251	0.000	1.642	2.107	5.000	0.750	0.854	0.396	2.000	0.060	0.014	0.074	0.492	0.468	3.220
JI-28	JI28GW4	Fe-horn	7.278	0.722	8.000	0.687	0.000	2.512	1.801	5.000	1.182	0.303	0.514	2.000	0.339	0.018	0.357	0.627	0.796	4.053
JI-28	JI28GW5	Fe-bar	7.409	0.591	8.000	0.987	0.000	1.945	2.068	5.000	1.041	0.644	0.315	2.000	0.249	0.000	0.249	0.522	0.618	3.605
JI-28	JI28GW1K	win	7.712	0.288	8.000	1.321	0.000	1.244	2.435	5.000	0.482	1.214	0.304	2.000	0.180	0.000	0.180	0.389	0.284	2.966
JI-28	JI28GW2K	win	7.519	0.481	8.000	1.131	0.000	1.374	2.495	5.000	0.609	1.109	0.283	2.000	0.458	0.000	0.458	0.399	0.354	3.350
JI-28	JI28GW3K	Fe-win	7.731	0.269	8.000	1.262	0.000	1.944	1.795	5.000	0.677	0.919	0.367	1.963	0.000	0.000	0.000	0.563	0.424	3.007
JI-28	JI28G4	bar	7.460	0.540	8.000	1.079	0.000	1.554	2.367	5.000	0.901	0.840	0.259	2.000	0.301	0.014	0.315	0.434	0.518	3.475
JI-28	JI28G5	Fe-ed	7.042	0.958	8.000	0.328	0.000	3.079	1.593	5.000	1.514	0.000	0.521	2.035	0.560	0.009	0.569	0.693	1.000	4.639

XFe = XFe2+/(Fe2++Mg)

XCa = Ca/(Na+Ca)

A+M4 = A+M4 v.u.

Durante el estudio mediante TEM se detectó la presencia en algunas áreas de las muestras, de intercrecimientos biotita-clorita (figura 4.4.I.a.) y biotita-clorita y cuarzo (figura 4.4.I.b.). En la figura 4.4.J. se observa una imagen de HRTEM del intercrecimiento a escala reticular clorita-biotita. La tabla 4.4.II. incluye un microanálisis de tal intercrecimiento que presenta una composición mixta entre clorita y biotita. Tales intercrecimientos han sido frecuentemente descritos en bibliografía (ej. Maresch et al., 1985) y pueden ser interpretados de varias formas: 1) como desestabilización de la clorita en un medio rico en K (Maresch et al., 1985); 2) como una alteración retrógrada no completa de la biotita (Sánchez-Navas *et al.*, 1993); o 3) como una reacción de desestabilización de una fase previa (anfíbol?) cuyos productos sean clorita y biotita. La determinación de cual de las hipótesis posibles es la correcta en los anfíboles nevado-filábrides necesitaría estudios dirigidos específicamente a

Tabla 4.4.II. *Análisis de intercrecimiento biotita-clorita.*

Muestra	FCAM-5	FCAM-5
Espectro	*FCAM5BI1*	*FCAM5BI1*
	Norm.Biotita	Norm.Clorita
Si	34.388	34.388
Al	17.021	17.021
Fe	11.446	11.446
Mg	25.164	25.164
Ti	0.706	0.706
Ca	0.495	0.495
Na	2.504	2.504
K	8.277	8.277
Si	2.851	3.629
Al^{IV}	1.149	0.371
Al^{VI}	0.263	1.425
Ti	0.059	0.075
Fe^{2+}	0.949	1.208
Mg	2.086	2.656
Σ Y	3.357	5.363
Ca	0.041	0.052
Na	0.208	0.264
K	0.686	0.873
Σ X	0.935	1.190
Σ Cat.	8.292	10.553
$XFe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$	0.313	0.313

este problema y cae fuera de los objetivos de este trabajo. No obstante cualquiera que sea la misma, la naturaleza de los productos indica que deben estar relacionados con la parte retrógrada en facies de esquistos verdes de la evolución metamórfica de la cadena.

Soto (1991) describó mica marrón y clorita reemplazando las crositas zonadas a barroisitas de los micaesquistos con albita y granate de la Unidad de Bédar-Macael en el área de Lubrín al este de Sierra de Filábres. También encuentra paragonita y clorita que crecen en las fracturas de los anfíboles y consideró estas paragénsesis relacionadas con una alteración tardía en facies de esquistos verdes.

4.5. DISCUSIÓN.

4.5.1. Procedimientos de Normalización.

El establecimiento de criterios para la normalización de las fórmulas cristaloquímicas a partir de análisis de microsonda es uno de los problemas básicos en la interpretación de tales datos. Por tanto, una de las mayores utilidades de la comparación entre datos de SRef y EMP es obtener información sobre los procedimientos de normalización capaces de producir fórmulas más ajustadas a la realidad. Los anfíboles son unos de los grupos minerales más problemáticos para el cálculo de la fórmula. La presencia del hueco A, parcialmente ocupado, impide una normalización a número total de cationes y los contenidos significativos en Fe^{3+} desaconsejan el ajuste a cargas o número de oxígenos. Tampoco es fácil, como se ha comentado en el apartado 4.1.3., normalizar a un número fijo de cationes en determinados huecos pues todos los procedimientos exigen asumciones que no son totalmente exactas.

Los datos de alta calidad de Sref y EMP sobre los propios cristales refinados, obtenidos en este trabajo, permiten obtener las siguientes conclusiones de tipo general sobre el procedimiento de normalización en anfíboles:

1) De todos los procedimientos descritos (apartado 4.1.3.) el ajuste a 13 cationes (excluidos Ca, Na y K) para anfíboles cálcicos y sodo-cálcicos y 15 (excluido sólo el K) para los sódicos, son los que producen resultados más ajustados a la determinación directa en cada hueco, obtenida en los refinamientos de cristal único.

2) Los resultados obtenidos para la mayoría de los elementos son bastante ajustados con diferencias entre Sref y EMP no sistemáticas y que afectan sólo a la segunda cifra decimal en a.f.u. Tal coincidencia de resultados entre métodos basados en técnicas físicas tan diferentes, garantiza la calidad de ambas determinaciones . Los cationes que presentan errores más elevados son el Fe^{2+} y Fe^{3+}, debido al problema de distribución del Fe total obtenido por EMP, que ha de basarse necesariamente en balance de cargas y acumula por tanto los errores de todos los elementos. No obstante, los valores de Fe^{3+} obtenidos de esta forma pueden considerarse razonablemente ajustados, salvo excepciones que se comentarán más adelante.

3) La normalización a número de cationes mencionada produce subestimación del número total de cationes en la fórmula, debido en el caso de 13 (excluidos Ca, Na y K) a que obliga artificialmente a las pequeñas cantidades de Fe^{2+} presentes en M4 a ser consideradas en los otros huecos M, y en el caso de 15 (excluido el K) a que de forma similar obliga al Na del hueco A a entrar en M4. Ambos procedimientos suponen ajustar a 13 y 15 cationes respectivamente cantidades que en realidad son algo superiores (13+FeM4 y 15+NaA). El esquema 15-K producirá determinaciones exageradas de Fe^{3+} dado que el defecto de carga asociado al Al^{IV} se compensará únicamente con la substitución $Fe^{2+} \Rightarrow Fe^{3+}$ al no permitirse la substitución $\square \Rightarrow$ NaA. En cambio, el proceso de normalización a cargas produce sobrestimación del número de cationes ya que considera que todo el Fe aporta 2 cargas positivas, lo que obliga a incrementar artificialmente el número de cationes que ya no tiene en cuenta el exceso de carga aportado por el Fe^{3+}. El factor real para la normalización debe ser pues un valor intermedio, pero indeterminable, entre los obtenidos mediante el número de cationes y cargas u oxígenos.

Los cristales JI-28 y FCAM-23 presentaron las mayores discrepancias en cuanto a contenido en Fe^{3+} junto a un error similar de signo contrario en el contenido en Fe^{2+}, mientras que la discrepancia en los otros elementos asi como en el total de Fe fue del orden de la presente en los otros cristales. Es decir el desajuste afecta exclusivamente a la distribución de Fe entre Fe^{2+} y Fe^{3+}.

Un cambio de aproximadamente 0.4 a.f.u. de Fe^{3+} por Fe^{2+} supondría una variación importante de la distancia de enlace media <M2-O> ya que estos elementos presentan radios iónicos diferentes (0.64Å y 0.76Å, respectivamente) y por ello no parece razonable pensar que el error se deba a los datos de SRef. Los parámetros de acuerdo indican que los datos estructurales correspondientes a ambas muestras y especialmente a FCAM-23 son de alta calidad por lo que cabe desechar la posibilidad de que el error se halle en la determinación de las distancias de enlace.

Teniendo en cuenta que la fórmula a partir de los datos de EMP depende de un balance de cargas y de la restricción numérica de una cantidad determinada de cationes, vale la pena hacer algunas consideraciones sobre el esquema de normalización.

Los cristales en cuestión poseen una composición un tanto peculiar pues

se trata de anfíboles sódico-sodocálcicos. Además presentan una substitución de Riebeckita (Fe^{3+}) variable pero notable. Los esquemas de normalización basados en número de cationes utilizan un número determinado de éstos asumiendo determinadas condiciones que no siempre se cumplen.

El esquema *13-Ca,Na,K* produce determinaciones de Fe^{3+} que podrán ser precisas o inferiores al realmente presente dependiendo de la cantidad de Fe^{2+} en M4 que presente el anfíbol. Es por ello que en estas determinadas composiciones, los esquemas disponibles de normalización no producen estimaciones precisas de la fórmula.

El cristal JI-28 tiene una cantidad importante de Na en A y FCAM-23 de Fe^{2+} en M4. Ambos son respectivamente los problemas de las normalizaciones a 15 (JI-28) y 13 (FCAM-23). Es decir, estas dos muestras ponen de manifiesto el punto débil de cada criterio de normalización.

Una posible solución al problema consiste en normalizar a 13 cationes (excluyendo Ca, Na y K) y obtener una cantidad de Na en M4. Considerando esa contidad, luego se procede a normalizar la suma de cationes excluidos Na y K a 15 - (NaM4-(Fe^{3+}+Al^{VI}+Ti)-2) (Robinson *et al.*, 1982). De este modo se permite la posibilidad de Fe^{2+} en M4 y la entrada de Na en A. Este ajuste se llevó a cabo en el caso de JI-28 y produjo una fómula mucho más próxima a la de SRef, con un valor de Fe^{3+} menos discrepante (tabla 4.5.1.I.). En el apartado 2.4.1. se habló del problema de normalización que presentaron numerosos análisis de las muestras FCAM-5 y FCAM-23 correspondientes precisamente a las composiciones que estamos considerando aquí. Estos anfíboles se caracterizan por que al efectuar una normalización a 15-K presentan valores de trivalentes cercanos o mayores de 2 a.f.u.

Sin embargo, en el caso de los análisis del cristal Anf-16, correspondiente a FCAM-23, no se obtuvieron resultados mejores a los obtenidos mediante *13-Ca,Na,K* (tabla 4.5.1.I.).

Por todo ello y para concluir, parece que la diferencia encontrada en el contenido en Fe^{3+} para este cristal mediante ambos métodos (EMP y SRef) se debe a un problema de normalización de los datos de EMP que para esta particular composición no producen resultados satisfactorios por las razones antes indicadas. Se buscaron esquemas de normalización alternativos pero los resultados no mejoraron significativamente.

Tabla 4.5.1.I. *Comparación de las fórmulas a partir de SRef y de EMP normalizando a 15-($NaM4_{13-Ca,Na,K}$+(Al^{VI}+2Ti+Cr+Fe^{3+})-2).*

Muestra	JI28			FCAM23		
	SREF	EMP	Diff.	SREF	EMP	Diff.
Si	7.646	7.684	-0.038	7.409	7.370	0.040
Al^{IV}	0.354	0.316	0.038	0.591	0.630	-0.040
Al^{VI}	1.148	1.174	-0.026	1.079	1.085	-0.006
Cr		0.002	-0.002		0.001	-0.001
Fe^{3+}	0.425	0.370	0.055	0.402	0.889	-0.486
Ti	0.071	0.013	0.058	0.047	0.021	0.026
Mg	2.414	2.545	-0.132	2.481	2.498	-0.016
Fe^{2+}	0.942	0.882	0.060	0.991	0.505	0.486
Mn		0.014	-0.014		0.001	-0.001
Sum Oct	5.000	5.000		5.000	5.000	
Fe^{2+} M4	0.130	0.197	-0.068	0.088	0.003	0.085
Ca	0.429	0.414	0.014	0.639	0.581	0.057
NaM4	1.441	1.388	0.053	1.273	1.416	-0.142
Sum M4	2.000	2.000	0.000	2.000	2.000	0.000
NaA	0.043	0.124	-0.082	0.282	0.006	0.275
K	0.038	0.009	0.029	0.018	0.023	-0.005
Sum A	0.080	0.133	-0.053	0.300	0.030	0.270
Sum Cat.	15.080	15.133	-0.053	15.300	15.033	0.267
F	0.043	0.000	0.043	0.101	0.000	0.101
Cl	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
OH	1.958	2.000	-0.043	1.899	2.000	-0.101

4.5.2. Cristalquímica de los anfíboles de las metabasitas del Complejo Nevado-Filábride.

Una vez descritos los diferentes elementos estructurales de los anfíboles en estudio (apartado 4.2.), se pueden hacer las siguientes consideraciones con carácter general:

- En el conjunto de 19 cristales analizados cabe considerar dos grupos con comportamiento cristalquímico diferente aunque relacionado. Uno lo componen los cristales de las muestras FLUG-14 y FLUG-62 (figuras 4.2.A., B., E., G., H., I., K. P., entre otras) que corresponden al tipo clasificado como Grupo-1 en

el apartado 2.2.1.a, es decir, las rocas que han preservado las texturas y fábricas ígneas. El segundo grupo de cristales corresponden a muestras clasificadas como Grupo-2. El comportamiento cristalquímico diferente ha de estar relacionado con una historia metamórfica distinta o con los diferentes sistemas químicos a partir de los cuales cristalizan los anfíboles para ambos grupos. En el caso del Grupo-1 tales sistemas serían los dominios texturales (apartado 2.3.1.a) mientras que en los del Grupo-2 podría considerarse la roca completa.

- En la evolución cristalquímica de estos cristales no se ha apreciado ninguna laguna de composición ni estructural que permita hablar de huecos de composición. Si bien el muestreo no es todo lo homogéneo que podría desearse, parece claro que, a la luz de estos datos, se plantea el problema del cierre del hueco de composición entre anfíboles alcalinos y anfíboles sodo-cálcicos. Este aspecto será discutido en el apartado 4.5.3.

- A través del estudio de los diferentes parámetros estructurales y la interrelación entre ellos se observa como las predicciones de los trabajos anteriores en anfíboles de alta presión (Bocchio *et al.*, 1978; Domeneghetti *et al.*, 1980; Domeneghetti *et al.*, 1981a; Domeneghetti *et al.*, 1981b; Ungaretti *et al.*, 1981; Ungaretti *et al.*, 1983; Previde, 1990) se cumplen en los anfíboles de las metabasitas nevado-filábrides. No obstante, las substituciones cambian en función de la historia metamórfica dado que los diferentes trabajos tratan rocas de distintos macizos metamórficos de alta presión. Es remarcable el paralelismo entre la evolución cristalquímica que presentan los anfíboles de las eclogitas de Liset (Previde, 1990) y los estudiados en el presente trabajo. Las substituciones operan en el mismo sentido pero a partir de términos extremos diferentes, dado que las eclogitas de Liset se formaron en condiciones de más alta temperatura (800±100°C; Previde, 1990) que las eclogitas nevado-filábrides (600-650°C) y de mayor presión (3·2 GPa en Liset frente a < 2·0 GPa en las metabasitas nevado-filábrides). Por ello en Liset se parte de nyböitas mientras que la evolución de los anfíboles del Grupo-2 parte de la glaucofana. Asimismo, en Liset las nyböitas van ganando Al^{IV} y Ca en M4 evolucionando hacia magnesio-alumino-taramitas (alcanzando en ocasiones composicones de ferro-ferri-sadanagaitas) mientras que las del Grupo-2 del presente estudio evolucionan hacia ferro-barroisitas y katoforitas y posteriormente a taramitas y pargasitas subsilícicas (figura 4.5.2.A.). La principal diferencia es la ocupación

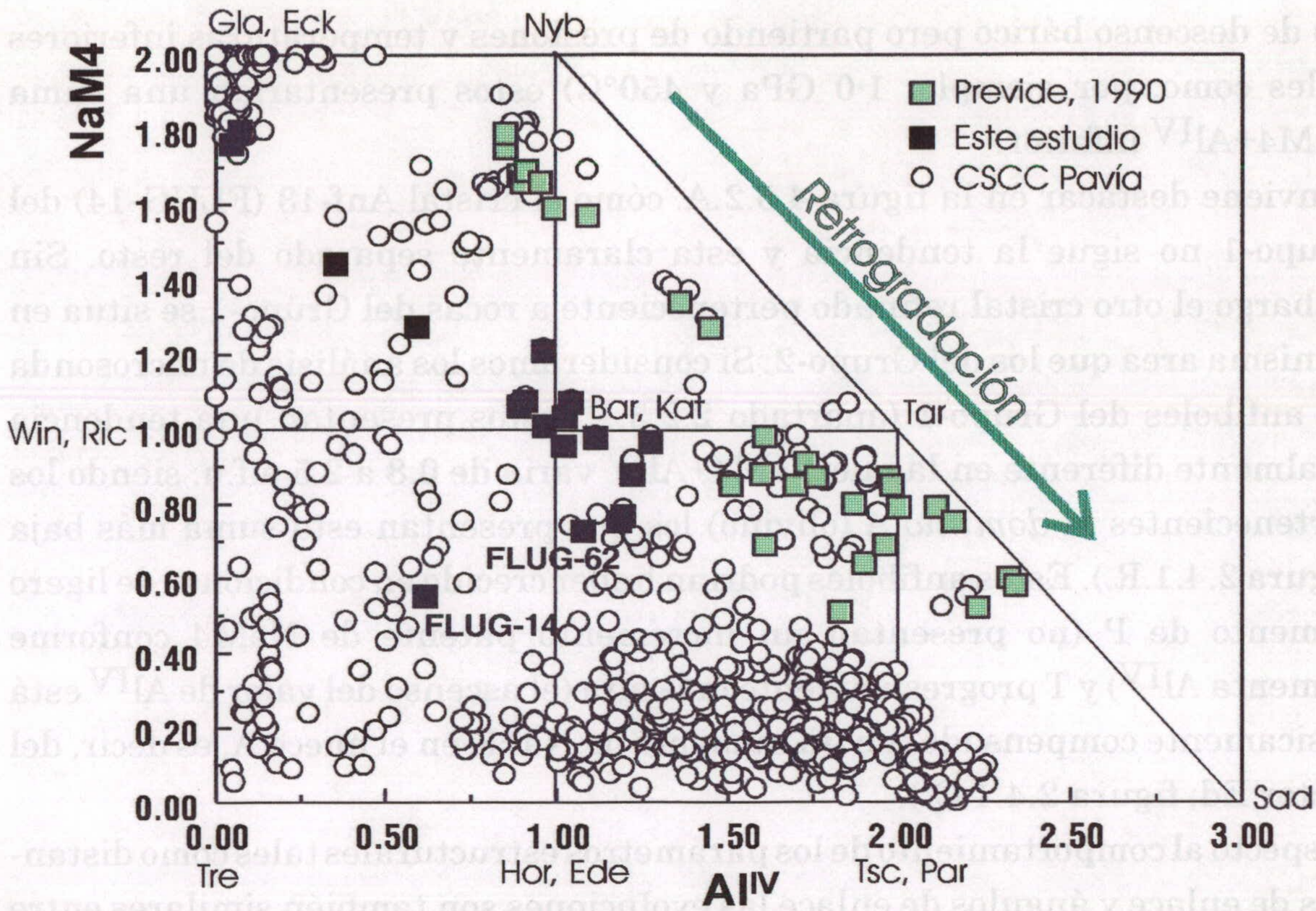


***Figura 4.5.2.A**. Representación de Al^{IV} versus Na en M4. Se han representado todos los anfíboles incluidos en el archivo del CSCC en el momento del refinamiento de los cristales de este estudio. La figura muestra las tendencias diferentes pero paralelas de los cristales de este trabajo y los de Previde (1990) provenientes de Liset (Región del Gneis Occidental, Noruega).*

de A que en los anfíboles de Liset es constante incluso en los términos de más alta presión, mientras que en los anfíboles del Grupo-2 a partir de cierto valor de Al^{IV} (en torno a 1 a.f.u.) aumenta progresivamente conforme lo hace la substitución de Al^{IV} (figura 2.4.1.Q.). Es decir, que mientras que en Liset sólo aumenta el vector Pl, en los anfíboles del Grupo-2 se da una variación en principio sólo de Pl y posteriormente de Pl y Ed.

En la figura 4.5.2.A. también se aprecia que estas tendencias representan evoluciones semejantes relacionadas con diferentes condiciones P-T. A groso modo, los anfíboles de Liset presentan una suma $NaM4+Al^{IV} = 2.60$ a.f.u. mientras que los nevado-filábrides presentan $NaM4+Al^{IV} = 2.00$ a.f.u. Ambas tendencias en los anfíboles de Liset y del Nevado-Filábride estan relacionados con una descompresión con posible aumento de temperatura. En la figura 4.5.2.A. la flecha indica el sentido de la descompresión o retrogresión posteclogítica. Si consideramos anfíboles que crecieran en condiciones simila-

res de descenso bárico pero partiendo de presiones y temperaturas inferiores (tales como, por ejemplo, 1·0 GPa y 450°C) estos presentarían una suma $NaM4+Al^{IV}$ inferior.

Conviene destacar en la figura 4.5.2.A. cómo el cristal Anf-13 (FLUG-14) del Grupo-1 no sigue la tendencia y esta claramente separado del resto. Sin embargo el otro cristal refinado perteneciente a rocas del Grupo-1 se situa en la misma area que los del Grupo-2. Si consideramos los análisis de microsonda los anfíboles del Grupo-1 (apartado 2.2.3.1.) estos presentan una tendencia totalmente diferente en la que $NaM4+Al^{IV}$ varía de 0.8 a 2.5 a.f.u. siendo los pertenecientes al *dominio A* (olivino) los que presentan esta suma más baja (figura 2.4.1.R.). Estos anfíboles podrían haber crecido en condiciones de ligero aumento de P (no presentan un incremento patente de NaM4 conforme aumenta Al^{IV}) y T progresivamente más alta (el ascenso del valor de Al^{IV} está básicamente compensado con un aumento de Na+K en el hueco A, es decir, del vector Ed; figura 2.4.1.Q.).

Respecto al comportamiento de los parámetros estructurales tales como distancias de enlace y ángulos de enlace las evoluciones son también similares entre los anfíboles de Liset y los del Grupo-2 del presente estudio. La retrogradación post-eclogítica es acompañada por: 1) una expansión de la banda octaédrica favorecida por la entrada de Fe^{2+}; 2) la substitución de Na por Ca (figura 2.4.1.R.); 3) la substitución de Si por Al^{IV} (figura 2.4.1.Q.) y 4) el intercambio de trivalentes por divalentes en M2 (figura 2.4.1.T.).

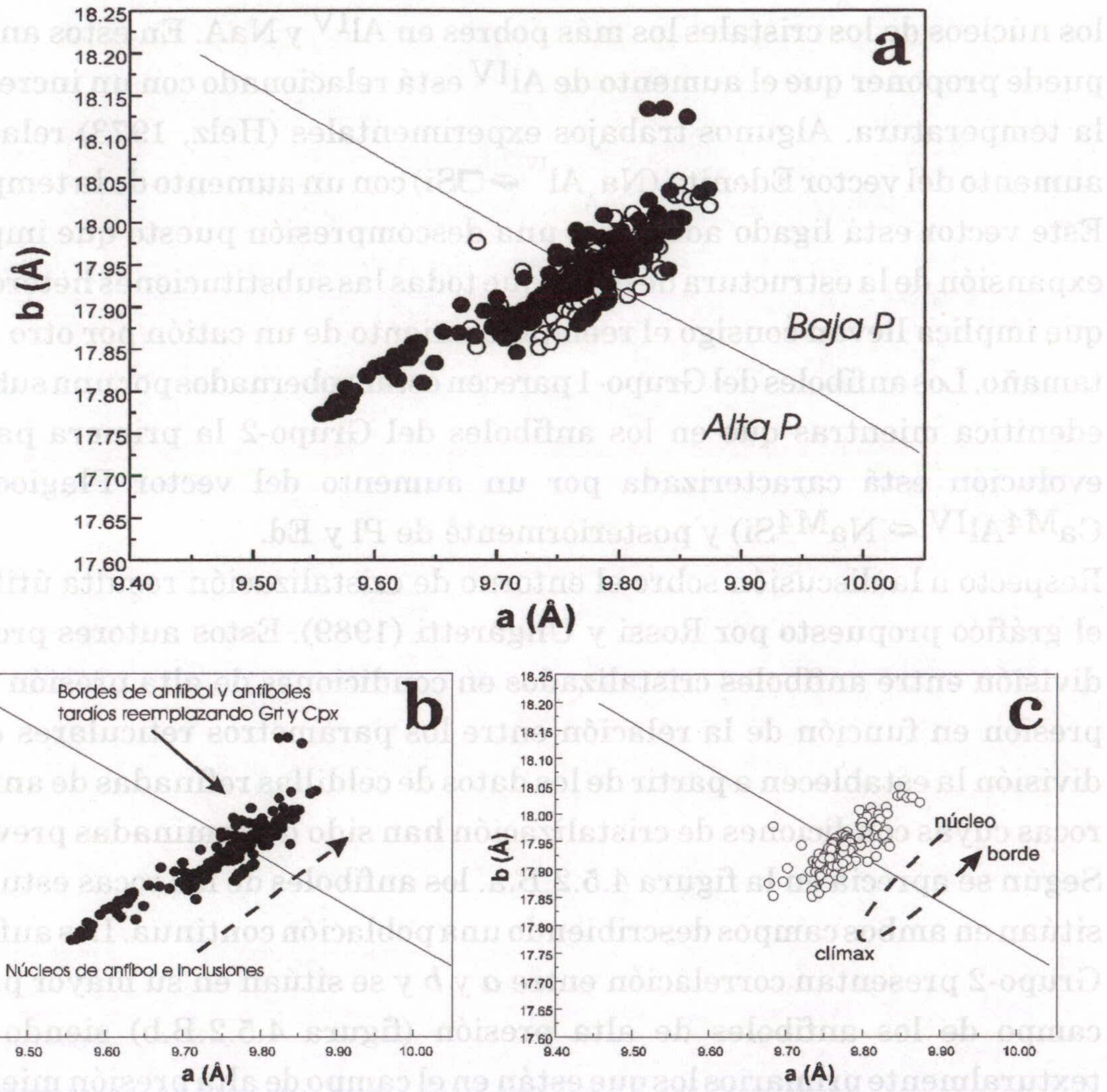
La variación cristalquímica de los anfíboles pertenecientes a rocas del Grupo-1 parece estar más ligada a la composición del sistema. En este grupo el progreso de la substitución tetraédrica no está relacionado con una descompresión simultánea a la blastesis, como se propone para los del Grupo-2. Las relaciones texturales en estos anfíboles no son claras y es difícil establecer una cronología de su blastesis. Es posible diferenciarlos en grupos asociados a las diferentes posiciones texturales relictas que se conservan es estas rocas peculiares. Existen diferencias en cuanto a la composición química de los anfíboles de estos dominios texturales (apartado 2.4.).Cabe destacar que las zonaciones encontradas en los anfíboles de los dominios A mediante los estudios de BSE (figura 2.4.1.E.) muestran el sentido de evolución cristalquímica aquí descrito de incremento de vector pargasita (apartado 2.4.1.) siendo

los núcleos de los cristales los más pobres en Al^{IV} y NaA. En estos anfíboles se puede proponer que el aumento de Al^{IV} está relacionado con un incremento de la temperatura. Algunos trabajos experimentales (Helz, 1973) relacionan el aumento del vector Edenita ($Na_A Al^{IV} \Leftrightarrow \square Si$) con un aumento de la temperatura. Este vector está ligado además a una descompresión puesto que implica una expansión de la estructura de modo que todas las substituciones heterovalentes que implica llevan consigo el reemplazamiento de un catión por otro de mayor tamaño. Los anfíboles del Grupo-1 parecen estar gobernados por una substitución edenítica mientras que en los anfíboles del Grupo-2 la primera parte de la evolución está caracterizada por un aumento del vector Plagioclasa (Pl; $Ca^{M4}Al^{IV} \Leftrightarrow Na^{M4}Si$) y posteriormente de Pl y Ed.

Respecto a la discusión sobre el entorno de cristalización resulta útil emplear el gráfico propuesto por Rossi y Ungaretti (1989). Estos autores proponen la división entre anfíboles cristalizados en condiciones de alta presión y de baja presión en función de la relación entre los parámetros reticulares ***a*** y ***b***. La división la establecen a partir de los datos de celdillas refinadas de anfíboles en rocas cuyas condiciones de cristalización han sido determinadas previamente. Según se aprecia en la figura 4.5.2.B.a. los anfíboles de las rocas estudiadas se sitúan en ambos campos describiendo una población continua. Los anfíboles del Grupo-2 presentan correlación entre ***a*** y ***b*** y se sitúan en su mayor parte en el campo de los anfíboles de alta presión (figura 4.5.2.B.b) siendo aquellos texturalmente primarios los que están en el campo de alta presión mientras que los texturalmente tardíos se sitúan en el de baja presión.

Los anfíboles del Grupo-1 se sitúan a caballo entre los dos campos y se extienden mucho menos hacia el campo de alta presión de lo que lo hacen los del Grupo-2 (figura 4.5.2.B.c). No obstante la figura parece indicar que al menos algunos de los anfíboles de estas rocas no son de baja presión. Estos son precisamente los que corresponden a valores intermedios de substitución tetraédrica (figura 4.3.2.A.c y 4.3.2.B.c).

Dado que la zonación encontrada, mediante BSE, en anfíboles de los dominios A del Grupo-1 indica un enriquecimiento progresivo de Al^{IV} de centro a borde, cabe interpretar que valores progresivamente más elevados de esta substitución tetraédrica representan estadios progresivamente más tardíos en la evolución cristalquímica del anfíbol. Es decir, estos parten con parámetros *a* y *b* relativa-



Fugura 4.5.2.B.a., b. y c. *Relación entre los parámetros a y b de la celdilla calculados a partir de los análisis de EMP realizados en las rocas estudiadas(ver apartado 4.3.2.). La línea marca la división del campo de alta presión del de baja presión propuesta por Ungaretti y Rossi (1989). Los círculos en blanco representan las rocas del Grupo-1 mientras que los negros las del Grupo-2. Los anfíboles del Grupo-2 están claramente en al campo de alta presión y se extienden hasta el de baja presión mientras que las del Grupo-1 caen en la zona de transición entre ambos campos.*

mente más elevados, para disminuir hasta lacanzar los valores mínimos registrados en la figura 4.5.2.B.c coincidiendo con contenidos en Al^{IV} intermedios, para elevarse nuevamente retornando a valores similares a los del principio. Es decir, se produce un incremento de la presión para, posteriormente, volver ésta a su valor inicial (flecha de trazo discontinuo en la figura 4.5.2.B.c). El contenido en NaM4 describe asimismo una evolución similar, es decir, conforme aumenta el Al^{IV}, primero aumenta para disminuir posteriormente (figura 2.4.1.C.). La figura 4.5.2.C. compara los dos tipos de evoluciónes

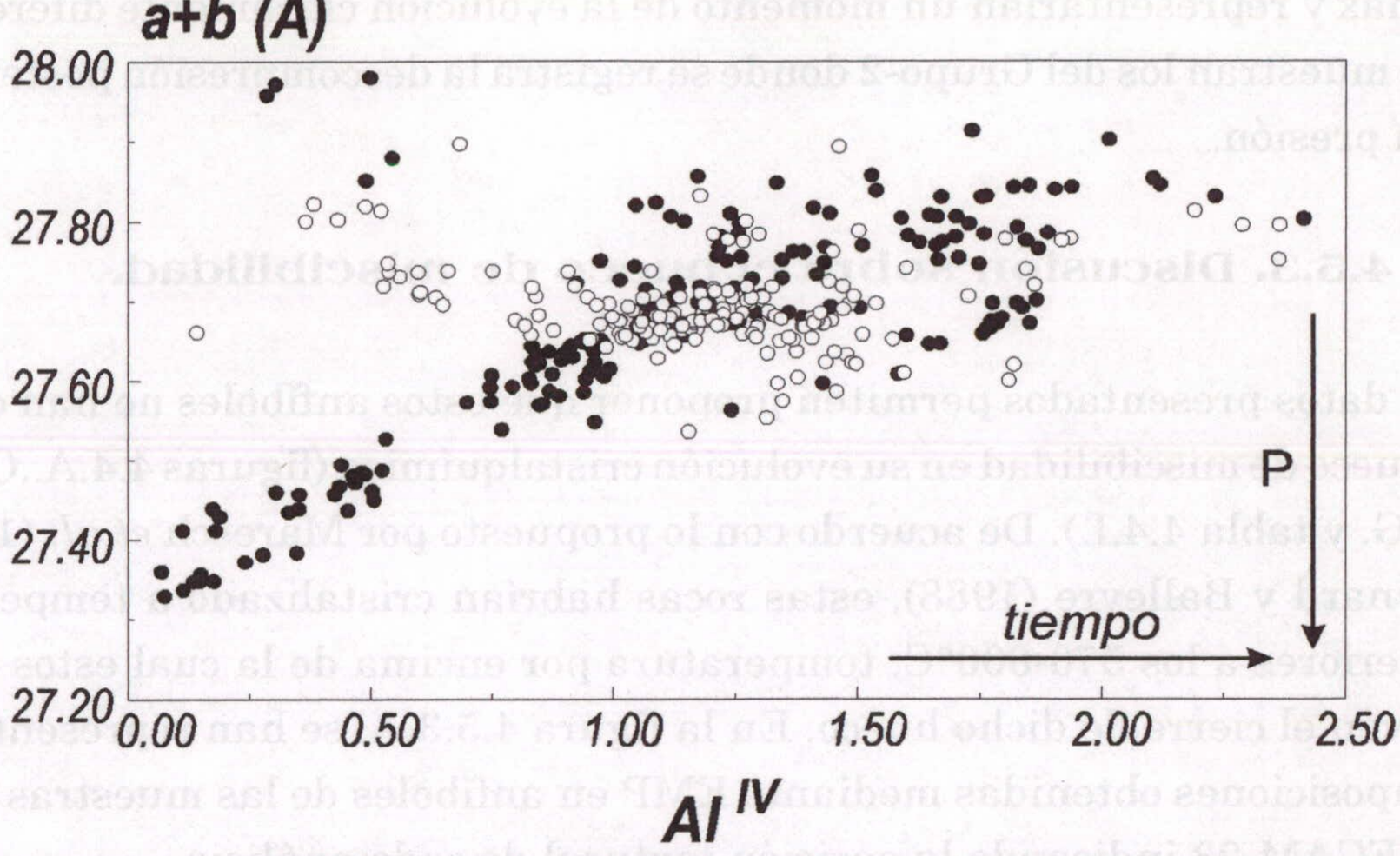


***Figura* 4.5.2.C.** *Diagrama de la evolución bárica de los anfíboles en función de los parámetros de la celdilla* a y b. *Una disminución de a+b es equivalente a un aumento de la presión y un aumento de* Al^{IV} *equivale a un incremeto de tiempo en los anfíboles estudiados.*

descritos para la presión de las rocas de los grupos 1 y 2 respectivamente. El Al^{IV} sirve como monitor de la evolución temporal de ambos sistemas y los parámetros *a* y *b* marcan la evolución bárica.

El diferente comportamiento de los parámetros reticulares de los anfíboles del Grupo-1 esta influido por la composición química de los diferentes dominios texturales, de modo que los anfíboles de los dominios A han cristalizado a partir de un dominio composicional empobrecido en Na. La preservación de texturas ígneas y de dominios composicionales está ligada a una cinética de reacción lenta en relación con una difusión muy limitada. Así, la accesibilidad limitada de Na restringe la composición de estos anfíboles a edenitas y magnesio-hornblendas y no aparece glaucofana. Con ello los parámetros de la celdilla resultan ser mayores que los de los anfíboles texturalmente tempranos de las rocas del Grupo-2, provocando que la interpretación deducida de la figura 4.5.2.B.c. sea una presión probablemente inferior a la real para estos anfíboles. Retomando las observaciones de APDs en los piroxenos del Grupo-1 (apartado 3.4.3.) donde se interpretan los diferentes tamaños de APDs encontrados en un mismo cristal como un aumento progresivo de la temperatura durante el evento de alta presión, los anfíboles del Grupo-1 registrarían la parte prograda del

climax y representarían un momento de la evolución claramente diferente del que muestran los del Grupo-2 donde se registra la descompresión posterior a la alta presión.

4.5.3. Discusión sobre el hueco de miscibilidad.

Los datos presentados permiten proponer que estos anfíboles no han cruzado el hueco de miscibilidad en su evolución cristalquímica (figuras 4.4.A.,C.,D.,E., F., G. y tabla 4.4.I.). De acuerdo con lo propuesto por Maresch *et al.* (1982a) y Reynard y Ballevre (1988), estas rocas habrían cristalizado a temperaturas superiores a los 570-600°C, temperatura por encima de la cual estos autores prevén el cierre de dicho hueco. En la figura 4.5.3.A. se han representado las composiciones obtenidas mediante EMP en anfíboles de las muestras FCAM-5 y FCAM-23 indicando la posición textural de cada análisis.

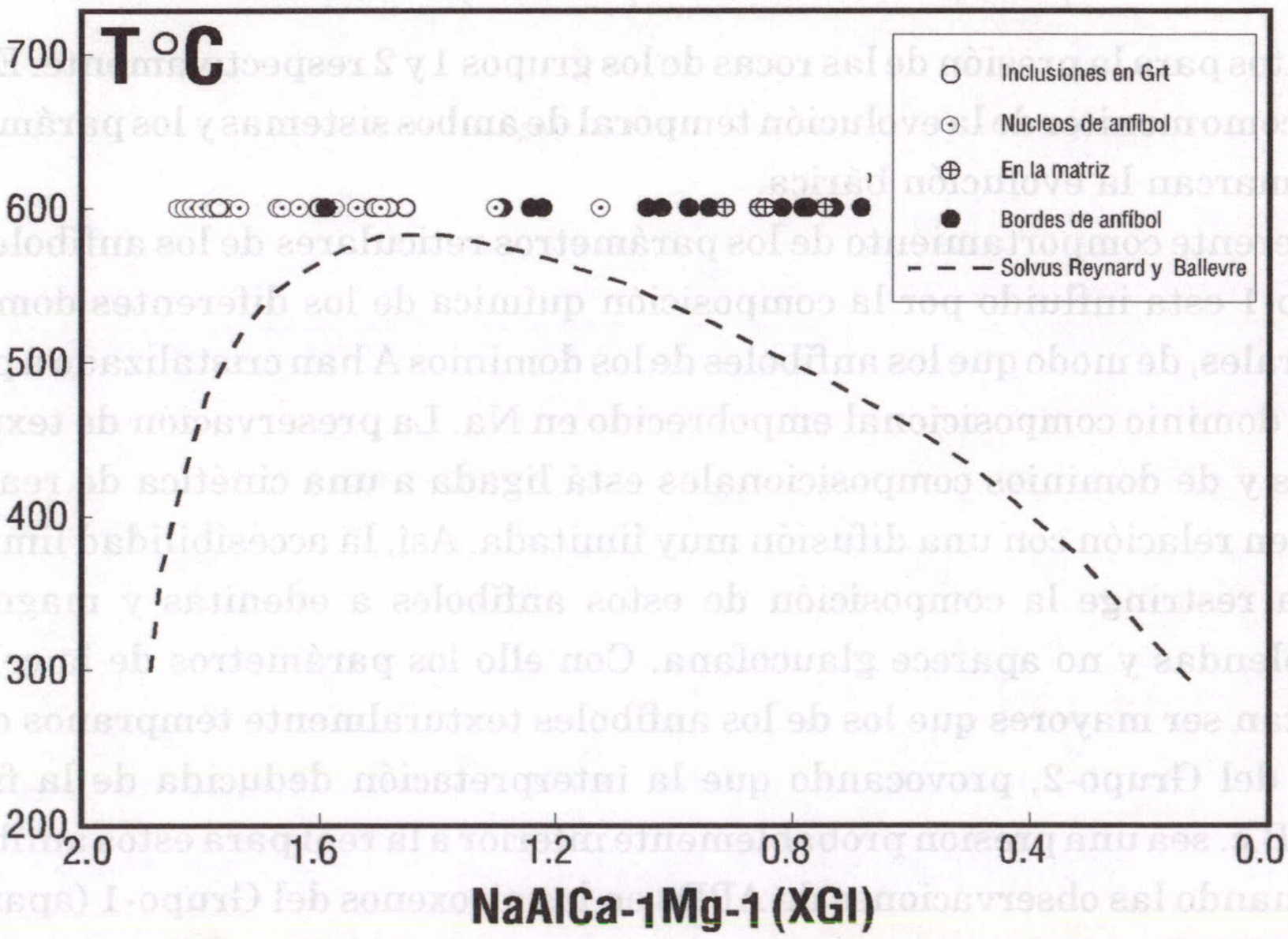


***Figura 4.5.3.A**. Diagrama de fase mostrando el solvus de inmiscibilidad propuesto por Reynard y Ballevre (1988) en el que se han representado las composiciones de algunos de los cristales estudiados. El rango de composiciones es continua y la temperatura estimada para el pico metamórfico y la retrogradación previa es compatible con una blastesis en condiciones de estabilidad de la solución sólida.*

Los cálculos termométricos presentados en el apartado 2.5.1. estiman una temperatura del clímax metamórfico en torno a los 630°C para la cristalización de los núcleos de anfíboles a partir de las inclusiones de glaucofana en los granates. Estas temperaturas están de acuerdo con lo previsible a la luz de los datos acerca del hueco de miscibilidad, es decir indican que las composiciones "prohibidas" pudieron comenzar a crecer como consecuencia de la descompresión a partir de temperaturas que son superiores a las propuestas por Reynard y Ballevre (1988) para el cierre del hueco composicional.

Como se comentó en el apartado 4.1.5., cabe la posibilidad de que los anfíboles que corresponden a composiciones del hueco de miscibilidad sean el resultado de análisis mixtos de intercrecimientos a escala de observación TEM. A partir de los estudios detallados de EMP, SRef y HRTEM se observa que no existen problemas de solubilidad en estos cristales de modo que se zonan de forma continua sin que se produzcan saltos en la composición, intercrecimientos o desordenamientos posicionales, responsables de la separación de dos fases de distinta composición.

Esto no contradice las predicciones de Ungaretti *et al.* (1983). Las muestras que estudiaron en su trabajo de 1983 habían cristalizado a temperaturas en torno a los 540-570°C, temperaturas cercanas al cierre pero claramente por debajo de la temperatura propuesta por Maresch *et al.* (1982a).

El problema consiste en entender porqué la blastesis de anfíboles de la serie sódica-sodocálcica-cálcica a temperaturas menores de 570-600°C sufre un proceso de exsolución y se separan dos fases de composiciones opuestas.

No parece que haya un problema de orden-desorden pues no se han detectado cambios estructurales con aparición de grupos espaciales específicos, ni mediante SRef ni mediante SAD.

La explicación ha de estar en una compleja interrelación entre composición de determinados huecos de la estructura (M4, M2, T1) y temperatura (apartado 4.1.5.). La actuación conjunta de composición y temperatura dilatando y deformando los huecos puede solucionar el problema de desacoplamiento estructural entre las vigas-I que propusieron Ungaretti *et al.* (1983) como explicación para el fenómeno de desmezcla.

Reynard y Ballevre (1988) consideran sólo el intercambio de vector glaucofana en la elaboración de su representación del solvus (figura 4.5.3.A.) y en el cálculo

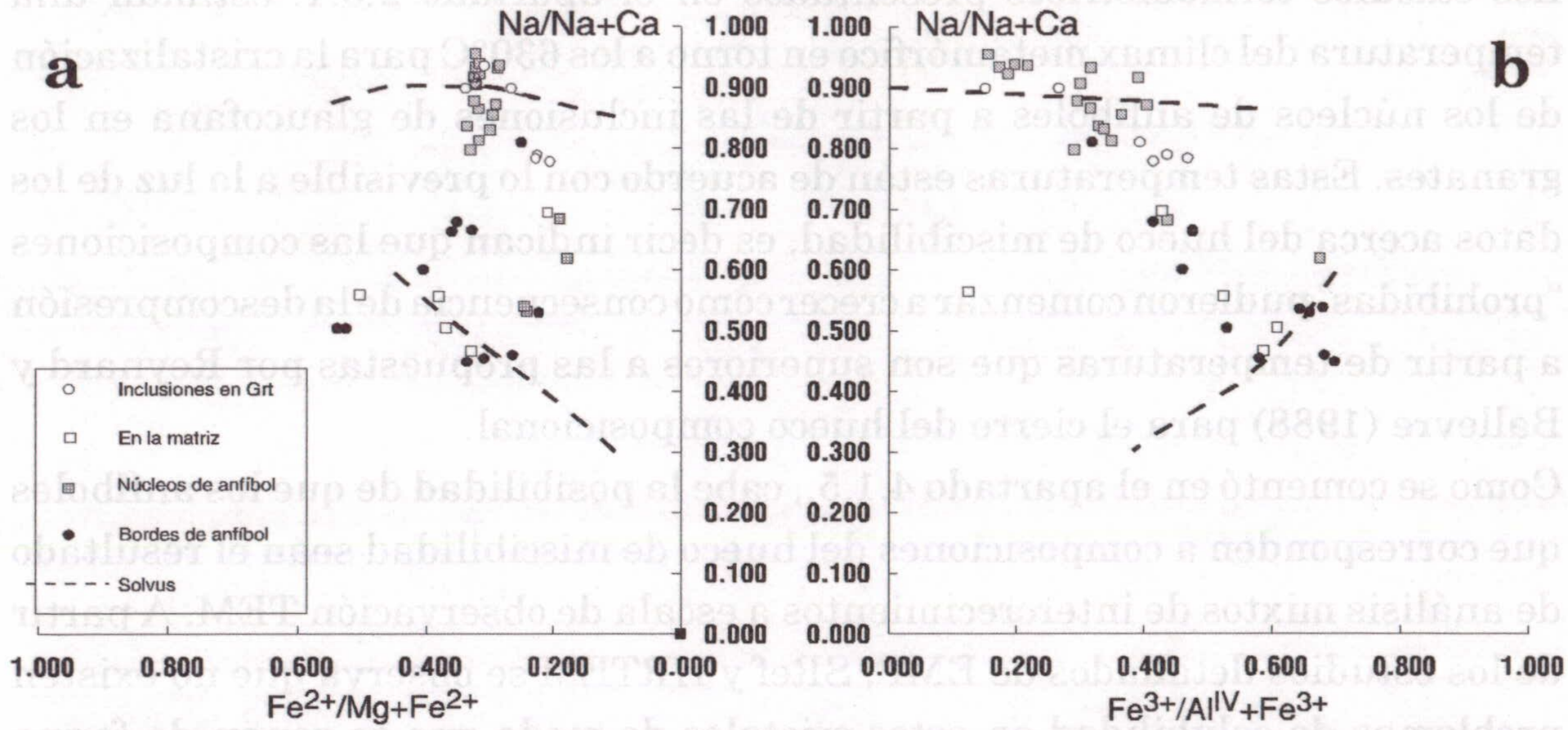


Figura 4.5.3.B.a. y b. *Representación del cociente Na/Na+Ca frente a XFe^{2+} y $Fe^{3+}/Al^{IV}+Fe^{3+}$. Las líneas discontínuas representan los límites del hueco de miscibilidad estimados por Maresch et al. (1982a). Se han representado sólo algunos análisis correspondientes a rocas del Grupo-2 indicando su posición textural. Se observa como estos análisis caen claramente en el campo de inmiscibilidad.*

del vector glaucofana no tienen en cuenta la presencia de molécula riebeckita. La presencia de Fe^{3+} modifica la morfología del solvus y su participación parece por lo tanto tener importancia en la solución sólida (Smelik y Veblen, 1992). Además tal como proponen Ungaretti *et al.* (1983) y Maresch *et al.* (1982a) la cantidad de Fe^{2+} y Fe^{3+} octaédricos estabilizan la estructura del anfíbol al producir la expansión de la capa octaédrica y favorecer el ensamblado de ésta con la doble cadena tetraédrica.

Todos los anfíboles estudiados en el presente trabajo presentan cantidades considerables de Fe ($Fe^{2+} > 0.91$ a.f.u. y $Fe^{3+} > 0.13$ a.f.u). Maresch *et al.* (1982a) describen la evolución del hueco de miscibilidad entre anfíboles sódicos y sodocálcicos en relación al contenido en Fe basándose en datos bibliográficos (líneas discontinuas de la figura 4.5.3.B). No obstante, encuentran winchitas de eclogitas venezolanas cristalizadas a temperaturas próximas a 600°C que corresponden a composiciones prohibidas incluso teniendo en cuenta el efecto del Fe. En la figura 4.5.3.B. (tomada de Maresch *et al.*, 1982, y representando los datos de este trabajo) se puede observar la relación del hueco de miscibilidad con la variación de XFe y de $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Al^{VI})$. Estas relaciones, propuestas por Maresch *et al.* (1982), de nuevo muestran como los anfíboles estudiados en este

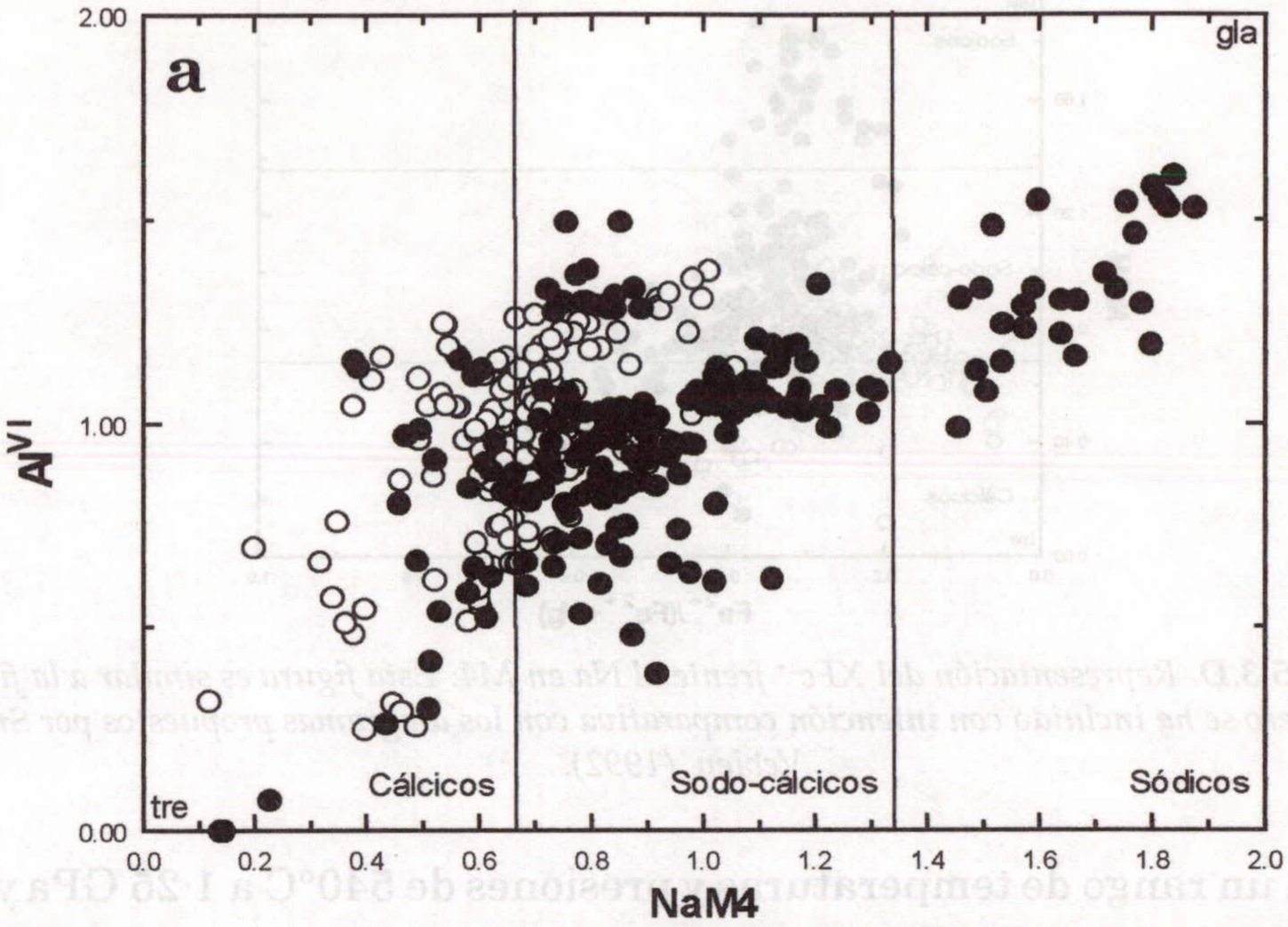
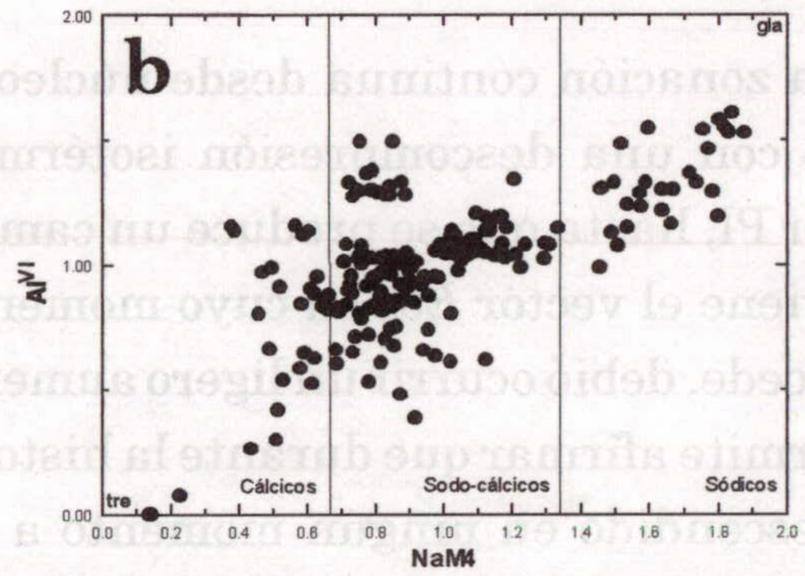
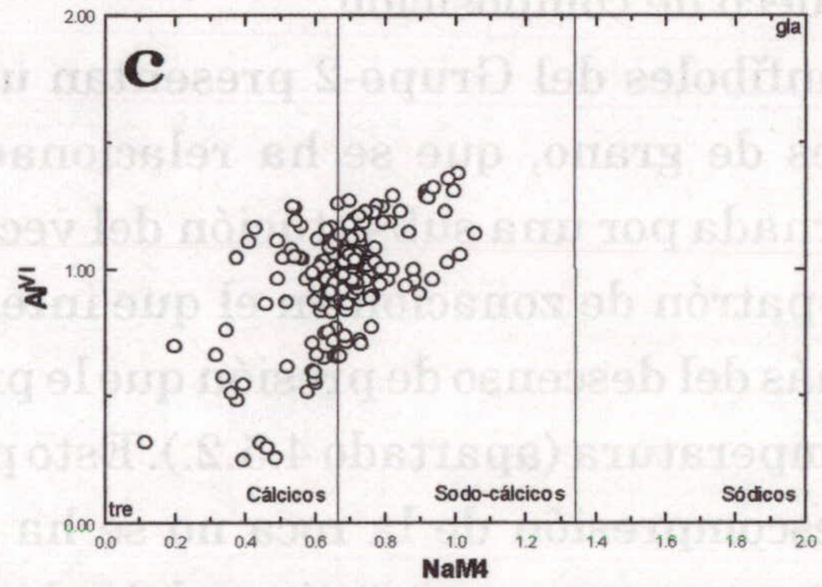


Figura 4.5.3.C.a. Representación del Na en M4 frente al Al octaédrico. Las muestras del Grupo-1 se han representado con círculos blancos y las del Grupo-2 con círculos negros. Se observa una variación contínua desde anfíboles sódicos a anfíboles cálcicos.





Figuras 4.5.3.C.b. y c. *La misma representación de la figura 4.5.3.C.a. presentando por separado los anfíboles del Grupo-2 (b) y del Grupo-1 (c).*

trabajo caen dentro de los campos previstos como de composición correspondiente al hueco de miscibilidad, al igual que las winchitas venezolanas de Maresch *et al.* (1982a).

Tampoco se observan huecos de miscibilidad en las representaciones de Al^{VI} v.s. NaM4 (figura 4.5.3.C.a, b y c), NaM4 v.s. $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$ (figura 4.5.3.D.) y Si v.s. Ca/(Ca+Na) (figura 4.5.3.E.a y b) que son las empleadas por Smelik y Veblen (1992) para representar el hueco de miscibilidad presente en las muestras de Eclogite Brook, Vermont, para las que Bothner y Laird (1987)

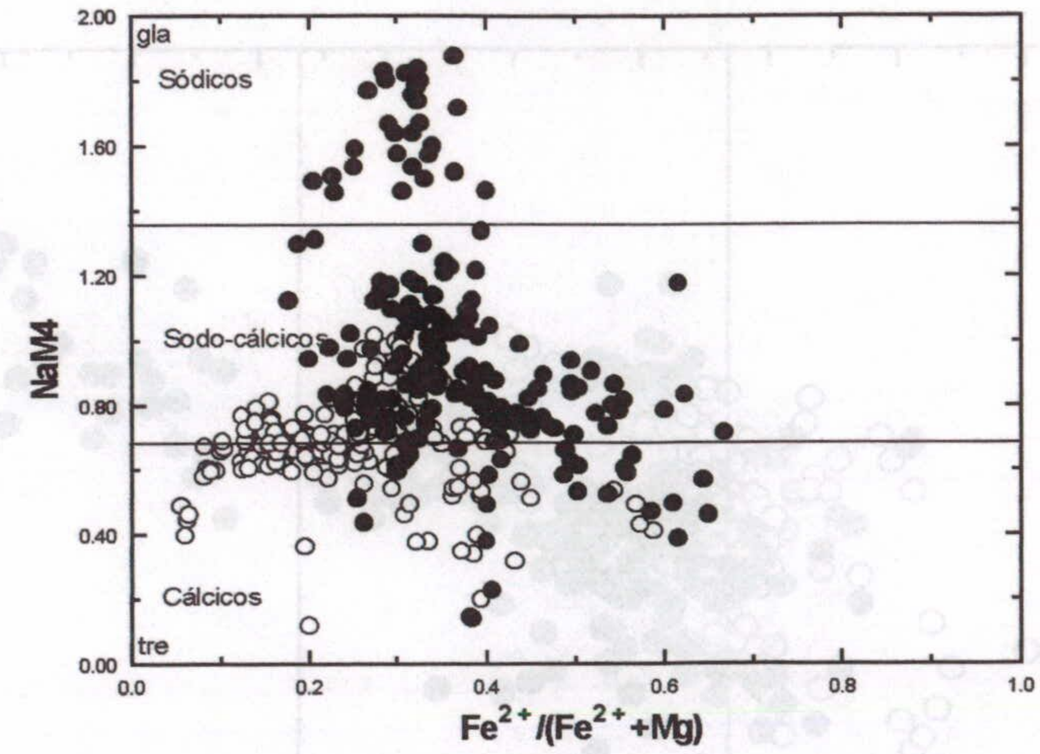


***Figura 4.5.3.D**. Representación del XFe^{2+} frente al Na en M4. Esta figura es similar a la figura 4.5.3.B.a. pero se ha incluido con intención comparativa con los diagramas propuestos por Smelik y Veblen (1992).*

obtuvieron un rango de temperaturas y presiones de 540°C a 1·25 GPa y 590°C a 1·35 GPa (Bothner y Laird, 1987). Estarían por tanto por debajo de las condiciones térmicas propuestas por Reynard y Ballevre (1988) para el cierre del hueco de composición.

Los anfíboles del Grupo-2 presentan una zonación continua desde núcleos a bordes de grano, que se ha relacionado con una descompresión isotérmica gobernada por una substitución del vector Pl, hasta que se produce un cambio en el patrón de zonación en el que interviene el vector *Ed*, en cuyo momento, además del descenso de presión que le precede, debió ocurrir un ligero aumento de temperatura (apartado 4.5.2.). Esto permite afirmar que durante la historia de descompresión de la roca no se ha descendido en ningún momento a las temperaturas representativas del solvus y éste no se cruza. Los anfíboles del Grupo-1 no llegan a presentar composiciones de anfíbol sódico y por ello no permiten establecer consideraciones sobre el hueco de miscibilidad.

La influencia de la presión sobre la morfología del solvus, parece que tenga una importancia menor. Partiendo de composiciones de anfíboles sódicos el cambio de composición se produce acompañando el descenso de presión y es la temperatura y la composición las que van a determinar que se alcancen las condiciones de inmiscibilidad.

El control que ejerce la temperatura sobre los intercambios de cationes en la capa octaédrica y en la doble cadena tetraédrica parecen tener una importancia

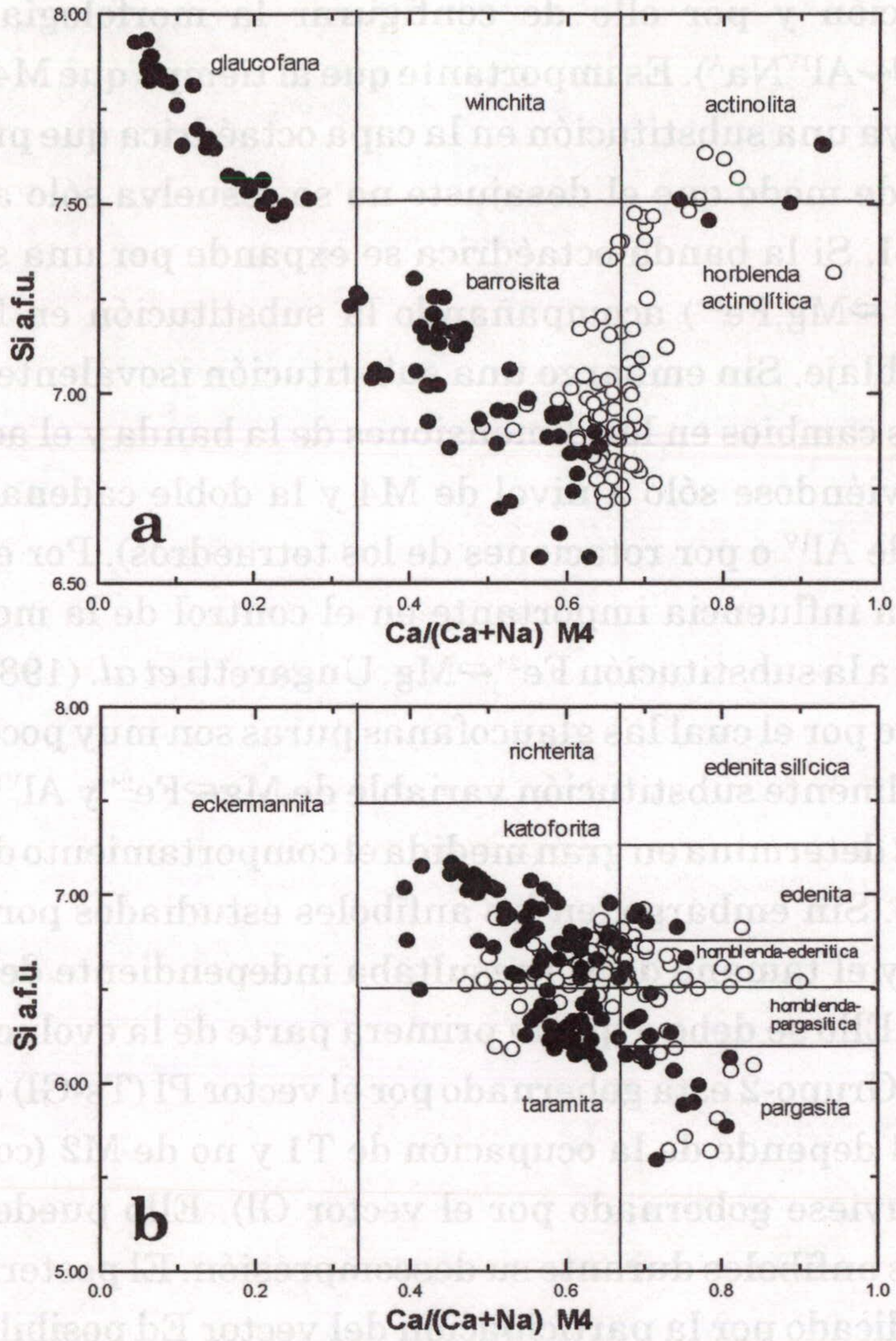


Figura 4.5.3.E.a. y b. *Representación de XCa en M4 frente al contenido en Si (gráfico de Smelik y Veblen, 1992). Se han representado los análisis de este trabajo. Símbolos igual que en la figura 4.5.3.B. Se han indicado los campos de composiciones de términos finales correspondientes a la clasificación de Leake (1978). En (a) se han representado los análisis con (Na+K)A<0.5 y en (b) los que presentan (Na+K)A>0.5.*

definitiva sobre la capacidad de la estructura para adaptarse a estos cambios composicionales al tiempo que se mantiene el ajuste entre los diferentes elementos de la estructura. La dilatación y deformación de los huecos M4 y la deformación y rotación de los tetraedros T2 parecen ser los elementos más importantes dado que estos son los responsables de la unión de las vigas-I, y por tanto los que confieren consistencia a la estructura. Al mismo tiempo, todas aquellas substituciones que colaboren con la temperatura al agrandar o deformar M4 y T2, serán susceptibles de controlar la presencia o ausencia del

hueco de composición y por ello de configurar la morfología del solvus (NaM4=CaM4; Si□⇨$Al^{IV}Na^{A}$). Es importante que al tiempo que M4 se agranda y T2 se deforma haya una substitución en la capa octaédrica que produzca una expansión de ésta de modo que el desajuste no se resuelva sólo a nivel de la unión de las vigas-I. Si la banda octaédrica se expande por una substitución heterovalente (Al^{VI} ⇨Mg,Fe^{2+}) acompañando la substitución en M4 y T1, se posibilita el ensamblaje. Sin embargo una substitución isovalente (Al^{VI}⇨Fe^{3+}) no produce grandes cambios en las dimensiones de la banda y el acoplamiento puede seguir resolviéndose sólo a nivel de M4 y la doble cadena tetraédrica (bien por entrada de Al^{IV} o por rotaciones de los tetraedros). Por ello el vector Riebekita tiene una influencia importante en el control de la morfología del solvus pero inferior a la substitución Fe^{2+}⇨Mg. Ungaretti *et al.* (1983) proponen que éste es el motivo por el cual las glaucofanas puras son muy poco frecuentes y presentan normalmente substitución variable de Mg⇨Fe^{2+} y Al^{VI}⇨Fe^{3+}.

La ocupación de M2 determina en gran medida el comportamiento del hueco M4 (Hawthorne, 1983). Sin embargo, en los anfíboles estudiados por SRef se vio como la ocupación y el tamaño de M4 resultaba independiente del tamaño de M2 (figura 4.2.U.). Ello se debe a que la primera parte de la evolución química de los anfíboles del Grupo-2 está gobernado por el vector Pl (Ts-Gl) de modo que la ocupación de M4 depende de la ocupación de T1 y no de M2 (como sería en el caso de que estuviese gobernado por el vector Gl). Ello puede explicar la estabilidad de estos anfíboles durante su descompresión. El posterior aumento de temperatura indicado por la participación del vector Ed posibilita aún más la estabilidad de los anfíboles. Los anfíboles estudiados por Smelik y Veblen (1992) no presentan substitución Ed por lo que la descompresión no va acompañada por un aumento de temperatura.

En resumen, las condiciones químicas que favorecen la presencia de un solvus y la cristalización de dos fases o exsolución de estas son:

- Al^{VI} frente a Fe^{3+} en M2 (Maresch *et al.*, 1982).
- Baja relación $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$ en los huecos M1, M2 y M3 (Maresch *et al.*, 1982).
- Bajos contenidos de Ca en M4.

Por otro lado, parece que el entorno composicional de la roca es un factor decisivo, ya que controla la presencia de estas composiciones. Un estado de oxidación elevado y un elevado XFe son factores condicionantes para la blastesis de composiciones correspondientes al hueco de miscibilidad.

APLICACIÓN DE LOS RESULTADOS DE CRISTALQUÍMICA MINERAL AL ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN METAMÓRFICA DE LAS METABASITAS NEVADO-FILÁBRIDES.

A partir de los estudios mineralógicos realizados en este trabajo, se desprenden consecuencias que son de gran utilidad para completar el conocimiento de la evolución metamórfica de las rocas estudiadas.

Los datos obtenidos en el estudio de APDs en onfacitas permiten contrastar los datos de termometría de intercambio catiónico (apartado 2.5), de modo que cuando se estudian piroxenos con escaso o nulo contenido en Ae, el tamaño de los APDs es compatible con una temperatura de equilibrio en el clímax de alta presión de 600-650 °C (figura 3.2.3.A.). Asimismo, las microsestructuras de deformación descritas en el apartado 3.3. son asignables a unas condiciones de 650°C y en torno a 1·5 GPa.

Así pues, tres aproximaciones con metodos distintos producen resultados compatibles pudiéndose establecer que la temperatura de equilibrio para el clímax de alta presión es de 630°C como valor medio. De acuerdo con los datos presentados en el apartado 2.5., la presión del clímax está en el rango 1·3-1·8 GPa, con un valor medio de 1·6 GPa.

Estas condiciones de equilibrio son similares a las descritas por Puga *et al.* (1989) para las eclogitas de Sierra Nevada.

Complementariamente, la presencia de al menos tres tamaños diferentes de APDs en las muestras correspondientes al Grupo-1 (relacionados con pulsos de temperatura paulatinamente mayores) permite proponer que la temperatura del clímax aumentó progresivamente una vez alcanzadas las condiciones de alta presión (estabilidad de la onfacita)(apartado 3.4.2.). La zonación de las onfacitas, con aumento del componente Jd hacia los bordes de los cristales en las rocas de los Grupos 1 y 2 (apartado 2.4.2), indica que hubo un cierto aumento de la presión conforme crecían los piroxenos.

Esta situación permite establecer que las rocas del Grupo-1 registran la evolución prograda del pico metamórfico. El aumento de temperatura sería de unos 100-150°C (apartado 3.4.2.), aunque no es posible contrastarlo con datos de termometría de intercambio. Los valores de temperatura obtenidos a partir del geotermómetro de Carpenter (1981b) tienen un rango de variación relati-

vamente amplio al depender el tamaño de APDs no sólo de la temperatura sino también del tiempo y no contar con datos geocronológicos de los piroxenos.

Los litotipos básicos del afloramiento de Bacares muestran con relativa frecuencia coronas sucesivas que cubren las anteriores (al menos hasta tres capas sucesivas, apartado 2.3.4.) lo que es interpretable como diferentes pulsos bien de fluidos o bien de calor que reactivan la cinética de la reacción. Si se interpreta como un aumento de la temperatura, el paralelismo de esta sucesión de eventos en condiciones de baja presión y los registrados mediante tamaños de APDs en las rocas del Grupo-1 en condiciones eclogíticas de estabilidad de la onfacita, es claramente patente.

Por otro lado, en las rocas del Grupo-2 se puede constatar, mediante termometría de intercambio granate-clinopiroxeno, un ligero aumento de la temperatura a partir de las inclusiones de onfacita en granate (apartado 2.5.). Aunque éste (50°C) es inferior al registrado en el Grupo-1.

La posibilidad de determinar la historia prograda del clímax de alta presión es un resultado importante dado que habitualmente sólo se puede contar con una estimación de las condiciones máximas a partir de las cuales se registran descensos de presión y/o temperatura en la mayor parte de los estudios de evolución metamórfica en cadenas orogénicas mediante técnicas convencionales.

Por tanto la aplicación del estudio de microscopía de APDs en piroxenos se revela como una herramienta importante para matizar una parte de la evolución metamórfica que es difícilmente descifrable con otros métodos.

Los anfíboles de los dos grupos de rocas considerados presentan un comportamiento cristalquímico diferente y son claramente diferenciables en términos de composición y de evolución cristalquímica.

Mientras que los anfíboles del Grupo-1 presentan una composición dependiente del dominio textural en el que crecen y registran un incremento seguido de un descenso de presión, los del Grupo-2 presentan zonaciones progresivas que no están controladas por dominios texturales y registran una disminución progresiva de la presión y un aumento de la temperatura en la parte más tardía de la descompresión (apartado 4.5.2, figuras 4.5.2.B.b y c). Los anfíboles de ambos grupos registran historias metamórficas que se complementan y se suceden. Los del Grupo-1 representarían la parte prograda del clímax

y los del Grupo-2 la evolución a partir de éste durante la retrogresión por descompresión. Tal interpretación es coherente con las observaciones de APDs en los piroxenos del Grupo-1 (apartado 3.4.2.) donde se interpretan los diferentes tamaños de APDs encontrados en un mismo cristal como un aumento progresivo de la temperatura durante el evento de alta presión.

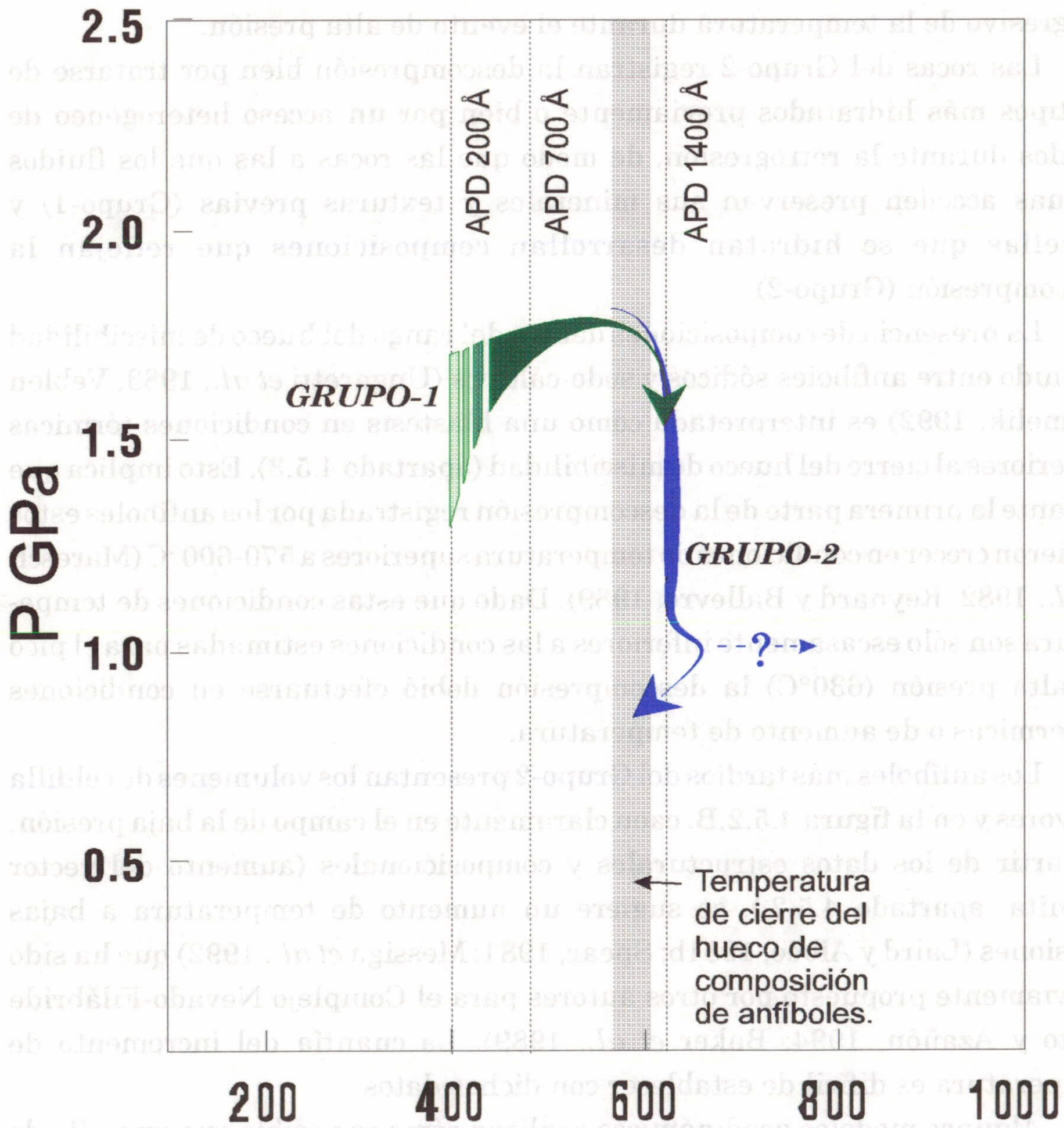
Las rocas del Grupo-2 registran la descompresión bien por tratarse de litotipos más hidratados previamente o bien por un acceso heterogéneo de fluidos durante la retrogresión, de modo que las rocas a las que los fluidos apenas acceden preservan sus minerales y texturas previas (Grupo-1) y aquellas que se hidratan desarrollan composiciones que reflejan la descompresión (Grupo-2).

La presencia de composiciones dentro del rango del hueco de miscibilidad definido entre anfíboles sódicos y sodo-cálcicos (Ungaretti *et al.*, 1983; Veblen y Smelik, 1992) es interpretada como una blastesis en condiciones térmicas superiores al cierre del hueco de miscibilidad (apartado 4.5.3). Esto implica que durante la primera parte de la descompresión registrada por los anfíboles estos debieron crecer en condiciones de temperatura superiores a 570-600°C (Maresch *et al.*, 1982; Reynard y Ballevre, 1989). Dado que estas condiciones de temperatura son sólo escasamente inferiores a las condiciones estimadas para el pico de alta presión (630°C) la descompresión debió efectuarse en condiciones isotérmicas o de aumento de temperatura.

Los anfíboles más tardíos del Grupo-2 presentan los volúmenes de celdilla mayores y en la figura 4.5.2.B. caen claramente en el campo de la baja presión. A partir de los datos estructurales y composicionales (aumento del vector edenita, apartado 4.5.2.), se sugiere un aumento de temperatura a bajas presiones (Laird y Albee, 1981b; Spear, 1981; Messiga *et al.*, 1992) que ha sido previamente propuesto por otros autores para el Complejo Nevado-Filábride (Soto y Azañón, 1994; Baker *et al.*, 1989). La cuantía del incremento de temperatura es difícil de establecer con dichos datos.

Algunos modelos geodinámicos explican cómo es posible que una pila de materiales corticales, y su correspondiente manto litosférico, que se atenúan pueden sufrir un aumento de temperatura ligado a un ascenso astenosférico simultáneo al adelgazamiento de la litosfera (Platt y England, 1994).

La figura presenta un esquema tentativo y aproximado de la evolución deducida a partir de datos cristalquímicos y estructurales en un diagrama presión-temperatura.



CONCLUSIONES.

- De la comparación entre resultados obtenidos mediante refinamiento estructural por difractometría de cristal único y microsonda electrónica en piroxenos y anfíboles se ha constatado que los resultados más coherentes se obtienen normalizando los análisis de microsonda mediante el número de cationes. En los piroxenos sódicos la normalización más eficiente se ha alcanzado igualando el número total de cationes a 4. En los anfíboles las fórmulas más ajustadas se obtienen mediante las siguientes asumciones: a) para sódicos, total catiónico, excluido K, igual a 15; b) para sodo-cálcicos y cálcicos, total catiónico, excluidos Ca, Na y K, igual a 13.
  Para determinadas composiciones de anfíboles muy concretas que se desvían significativamente de las asumciones cristalquímicas en las cuales se basan los esquemas anteriormente expuestos, ninguno de los métodos de normalización propuestos ha resultado totalmente satisfactorio.

- El estudio combinado de microsonda electrónica, refinamiento estructural por difractometría de cristal único y microscopía electrónica de alta resolución sobre muestras de eclogitas nevado-filábrides demuestra el cierre a alta temperatura del hueco de composición existente entre anfíboles sódicos y sodo-cálcicos. Mediante los métodos citados se han caracterizado química y estructuralmente anfíboles que presentan composiciones previamente descritas, según nuestro conocimiento, en un sólo trabajo, de forma incompleta.

- La presencia del componente aegirina modifica fuertemente determinadas características de la estructura de las onfacitas y provoca desviaciones notables de aquellas previsibles para el binario jadeita-diópsido. Los parámetros que reflejan de forma más patente la influencia del contenido en Fe^{3+} son el parámetro *c*, la varianza del ángulo tetraédrico, la distancia de enlace individual M1-O1A1 y la distancia de enlace individual M2-O3 .
(1)

- Las muestras de este estudio permiten confirmar una fuerte influencia del componente Aegirina sobre el proceso de orden/desorden en onfacitas. El contenido en Fe^{3+} aparece como una tercera variable determinante del engrosamiento de los dominios de antifase debidos al orden en onfacitas, junto a aquellas previamente descritas, la temperatura y el tiempo de equilibrio durante el engrosamiento.

- El estudio de defectos cristalinos causados por deformación en onfacitas, ha revelado que los piroxenos de las rocas sin relictos texturales ígneos (Grupo-2) presentan una densidad baja de dislocaciones. De acuerdo con trabajos experimentales en piroxenos esta característica es coherente con un mecanismo de deformación dúctil de alta velocidad. En las rocas que preservan texturas ígneas (Grupo-1) tales defectos están ausentes.

- Los datos basados en diferentes métodos permiten establecer una temperatura de aproximadamente 630°C para el clímax de alta presión, que es comparable a los datos sobre estas mismas rocas contenidos en la bibliografía. La determinación de la presión es menos precisa pero es asimismo coincidente con los datos bibliográficos y está comprendida en un rango variable en torno a 1·6 GPa.

- Los dos grupos de rocas definidos en función de la preservación o no de sus texturas ígneas presentan la misma paragénesis mineral en facies de eclogitas, aunque la composición química de sus fases es claramente diferente. En las rocas que preservan la textura ígnea (Grupo-1) tal composición es diversa según el dominio textural en el que crecen los minerales. Los anfíboles de ambos grupos reflejan, a través de su composición y características estructurales, diferentes momentos de la evolución metamórfica de las rocas básicas nevado-filábrides. Las del Grupo-1 representan la evolución pre- y post-clímax del evento de alta presión (reflejadas en la evolución microestructural de los piroxenos; APDs) y las del Grupo-2 toda la etapa retrogresiva desde la alta presión hasta la facies de esquistos verdes.

Acosta Echevarría, A., Pascual Martinez, E., García-Cervigón, A. y Martín Rubí, J.M. (1983). Las rocas subvolcánicas de Cuevas del Campo. I. Datos petrológicos. *Estudios Geológicos*. **39**, 261-269.

Aldaya, F., Campos, J., Galindo-Zaldivar, J. y González-Lodeiro, F. (1986). Observaciones sobre el sistema de fallas extensivas entre Nigüelas y Berja. Comunicación a la reunion del proyecto: "Cinemática de los Mantos Bético-Rifeños, reconstrucción del Paleomargen sudibérico y naturaleza de las manifestaciones básicas". *Granada,* 11

Aldaya, F., Campos, J., García-Dueñas, V., González-Lodeiro, F. y Orozco, M. (1984). El contacto Alpujárrides/Nevado-Filábrides en la vertiente meridional de Sierra Nevada, implicaciones tectónicas. El Borde del Mediterráneo español: evolución del Orógeno Bético y Geodinámica de las Depresiones neógenas. *Granada,* 18-20

Aldaya, F., García-Dueñas, V. y Navarro-Vilá, F. (1981). Los Mantos Alpujárrides del tercio central de las Cordilleras Béticas. Ensayo de Correlación tectónica de los Alpujárrides. *Acta. Geol. Hisp.* **4**, 154-166.

Allen, S.M. y Cahn, J.W. (1975). Coherent and incoherent equilibria in iron-rich iron-aluminium alloys. *Acta Metall.* **23**, 1017-1026.

Allen, S.M. y Cahn, J.W. (1976a). Mechanism of phase transformations within the miscibility gap of Fe-rich Fe-Al alloys. *Acta Metall.* **24**, 425-437.

Allen, S.M. y Cahn, J.W. (1976b). On tricitrical points resulting from the intersection of lines of higher-order transition with spinoidals. *Scr. Metall.* **10**, 451-454.

Alvarez, F. (1987). *"La tectónica de la Zona Bética en la región de Aguilas.".* Tesis Univ. Salamanca. 371 pp

Alvarez, F., Aldaya, F. y Navarro-Vilá, F. (1989). Miocene extensional deformation in the region of Aguilas-Mazarron (Eastern Betic Cordilleras). *Estudios Geológicos*. **45**, 369-374.

Alvi, S.H. y Raza, M. (1992). Geochemical evidence for the volcanic arc tectonic setting of the Dhanjori volcanics, Singhbhum craton, eastern India. *Geological Magazine*. **129** (3), 337-348.

Andriessen, P.A.M., Hebeda, E.H., Simon, O.J. y Verschure, R.H. (1991). Tourmaline K-Ar ages compared to other radiometric dating systems in Alpine anatectic leucosomes and metamorphic rocks (Cyclades and southern Spain). *Chemical Geology*. **91**, 33-48.

Andrieux, J., Fontboté, J.M. y Mattauer, M. (1971). Sur un modèle explicatif de l'arc de Gibraltar. *Earth and Planetary Science Letters*. **12**, 191-198.

Ashworth, J.R. (1986). The role of magmatic reaction, duffusion and annealing in the evolution of coronitic microstructure in troctolitic gabbro from Risör, Norway: A discussion. *Mineralogical Magazine*. **50**, 469-473.

Ashworth, J.R., Birdi, J.J. y Emmett, T.F. (1992). A complex corona between olivine and plagioclase from the Jotun Nappe, Norway, and the diffusion modelling of mutimineralic layers. *Mineralogical Magazine*. **56**, 511-525.

Avé-Lallement, H.G. (1978). Experimental deformation of diopside and websterite. *Tectonophysics*. **48**, 1-27.

Azañón, J.M. (1994). *"Metamorfismo de alta presión/baja temperatura, baja presión/alta temperatura y tectónica del Complejo Alpujarride (Cordilleras Bético-Rifeñas).".* Tesis Univ. Granada.

Azañón, J.M., García-Dueñas, V. y Goffé, B. (1992). High pressure mineral assemblages in the Trevenque Unit (Central Alpujárrides, Andalucía). *Geogaceta*. **11**, 81-84.

Azañón, J.M., García-Dueñas, V., Martínez-Martínez, J.M. y Crespo-Blanc, A. (1994). Alpujárride tectónic sheets in the central Bétics and similar easter allochtonous units (SE Spain). *C. R. Acad. Sci. Paris*. **318** (Serie II), 667-674.

Bakker, H.E., de Jong, K., Helmers, H. y Biermann, C. (1989). The geodynamic evolution of the Internal Zone of the Betic Cordilleras (south east Spain): a model based on structural analysis and geothermobatrometry. *Journal of Metamorphic Geology*. 7, 359-381.

Bakun-Czubarow, N. (1993). Non-stoichiometric omphacites of the sudetic eclogites, SW Poland. Fourth International Eclogite Conference *Cosenza, Italia,* 1

Balanyá, J.C. (1986). La deformación hercínica en el Complejo Maláguide (Cordilleras Béticas, Andalucía). *Maleo Bol. Inf. Soc. Geol. Portugal.* **2**, 10.

Balanyá, J.C. (1991). *"Estructura del Dominio de Alboran en la Parte Norte del Arco de Gibraltar.".* Tesis Univ. Granada.

Balanyá, J.C., Azañón, J.M., Sánchez-Gómez, M. y García-Dueñas, V. (1993a). Pervasive ductile extension, isothermal decompression and thinning of the Jubrique unit during the Paleogene times (Alpujárride Complex, Western Betics). *C.R. Acad. Sci. Paris.* **361**(Series II), 1595-1601.

Balanyá, J.C., Azañón, J.M., Sánchez-Gómez, M. y García-Dueñas, V. (1993b). Pre-Miocene crustal extension in the Alpujarride units and their metemorphic P-T conditions (Western Betic Chains). Late Orogenic Extension in Mountain Belts *Montpellier, France,* 12-13

Balanyá, J.C., Campos, J., García-Dueñas, V., Orozco, M. y Simancas, J.F. (1987). Generaciones de cabalgamientos y pliegues recumbentes en los Mantos Alpujárrides entre Ronda y Almería. Cordilleras Béticas. *Geogaceta.* **2**, 51-53.

Balanyá, J.C. y García-Dueñas, V. (1986). Grandes fallas de contracción y de extensión implicadas en el contacto entre los Dominios de Alborán y Sudibérico en el Arco de Gibraltar. *Geogaceta.* **1**, 19-20.

Balanyá, J.C. y García-Dueñas, V. (1987). Les directions structurales du Domaine d'Alboran de part et d'autre du Détroit de Gibraltar. *C.R.Acad.Sc.Paris.* **304** (Serie II), 929-934.

Balanyá, J.C. y García-Dueñas, V. (1988). El Cabalgamiento Cortical de Gibraltar y la tectónica de Béticas y Rif. II Cong. Geol. España *Ganada,* 35-44

Balanyá, J.C. y García-Dueñas, V. (1991). Estructuración de los Mantos Alpujárrides al W de Málaga (Béticas, Andalucía). *Geogaceta.* **9**, 30-33.

Banda, E., Udías, A. y Payo, G. (1983). Estructura de la Corteza y Manto superior en España. In: *Libro Jubilar J.M. Rios.*(I.G.M.E. ed.) Tomo II 624-638

Banfield, J.F., Veblen, D.R. y Jones, B.F. (1990). Transmission electron microscopy of subsolidus oxidation and weathering of olivine. *Contrib. Mineral. Petrol.* **106**, 110-123.

Banno, S. (1970). Classification of eclogites in terms of physical conditions of their origin. *Phys. Earth Planet Int.* **3**, 405-421.

Barrois, C. y Offrer, A. (1887). Estructura estratigráfica de la Cordillera Bética *Boletin de la Comisión del Mapa Geológico de España.* **XIII**, 199-202.

Behrmann, J.M. y Platt, J.P. (1982). Sense of nappe emplacement from quartz c-axis fabrics: an example from the Betic Cordilleras (Spain). *Earth and Planetary Science Letters.* **59**, 208-215.

Berman, R.G., Brown, T.H. y Perkins, E.H. (1987). GE0-CALC:software for calculation and display of P-T-X diagrams. *American Mineralogist.* **72**, 861-862.

Bertrand, M. y Killian, W. (1889). Estudes sur les Terrains secondaires et tertiaires dans les provinces de Grenade et Malaga (Misión d'Andalosie). *Mem. Ac. Sc. Int. Nat. France.* **30**, 377-599.

Bicker, R.E. (1966). *"Geological investigations in the region west of Antas and Cuevas del Almanzora. South-Eastern Spain.".* Tesis Univ. Amsterdam. 124 pp

Biino, G.G. (1994). The pre Late Ordovician metamorphic evolution of the Gotthard-Tavatsch massifs (Central Alps): from lawsonite to kyanite eclogites to granulite retrogression. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **74**, 87-104.

Biju-Duval, B., Dercourt, J. y Le Pichon, X. (1977). *From the Tethys ocean to the Mediterranean seas: a plate tectonic model of the evolution of the western alpine system.* Hystory of the Mediterranean basin. 143-164.

Black, P.M. (1970). Coexisting glaucophane and riebeckite-arfvedsonite from New Caledonia. *American Mineralogist.* **55**, 1061-1064.

Blumenthal, M.M. (1926). Versuch einer tektinischen gliedarung der Betischen Cordilleren von Central und Südwets (Adalousien). *Eclogae Geologicae Helvetiae.* **20**, 487-532.

Blundy, J.B. y Holland, T.J.B. (1990). Calcic amphibole equilibria and a new amphibole-plagioclase geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology.* **104**, 208-224.

Bocchio, R., Ungaretti, L. y Rossi, G. (1978). Crystal-chemical study of eclogitic amphiboles from Alpe Arami, Lepontine Alps, Southern Switzerland. *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*. **34** (2), 453-470.

Bodinier, J.L., Morten, L., Puga, E. y Díaz de Federico, A. (1987). Geochemistry of metabasites from the Nevado-Filábride Complex, Betic Cordilleras, Spain: Relics of a dismembered ophiolitic secuence. *Lithos*. **20**, 235-245.

Borghi, A. (1991). Margarite coronas after kyanite in the Serie dei Laghi (Southern Alps - northern Italy and Canton Ticino). *Periodico di Mineralogia*. **60**, 45-54.

Bothner, W.A. y Laird, J. (1987). Structure and metamorphism at Tillotson Peak, North-Central Vermont. In: *Guidebook for field trips in Vermont*.(D.S. Westerman ed.) 79th Annu Meet N Eng Intercollegiate Geol Conf Montpelier. 2 383-405

Boullin, J.P., Durand-Delga, M. y Olivier, P. (1986). Betic-Rifian and Tyrrenian Arcs: disctintive features, genesis and development stages. In: *The origin of the Arc*.(W. F.C. ed.) Elservier Science Publishers. 21 281-304

Brouwer, H.A. (1926). Zur geologie der Sierra Nevada. *Geologische Rundschau*. **17**, 118-137.

Brown, E.H. (1977). The crossite content of Ca-amphibole as a guide to pressure of metamorphism. *Journal of Petrology*. **18**, 53-72.

Buatier, M., van Roermound, H.L.M., Drury, M.R. y Lardeaux, J.M. (1991). Deformation and recrystallization mechanisms in naturally deformed omphacites from the Sessia-Lanzo zone; geophysical consecuences. *Tectonophysics*. **195**, 11-27.

Cabanis, B. y Lecolle, M. (1989). Le diagramme La/10-Y/15-Nb/8: un outil pour la discrimination des series volcaniques et la mise en evidence des processus de melange et/ou de contamination crustale. *Comptes Redues de la Academie de Sciences du Paris*. **309** (Serie II), 2023-2029.

Cámara, F. y Gómez-Pugnaire, M.T. (1993). New data on the highest pressure and the P-T-path of the Nevado-Filábride metabasites (SE Spain). EUG VII *Strassburgh,* 400

Cámara-Artigas, F. (1994). Preservación de fábricas ígneas en metabasitas del Complejo Nevado-Filábride (Cordilleras Béticas, SE de España). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*. **17**(1), 108-109.

Cameron, M., Sueno, S., Prewitt, C.T. y Papike, J.J. (1973). High-temperature crystal chemestry of Acmite, Diopside, Hedenbergite, Jadeite, Spodumene, and Ureyite. *Am. Min*. **58**, 594-618.

Campos, J., García-Dueñas, V., González-Lodeiro, F. y Orozco, M. (1986). La zona de cizalla del contacto entre el Grupo de Mantos del Mulhacén y la Unidad del Veleta (Sierra Nevada y Sierra de los Filabres, Andalucía). *Geogaceta*. **1**, 15-17.

Cannillo, E., Oberti, R. y Ungaretti, L. (1981). CORANF, un programma per il calcolo e l'elaborazione di parametri chimichi e geometrici degli anffiboli. *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*. **37**(2), 613-621.

Cannillo, E. y Ungaretti, L. (1982). Prediction of the crystal-chemical composotion of clinoamphiboles from X-ray intensity measurement of selected reflections (PREVEDI program). *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*. **38** (2), 643-647.

Caron, J.M. y Pequignot, G. (1986). The transition between blueschists and lawsonite-bearing eclogites based on observations from Corsican metabasalts. *Lithos*. **19**, 205-218.

Carpenter, M.A. (1978). Kinetic control of ordering and exsolution in omphacite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **67**, 17-24.

Carpenter, M.A. (1979a). Contrasting properties and behaviour of antiphase domains in pyroxenes. *Physics and Chemestry of Minerals*. **5**, 119-131.

Carpenter, M.A. (1979b). Omphacites from Greece, Turkey and Guatemala: compositions limits of cation ordering. *American Mineralogist*. **64**, 102-108.

Carpenter, M.A. (1980). Mechanism of exsolution in sodic pyroxenes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **71**, 289-300.

Carpenter, M.A. (1981a). Omphacite microstructures as time-temperature indicators of blueschists- and eclogites-facies metamorphism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **78**, 441-451.

Carpenter, M.A. (1981b). Time-Temperature-Transformation (TTT) analysis of cation disordering in onfacite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **78**, 433-440.

Carpenter, M.A. (1983). Microstructures in sodic pyroxenes: implications and applications. *Periodico di Mineralogia*. **52**, 271-301.

Carpenter, M.A., Domeneghetti, M.C. y Tazzoli, V. (1990a). Application of Landau theory to cation ordering in omphacite I: Equilibrium behaviour. *European Journal of Mineralogy*. **2**, 7-18.

Carpenter, M.A., Domeneghetti, M.C. y Tazzoli, V. (1990b). Application of Landau theory to cation ordering in omphacite II: Kinetic behaviour. *European Journal of Mineralogy*. **2**, 19-28.

Carpenter, M.A. y Smith, D.C. (1981). Solid solution and cation ordering limits in high temperature sodic pyroxenes from the Nybö eclogite pod, Norway. *Mineralogical Magazine*. **44**, 37-44.

Champness, P.E. (1973). Speculation on an order-desorder transformation in omphacite. *American Mineralogist*. **58**, 540-542.

Champness, P.E., Fyfe, W.S. y Lorimer, G.W. (1974). Dilocations and voids in pyroxenes from a low-temperature eclogite: mechanism of eclogite formation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **43**, 91-98.

Chatterjee, N.D. (1991). *Applied mineralogical thermodynamics*. Springer-Verlag,Berlin. 318

Clark, D. (1994). NEWPET *Memorial University of Newfoundland. Departament of Earth Sciences. Centre for Earth REsources Research.* ,

Clark, J.R., Appleman, D.E. y Papike, J.J. (1969). Crystal-chemical characterization of clinopyroxenes based on eight new structure refinements. *Mineral. Soc. Am. Spec. Paper*. **2**, 31-50.

Clark, J.R. y Papike, J.J. (1968a). Crystal-chemical characterization of onphacites. *American Mineralogist*. **53**, 840-868.

Coleman, R.G. y Papike, J.J. (1968b). Alkali amphiboles from Cazadero, California, blueschists. *Journal of Petrology*. **9**, 105-122.

Colombi, A. (1989). Métamorphisme et géochimie des roches mafiques des Alpes ouest-centrales (géoprofil Viège-Domodossola-Locarno). *Mémoires de Géologie (lausane)*. (4), 216 pp.

Colville, P., Ernst, W.G. y Gilbert, M.C. (1966). Relationships between cell parameters and chemical compositions of monoclinic amphiboles. *American Mineralogist*. **51**, 1727-1754.

Comas, M.C., García-Dueñas, V., Soto, J.I. y Campos, J. (1993). An extensional basin developed on a collisional orogen: the Alboran Sea. Late Orogenic Extension in Mountain Belts *Montpellier, France,* 44-45

Comodi, P., Mellini, M., Ungaretti, L. y Zanazzi, P.F. (1991). Compressibility and high pressure structure refinement of tremolite, pargasite and glaucophane. *European Journal of Mineralogy*. **3**, 485-499.

Connolly, J.A.D. (1990). *American Journal Science*. **290**, 666-718.

Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press,London. 414 pp

Croudace, I.W. y Gilligan, J. (1990). Versatile and accurate trace element determination in iron-rich and other geological samples using X-ray fluorescence analysis *X-Ray Spectrometry*. **19**, 117-123.

Curtis, L., Gittins, J., Kocman, V., Rucklidge, J.C., Hawthorne, F.C. y Ferguson, R.B. (1975). Two crystal structure refinements of a P2/n titanian ferro-omphacite. *Can. Mineral*. **13**, 62-67.

Dahl, P.S. (1980). The thermal-compositional dependence of Fe^{2+}-Mg distributions between coexisting garnet and pyroxene: Aplications to geothermometry. *American Mineralogist*. **65**, 852-866.

de Jong, K. (1991). *"Tectonometamorphic studies and radiometric dating in the Betic Cordilleras (SE Spain) with implications for the dynamics of extension and compression in the western Mediterranean area."*. Tesis Univ. Amsterdam.

de Jong, K. (1993). The tectono-metamorphic and chronologic development of the Betic Zone (SE Spain) with implications for the geodynamic evolution of the western Mediterranean area. *Koninklijke Nederlandese Akademie van Wetenschappen, Amsterdam*. **96** (3), 295-333.

de Jong, K. y Bakker, H. (1991). The Mulhacen and Alpujarride Complex in the eastern Sierra de los Filabres, SE Spain: Litho-stratigraphy. *Geologie en Mijnbouw*. **70**, 93-103.

de Smet, M.E.M. (1984). Wrenching in the external zone of the Betic Cordilleras, Southern Spain. *Tectonophysics*. **107**, 57-79.

Deer, W.A., Howie, R.A. y Zussman, J. (1963). *Chain silicates*. Rock-forming Minerals. Longman,London.

Deer, W.A., Howie, R.A. y Zussman, J. (1992). *An introduction to the Rock Forming Minerals*. Longman Group (FE) Ltd,Hong Kong. 687

Delgado, F., Estevez, A., Martín, J.M. y Martín-Algarra, A. (1981). Observaciones sobre la estatigrafía de la formación carbonatada de los Mantos Alpujárrides (Cordillera Bética). *Estudios Geológicos*. **37**, 45-47.

Dercourt, J., Zonenshain, L., Ricou, L., Kazmin, V., Le Pichon, X., Knipper, A., Grandjacquet, C., Sbortshikov, I.M., Geyssant, J., Lepvrier, C., Perchersky, D.H., Boulin, J., Sibuet, J.C., Savostin, L.A., Sorokhtin, O., Westphal, M., M., B., Lauer, J.P. y Biju-Duval, B. (1986). Geologic evolution of the Tethys belt from the Atlantic to the Pamirs since the Lias. *Tectonophysics*. **123**, 241-315.

Díaz de Federico, A. (1971). Estudio geológico de un sector de Sierra Nevada, situado al Sur de Jérez del Marquesado (Zona Bética, Granada). *Cuadernos de Geología*. **2**, 89-114.

Díaz de Federico, A. (1980). *"Estudio geológico del Complejo de Sierra Nevada en la transversal del Puerto de la Ragua (Cordilleras Béticas)."*. Tesis Univ. Granada.

Díaz de Federico, A. y Puga, E. (1976). Estudio geológico del Complejo de Sierra Nevada entre los meridianos de Lanjarón y Pitres (Cordilleras Béticas). *Tecniterrae*. **9**, 1-10.

Dickin, A.P. y Jones, N.N. (1983). Relative elemental mobility during hidrothermal alteration of a basic sill, Isle of Skye, N.W. Scotland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **82**, 147-153.

Doblas, M. y Oyarzun, R. (1989). Neogene extensional collapse in the western Mediterranean (Betic-Rif Alpine orogenic belt): implications for the genesis of the Gibraltar Arc and magmatic activity. *Geology*. **17**, 430-433.

Dollase, W.A. y Gustafson, W.I. (1982). ^{57}Fe Mössbauer spectral analysis of sodic pyroxenes. *American Mineralogist*. **67**, 311-327.

Domeneghetti, M.C., Ghezzo, C., Memmi, I., Ricci, C.A. y Ungaretti, L. (1981a). Anfiboli di metabasiti della Sardegna nord-orientale: considerazioni cristallochimiche e petrogenetiche. *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*. **37** (2), 991-992.

Domeneghetti, M.C., Rossi, G., Smith, D.C. y Ungaretti, L. (1981b). Associazione pirosseno-anfibolo in un incluso grospiditico della kimberlite di Zagadochnaya, Yakutia, Siberia. *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*. **37**(2), 993.

Domeneghetti, M.C., Tazzoli, V. y Ungaretti, L. (1980). Stereochimica e cristallochimica della porzione tetraedrica degli anfiboli. *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*. **36**, 333.

Dostal, J. y Strong, D.F. (1983). Trace-element mobility during low-grade metamorphism and silicification of basaltic rocks from Saint John, New Brunswick. *Canadian Journal of Earth Siciences*. **20**, 431-435.

Durand-Delga, M. (1980). La Mediterranée occidentale: étapes de sa genèse et problemes structuraux liés à celle-ci. *Societé Géologique Française, Mem. h. ser*. **10**, 203-224.

Durand-Delga, M. y Foucault, A. (1967). La dorsale Bétique nouvel élément paléogeographique et structural des Cordilleres Bétiques, au bord Sud de la Sierra Arana (Porv. de Granada. *Bulletin de la Societé Géologique du France*. 7(9), 223-228.

Egeler, C.G. (1964). On the tectonics of the eastern Betic Cordilleras (SE Spain). *Geologische Rundschau*. **53**, 260-269.

Egeler, C.G. y Simon, O.J. (1969). *Sur la Tectonique de la Zone Bétique (Cordilleres Bétiques, Espagne)*. Verhandelingen der Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen, AFD. Natuurkunde. North-Holland Publishing Company,Amsterdam. 89

El-Shazly, A.E., Coleman, R.G. y Liou, J.G. (1990). Eclogites and blueschists from northeastern Oman: Petrology and P-T evolution. *Journal of Petrology*. **31**, 629-666.

Ellis, D.J. y Green, D.H. (1979). An experimental study on the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **71**, 13-22.

Ernst, W.G. (1968). *Amphiboles. Crystal Chemestry Phase Relations and Occurrence*. Minerals, Rocks and Inorganic Materials. Springer-Verlag,New York. 126

Ernst, W.G. (1979). Coexisting sodic and calcic amphiboles from high-pressure metamorphic belts and the stability of barroisitic amphibole. *Mineralogical Magazine*. **43**, 269-78.

Essene, E.J. y Fyfe, W.S. (1967). Omphacite in californian metamorphic rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **15**, 1-23.

Fallot, P. (1948). Les Cordillères Bétiques. *Estudios Geológicos*. **8**, 83-172.

Fernández-Soler, J.M. (1992). *"El volcanismo calco-alcalino de Cabo de Gata (Almería). Estudio volcanológico y petrológico."*. Tesis Univ. Granada.

Ferry, J.M. (1983). Mineral reactions and element migration during metamorphism of calcareous sediments from the Vasselboro Formation, south central Maine. *American Mineralogist*. **68**, 334-354.

Fleet, M.E., Hezberg, C.T., Bancroft, G.M. y Aldridge, L.P. (1978). Omphacite studies: I. The P2/n -C2/c transformation. *American Mineralogist*. **63**, 1100-1106.

Fontboté, J.M. (1966). *Las Cordilleras Béticas. La Depresión del Guadalquivir. En: Mapa Geológico de España y Portugal 1:250000.*

Fontboté, J.M. y Quintero, I. (1960). Lavas almoadilladas (pilow-lavas) en los afloramientos volcánicos de la transversal Iznalloz-JAen (Cordillera Subbética). *Notas y Com. Inst. Geol. Min. España*. **60**, 85-90.

Fontboté, J.M. y Vera, J.A. (1983). Orógenos alpinos: La Cordillera Bética: Introducción. In: *Libro Jubilar J.M. Rios. Geología de España.*(ed.) I.G.M.E. 2 205-218

Fouqué, M.F., Michel-Levy, M.M., Bertrand, M., Barrois, Offret, Kilian, Bergeron y Bréon (1889). Études relatives au tremblement de terre du 25 décembre 1884 et à la constitution géologique du sol ébranlé par les secousses. *Mémories de l'Academie des Sciences de L'Institut National de France*. **XXX. Nº2**, 79-169.

Franceschelli, M., Mellini, M., Memmi, Y. y Ricci, C.A. (1986). Fine-scale chlorite-muscovite association in low-grade metapelites from Nurra (NW Sardinia) and the possible misidentification of metamorphic vermiculite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **93**, 137-143.

Franz, G., Gómez-Pugnaire, M.T. y Muñoz, M. (1988). Mise en évidence d'une nouvelle étape de métamorphisme dans les dykes basiques des zones de Lubrin et Cobdar (Cordilléres Bétiques, Nevado-Filabrides, Espagne). *Comptes Rendues de la Academia de Science du Paris*. **307** (Serie II), 2041-2047.

Franzini, M., Leoni, L. y Saitta, M. (1975). Revisiones di una metodologia analitica per fluorescenza X basata sulla correzione completa degli effetti dei matrice *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol.* **31**, 367-378.

Frizon de Lamotte, D. (1985). *"La structure du Rif Oriental (Maroc). Rôle de la tectonique longitudinale et importance del fluides."*. Tesis Univ. Paris.

Galindo-Zaldivar, J. (1993). *"Geometría en las deformaciones neógenas en Sierra Nevada (Cordilleras Béticas)."*. Tesis Univ. Granada. 249 pp

Galindo-Zaldivar, J., González-Lodeiro, F. y Jabaloy, A. (1989). Progressive extensional shear structures in a detachement contact in the western Sierra Nevada (Betic Cordilleras, Spain). *Geod. Acta*. **3**, 73-85.

Ganguly, J. (1979). Garnet and clinopyroxene solid solution and geothermometry based on Fe-Mg distribution coeficient. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **43**, 1021-1029.

García-Casco, A. (1993a). *"Evolución metamórfica del Complejo Gneísico de Torrox y series adyacentes (Alpujárrides Centrales)"*. Tesis Univ. Granada.

García-Casco, A., Sánchez-Navas, A. y Torres-Roldán, R.L. (1993b). Disequilibrium decomposition and breakdown of muscovite in high P-T gneisses, Betic alpine belt (southern Spain). *American Mineralogist*. **78**, 158-177.

García-Cervigón Bellon, A. (1973). *"Estudio mineralógico y geoquímico de los productos de alteración de rocas ígneas del NW de la provincia de Murcia (España)."*. Tesis Univ. Granda. 685 pp

García-Dueñas, V. (1967). *"La Zona Subbética al Norte de Granada."*. Tesis Univ. Granada.

García-Dueñas, V. y Balanyá, J.C. (1986). Estructura y naturaleza del Arco de Gibraltar. *Maleo Bolletin, Societá Geologica del Portugal.* **2**(13), 23.

García-Dueñas, V. y Balanyá, J.C. (1991). Fallas normales de bajo ángulo a gran escala en las Béticas occidentales. *Geogaceta.* **9**, 29-33.

García-Dueñas, V., Balanyá, J.C. y Martinez-Martinez, J.M. (1992). Miocene extensional detachments in the outcropping bassement of the northern Alboran basin and their tectonic implications. *Geomarine Letters.* **12**, 88-95.

García-Dueñas, V., Balanyá, J.C., Martínez-Martínez, J.M., Muñoz, M., Azañón, J.M., Crespo, A., Orozco, M., J.I., S., Alonso, F.M. y Sánchez-Gómez, M. (1993). Kinematics of the Miocene extension detachement faults ans shear zones in the Betics and Rif Chains. Late Orogenic Extension in Mountain Belts *Montpellier, France,* 76-77

García-Dueñas, V. y Martínez-Martínez, J.M. (1988). Sobre el adelgazamiento mioceno del Dominio Cortical de Alborán, el Despegue Extensional de Filabres (Béticas Orientales). *Geogaceta.* **5**, 53-55.

García-Dueñas, V., Martínez-Martínez, J.M., Orozco, M. y Martín-Ramos, D. (1987). El sentido de desplazamiento de los Mantos Nevado-Filábrides. *Geogaceta.* **3**, 11-13.

García-Dueñas, V., Martínez-Martínez, J.M., Orozco, M. y Soto, J.I. (1988a). Plis-nappes, cisaillements syn- a post-metamorphiques et cisaillements ductiles-fragiles en distension dans les Nevado-Filábrides (Cordillerés Bétiques, Espagne). *C.R. Acad. Sc. Paris.* **307**, 1389-1395.

García-Dueñas, V., Martínez-Martínez, J.M. y Soto, J.I. (1988b). Los Nevado-Filábrides, una pila de pliegue-mantos separados por zonas de cizalla. II Congreso Geológico de España. 17-26

García-Hernandez, M., López-Garrido, A.C., Rivas, P., Sanz de Galdeano, C. y Vera, J.A. (1980). Mesozoic palaeogeographic evolution of the external zones of the Betic Cordillera. *Geologie in Mijnbouw.* **59**, 155-168.

Gasparik, T. (1985). Experimentally determined compositions of diopside-jadeite pyroxene in equilibrium with albite and quartz at 1200-1350°C and 15-34 kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **49**, 865-870.

Gasparik, T. y Lindsley, D.H. (1980). Phase equilibria at high pressure of pyroxenes containing monovalent and trivalent ions. In: *Pyroxenes.*(C.T. Prewitt ed.) Reviews in Mineralogy 7 309-339

Ghose, S. (1981). Subsolidus reactions and microstructures in amphiboles. In: *Amphiboles and other hydrous pyriboles-mineralogy.*(D.R. Veblen ed.) Mineralogical Society of Amarica. Reviews in Mineralogy 9A 325-372

Gibbs, G.V. (1966). *Artículo sin título.* AGI Short Course Lecture Notes on Chain Silicates. 1-23

Gibbs, G.V., Bloss, F.D. y Shell, H.R. (1960). Protoamphibole, a new polytype. *American Mineralogist.* **45**, 974-989.

Gill, J.B. (1981). *Orogenic andesites and plate tectonics.* Springer,Berlin.

Goffé, B., Michard, A., García-Dueñas, V., Gonzaáez-Lodeiro, F., Monie, P., Campos, J. y Galindo, J. (1989). First evidence of high-pressure, low-temperature metamorphism in the Alpujárride Napes, Betic Cordilleras (SE Spain). *European Journal of Mineralogy.* **1**, 139-142º.

Goldsmith, J.R. y Graf, D.L. (1960). Subsolidus relations in the system CaCO3-MgCO3-MnCO3. *J. Geol.* **68**, 324-335.

Goldsmith, J.R. y Heard, H.C. (1961). Subsolidus relations in the system CaCO3-MgCO3. *J. Geol.* **69**, 45-74.

Gölz, E. (1978). Basische Eruptiva ("Ophite" im Mesozoikum von Murcia (Se-Spanien). *Arb. Inst. Geol. Palaönt. Univ. Stuttgart.* **72**, 1-101.

Gómez-Pugnaire, M.T. (1979). Some considerations on the highest temperature reached in the outcropping rocks of the Nevado-Filabride Comples in the Sierra de Baza Area during the Alpine metamorphism. *N. Jb. Miner. Abh.* **135**, 75-87.

Gómez-Pugnaire, M.T. (1981). Evolución del Metamorfismo alpino en el Complejo Nevado-Filábride de la Sierra de Baza (Cordilleras Béticas, España). *Tecniterrae.* (41), 1-130.

Gómez-Pugnaire, M.T. y Cámara, F. (1990). La asociación de alta presión distena + talco + fengita coexistente con escapolita en metapelitas de origen evaporítico (Complejo Nevado-Filábride, Cordilleras Béticas). *Revista de la Sociedad Geológica de España*. **3**, 373-384.

Gómez-Pugnaire, M.T., Chacón, J., Mitrofanov, F. y Timofeev, V. (1982). First report on pre-cambrian rocks in the graphite-bearing series of the Nevado-Filábride Complex (Betic Cordilleras, Spian). *N. Jb. Geol. Palèont. Mh.* **3**, 176-180.

Gómez-Pugnaire, M.T. y Fernández-Soler, J.M. (1987). High-pressure metamorphism in metabasite from the Betic Cordilleras (SE Spain) and its evolution during the Alpine orogeny. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **95**, 231-244.

Gómez-Pugnaire, M.T., Fontboté, J.M. y Sassi, F.P. (1981). On the occurrence of a metaconglomerate in the Siera de Baza (Nevado-Filábride Complex, Betic Cordilleras, Spain). *N. Jb. Geol. Palèont. Mh.* 7, 405-418.

Gómez-Pugnaire, M.T. y Franz, G. (1988). Metamorphic evolution of the palaeozoic series of the Betic Cordilleras (Nevado-Filábride complex, SE Spain) and its relationship with the Alpine Orogeny. *Geologische Rundschau*. 77, 619-640.

Gómez-Pugnaire, M.T., Franz, G. y López Sánchez-Vizcaino, V. (1994). Retrograde formation of NaCl-scapolite in high pressure metaevaporites from the Cordilleras Béticas (Spain). *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **116**, 448-461.

Gómez-Pugnaire, M.T., Franz, G. y Muñoz, M. (1989). Progressive metamorphic evolution of eclogites containing kyanite veins in the Betic Cordilleras (Se Spain). *Rendiconti de la Societá Italiana di Mineralogia e Petrologia*. **43-3**, 671-685.

Gómez-Pugnaire, M.T., Mottana, A., Bocchio, R., Liborio, G. y Abraham, K. (1979). Coronitic eclogites in the Sierra de Baza (Betic Cordilleras, Spain). *N. Jb. Miner. Abh.* **136**, 42-62.

Gómez-Pugnaire, M.T. y Muñoz, M. (1990). Xenolitos de metapelitas de alto grado en metabasitas: ecvidencia del emplazamiento en corteza continental del magmatismo básico Nevado-Filábride (Cordilleras Béticas). *Geogaceta*. 7, 13-15.

Gómez-Pugnaire, M.T. y Muñoz, M. (1991). Al-rich xenolites in the Nevado-Filábride metabasites: evidence for a continental setting of this basic magmatism in the Betic Cordilleras (Se Spain). *European Journal of Mineralogy*. **3**, 193-198.

Gómez-Pugnaire, M.T. y Sassi, F.P. (1983). Pre-Alpine metamorphic features and Alpine overprints in some parts of the Nevado-Filábride Basement (Betic Cordilleras, Spain). *Memorie degli Instituti di Geologia e Mineralogia dell'Universitè di Padova*. **36**, 49-72.

Gómez-Pugnaire, M.T., Torres-Ruiz, J. y Martínez-Martínez, J.M. (1981). Escapolita en rocas de las series permo-triásicas del Complejo Nevado-Filábride (Cordilleras Béticas). Origen. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*. **4**, 37-46.

Gómez-Pugnaire, M.T., Visona, D. y Franz, G. (1985). Kyanite, margarite and paragonite in pseudomorphs in amphibolitized eclogites from the Betic Cordilleras, Spain. *Chemical Geology*. **50**, 129-141.

González-Lodeiro, F., Orozco, M., Campos, J. y García-Dueñas, V. (1984). Cizallas dúctiles y estructuras asociadas en los Mantos del Mulhacén y Veleta, primeros resultados sobre Sierra Nevada y Sierra de los Filábres. El borde mediterráneo español: evolución del Orógeno Bético y Geodinámica de las Depresiones neógenas. *Granada,* 5-8

Govindaraju, K. (1989). Compilation of working values and sample description for 272 Geostandards. *Geostandard Newsleters*. **13**, 1-113.

Graham, C.M. y Powell, R. (1984). A garnet-hornblende geothermometer: calibration, testing, and application to the Pelona Schist, Southern California. *Journal of Metamorphic Geology*. **2**, 13-21.

Guerrera, F., Martin-Algarra, A. y Perrone, V. (1993). Late Oligocene-Miocene syn-/-late-orogenic successions in Mestern and Central Mediterranean Chains from the Betic Cordillera to the Southern Apennines. *Terra Nova*. **5**, 525-544.

Hammarstrom, J.M. y Zen, E. (1986). Aluminium in hornblende: an empirical igneus geobarometer. *American Mineralogist*. **71**, 1297-1313.

Hawthorne, F.C. (1981). Crystal Chemestry of amphiboles. In: *Amphiboles and other hydrous pyriboles-mineralogy.*(D.R. Veblen ed.) Mineralogical Society of Amarica. Reviews in Mineralogy 9A 1-102

Hawthorne, F.C. (1983). The crystal chemistry of the amphiboles. *Can. Mineral.* **21**(2), 173-480.

Hawthorne, F.C. y Grundy, H.D. (1973). The crystal-chemestry of amphiboles. I. Refinement of the crystal structure of ferrotschermakite. *Mineralogical Magazine.* **39**, 36-48.

Hawthorne, F.C., Ungaretti, L., Oberti, R., Bottazzi, P. y Czamanske, G.K. (1993). Li: An important component in igneous alkali amphiboles. *American Mineralogist.* **78**, 733-745.

Hazen, R.M. (1985). Comparative crystal chemistry and the polyhedral approach. In: *Microscopic to Macroscopic: Atomic environments to mineral thermodynamics.*(S.W.K.a.A. Natvrotsky ed.) Mineralogical Society of America. P.H. Ribbe 14 317-346

Hebeda, E.H., Boelruk, N.A.I.M., Priem, H.N., Vendurmen, A.E. y Verschure, R.H. (1980). Excess radiogenic Ar and undisturbed Rb-Sr systems in basic intrusives subjected to Alpine metamorphism in SE Spain. *Earth and Planetary Science Letters.* **47**, 81-90.

Heinrich, C.A. (1982). Kyanite-eclogite to amphibolite facies evolution of hidrous mafic and pelitic rocks, Adula Nappe, Central Alps. *Contributions to Mineralogy and Petrology.* **81**, 30-38.

Heinrich, C.A. (1986). Eclogite facies regional metamorphism of hidrous mafic rocks in the Central Alpine Adula Nappe. *J. Petrol.* **27** (1), 123-154.

Helmers, H. y Vöet, H.W. (1967). Regional extension of the Nevado-Filtbride nappes in the eastern and central Sierra de los Filabres (Betic Cordilleras, SE Spain). *Konikl. Nederl. Akademie van Wetenschappen - Amsterdam.* **70** (3), 239-253.

Heltz, R.T. (1973). Phase relations of basalts intheir melting range at H2O=5 kb as a function of oxigen fugacity. MAfic phases. *Journal of Petrology.* **14**, 249-304.

Himmelberg, G.R. y Papike, J.J. (1969). Coexisting amphiboles from blueschist facies metamorphic rocks. *Journal of Petrology.* **10**, 102-114.

Holland, T. y Blundy, J. (1994). Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing an amphibole-plagioclase thermometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology.* **116**, 433-447.

Holland, T.B.J. (1983). The experimental determination of activities in disordered and short-range ordered jadeitic pyroxenes. *Contributions to Mineralogy and Petrology.* **82**, 214-220.

Holland, T.J.B. (1979). Experimental determination of the reaction paragonite = jadeite+kyanite+H2O, and internally consistent thermodinamic data for part of the system Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O, with applications to eclogites and blueschists. *Contributions to Mineralogy and Petrology.* **68**, 293-301.

Holland, T.J.B. (1980). The raction albite = jadeite + quartz determined experimentally in the range 600-1200°C. *American Mineralogist.* **65**, 129-134.

Hollister, L.S., Grissom, G.C., Peters, E.K., Stowell, H.H. y Sison, V.B. (1987). Confirmation of the empirical correlation of Al in hornblende with pressure of solidification of calk-alkaline plutons. *American Mineralogist.* **72**, 231-239.

Indares, A. y Rivers, T. (1995). Textures, metamorphic reactions and thermobarometry of eclogitized metagabbros: a Proterozoic example. *European Journal of Mineralogy.* **7**, 43-56.

Irvine, T.N. y Baragar, W.R.A. (1971). A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canadian Journal of Earth Sciences.* **8**, 523-548.

Jabaloy-Sánchez, A. (1985). La estructura de los materiales Nevado-Filábrides en el Sector de Charches (Cordilleras Béticas). *Cuadernos de Geología.* **12**, 91-104.

Jabaloy-Sánchez, A. (1993). *"La estructura de la región occidental de la Sierra de los Filabre (Cordilleras Béticas).".* Tesis Univ. Granada. Monográfica Tierras del Sur-Universidad de Granada. 197

Jabaloy-Sánchez, A., Galindo-Zaldivar, J. y González-Lodeiro, F. (1992). The Mecina Extensional System: their relation with the post-Aquitanian piggy-back Basins and the paleostress evolution (Betic Cordilleras, Spain). *Geomarine Letters.* **12**, 96-103.

Jabaloy-Sánchez, A., Galindo-Zaldivar, J. y González-Lodeiro, F. (1993). The Alpujárride-Nevado-Filábride extensional shear zone, Betic Cordillera, SE Spain. *Journal of Structural Geology.* **15** (3-5), 555-569.

Jabaloy-Sánchez, A. y González-Lodeiro, F. (1988). La deformación en los bloques de techo y muro de los cabalgamientos de las unidades inferiores Nevado-Filábrides (Cordilleras Béticas, SE España). *Estudios Geológicos*. **44**, 253-261.

Jansen, H. (1936). *"Die geologie van Sierra de Baza en van de aungrenzende gebeiden der Sierra Nevada en Sierra de los Filabres (Zuid Spanje)."*. Tesis Univ. Amsterdam, 99 pp.

Jenkins, D.M., Newton, R.C. y Goldsmith, J.R. (1983). Fe-free zoisite stability relative to clinozoisite *Nature*. **304**, 622-623.

Jenkins, D., Newton, R.C. y Godlsmith, J.R. (1985). Relative stability of Fe-free zoisite and clinozoisite. *Journal of Geology*. **93**, 663-672.

Jensen, L.S. (1976). A new cation plot for classifying subalkalic volcanic rocks. *Ontario Div. Mines Misc. Pap 66.* ,

Joesten, R. (1986a). Reply *Mineralogical Magazine*. **50**, 474-479.

Joesten, R. (1986b). The role of magmatic reaction, duffusion and annealing in the evolution of coronitic microstructure in troctolitic gabbro from Risör, Norway. *Mineralogical Magazine*. **50**, 441-467.

Johnson, C.D. y Carlson, W.D. (1990). The origin of olivine-plagioclase coronas in metagabbros from the Aridondack Montains, New York. *Journal of Metamorphic Geology*. **8**, 697-717.

Johnson, M.C. y Rutherford, M.J. (1988). Experimental calibration of an aluminium-in-hornblende geobarometer aplicable to calc-alkaline rocks. *EOS*. **69**, 1511.

Junta de Andalucía (1985). *Mapa geológico de Andalucía, E=1:400000.*

Kampschuur, W. (1975a). Data on thrusting and metamorphism in the eastern Sierra de los Filabres: Higher Nevado-Filábride units and the glaucophanitic greenschists facies. *Tectonophysics*. **27**, 57-81.

Kampschuur, W. y Rondeel, H.E. (1975b). The origin of the Betic Orogen. Southern Spain. *Tectonophysics*. **27**, 39-56.

Kerrick, D.M. y Jacobs, G.K. (1981). A modifed Redlich-Kwong ecuation for H_2O, CO_2 and H_2O-CO_2 mixtures at elevated pressures and temperatures. *American Journal Science*. **274**, 883-916.

Kienast, J.R. (1983). *"Le métamorphisme de haute pressión et basse temperature (éclogites et schistes bleus): données nouvelles sur la pétrologie de roches de la crôute océanique subductée et des sédiments associés."*. Tesis Univ. Paris VI. 474pp

Kienast, J.R., Smith, D.C. y Martin, S. (1982). Jadeite-acmite solution and the behaviour of manganese in the HP-LT pyroxenes at Praborna, Val d'Aosta, Italy. *Terra Cognita*. **2**, 332.

Killian, M.W. (1885). Posición de algunas rocas ofíticas en el norte de la provincia de Granda. *Bol. Com. Mapa geol. España*. **12**, 237-241.

Kirby, S.H. y Kronenberg, A.K. (1986). Deformation of clinopyroxenite: evidence for a transition in flow mechanism and semi-brittle behavior. *Journal of Geophysical Research*. **89**, 3177-3192.

Klein, C. (1969). Two-amphibole assemblages in the system actinolite-hornblende-glaucophane. *American Mineralogist*. **54**, 212-237.

Koons, P.O., Rubie, D.C. y Frueh-Green, G. (1987). The effects of disequilibrium and deformation on the mineralogical evolution of quartz diorite during metamorphism in the eclogite facies. *Journal of Petrology*. **28**, 679-700.

Krogh, E.J. (1977). Evidence for a Precambrian continent-continent collision in western Norway. *Nature*. **267**, 17-19.

Krogh, E.J. (1982). Metamorphic evolution of norwegian country-rock eclogites, as deduced from mineral inclusions and compositional zoning in garnets. *Lithos*. **15**, 305-321.

Krogh, E.J. (1988). The garnet-clinopyroxene Fe-Mg geothermometer - a reinterpretation of existing experimental data. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **99**, 44-48.

Lafuste, M.J. y Pavillon, M.J. (1976). Mise en évidence d'Eifélien daté au sein des terrains metamorphiques des zones internes des Cordillères Bétiques. Intérèt de ce nouveau repère stratigraphique. *C. R. Acad. Sc. Paris*. **283**, 1015-1018.

Laird, J. (1977). *"Phase equilibria in mafic schist and the polymorphic hystory of Vermont."*. Tesis Univ. Calif. Inst. of Technol. Pasadena.

Laird, J. y Albee, A.L. (1981). High-pressure metamorphism in mafic schist from northern Vermont. *American Journal of Science*. **281**, 97-126.

Laird, J. y Albee, A.L. (1981b). Pressure, temperature, and time indicators in mafic schist: Their application to reconstructing the polymetamorphic history of Vermont. *American Journal of Science*. **281**, 127-175.

Langemberg, C.W. (1972). Poliphase deformation in the eastern Sierra de los Filabres, North of Lubrin, SE Spain. *GUA Papers of Geology*. **series I** (2), 81.

Lardeaux, J.M., Lombardo, B., Gosso, G. y Kienast, J.R. (1983). Decouverte de parageneses a ferro-omphacites dans les orthogneiss de la zone Sesia-Lanzo septentrionale (Alpes Italiannes). *Comptes Rendues de la Academie de Sciences du Paris*. **296** (Serie II), 453-456.

Le Bas, M.J. y Streckeisen, A.L. (1991). The IUGS systematics of igneous rocks. *Journal Geological Society London*. **148**, 825-833.

Leake, B.E. (1978). Nomenclature of amphiboles *American Mineralogist*. **63**, 1023-1052.

Leine, L. (1968). *"Rauhwackes in the Betic Cordilleras, Spain."*. Tesis Univ. Amsterdam. 112

Linthout, K. y Kieft, C. (1970). Preliminary note on a mboziite of metamorphic origin. *Mineralogical magazine*. **37** (289), 629-631.

Lonergan, L. y Mange-Rajetzky, M.A. (1993). Evidence for Internal Zone unroofing, Betic Cordillera, SE Spain. Late Orogenic Extension in Mountain Belts *Montpellier, France,* 126

Loomis, T.P. (1975). Tertiary mantle diapirism, orogeny and plate tectonics East of the Strait of Gibraltar. *American Journal Science*. **275**, 1-30.

Lundeen, M.T. (1978). Emplacement of the Ronda peridotite, Sierra Bermeja, Spain. *Geological Society of America Bulletin*. **89**, 172-180.

Maresch, W.V., Massone, H.J. y Czank, M. (1985). Ordered and disordered chlorite/biotite interestratifications as alteration products of chlorite. *Neues Jahrbuch Miner. Abh.* **152**(1), 79-100.

Maresch, W.V., Medenbach, O. y Rudolph, A. (1982). Winchite and the actinolite-glaucophane miscibility gap. *Nature*. **296** (22-4), 731-732.

Martín-Algarra, A. (1987). *"Evolución geológica alpina del contacto entre las zonas internas y las externas de la Cordillera Bética (Sector central y Occidental)."*. Tesis Univ. Granada.

Martín-Ramos, J.D. (1976). *"Las micas de las Cordilleras Béticas. Zonas Interas."*. Tesis Univ. Granada. 248

Martínez-Martínez, J.M. (1984). *"Evolución tectonosedimentaria del Complejo Nevado-Filábride en el sector de union entre Sierra Nevada y Sierra de los Filabres, Cordilleras Béticas (España)."*. Tesis Univ. Granada. 198pp.

Martínez-Martínez, J.M. (1985). Las sucesiones Nevado-Filábrides en la Sierra de los Filabres y Sierra Nevada. Correlaciones. *Cuadernos de Geología*. **12**, 127-144.

Martínez-Martínez, J.M. (1986). Evolución tectono-metamórfica del Complejo Nevado-Filábride en el sector entre Sierra Nevada y Sierra de los Filabres (Cordilleras Béticas). *Cuadernos de Geología*. **13**, 194 pp.

Mazzuchelli, M., Vannucci, R., Rivalenti, G., Bottazzi, P., Demarchi, G., Ottolini, L. y Sinigoi, S. (1991). The distribution of trace element between clinopyroxene and garnet from plutonic gabbroic rocks (Ivrea Zone). *Plinius*. **4**, 135-136.

McCormick, T.C. (1986). Crystal-chemical aspects of nonstoichiometric pyroxenes. *American Mineralogist*. **71**, 1434-1440.

McCormick, T.C., Hazen, R.M. y Angel, R.J. (1989). Compresibility of omphacite to 60 kbar: Role of vacances. *American Mineralogist*. **74**, 1287-1292.

McDonald, W.S. y Cruickshank, D.W.J. (1967). A reinvestigation of the structure of sodium metasilicate Na_2SiO_3. *Acta Crystallogr.* **22**, 37-43.

Medaris, L.G. (1980). Petrogenesis of the Lien peridotite and asociated eclogites, Almklodalen, Western Norway. *Lithos*. **13**, 339-353.

Mellini, M. (1982). Niocalite Revised: Twinning and crystal structure. *TMPM Tschermaks Min. Petr. Mitt.* **30**, 249-266.

Mellini, M., Carbonin, S., Dal Negro, A. y Piccirillo, E.M. (1988). Tholeiitic hypabyssal dykes: How many clinopyroxenes? *Lithos*. **22**, 127-134.

Mellini, M., Nieto, F., Alvarez, F. y Gómez-Pugnaire, M.T. (1991). Mica-chlorite intermixing and altered chlorite from the Nevado-Filabride micaschists, Southern Spain. *European Journal of Mineralogy*. **3**, 27-38.

Mellini, M., Oberti, R. y Rossi, G. (1983). Crystal-chemistry and microstructures of pyroxenes and amphiboles in the coronas of the Bergen Arcs and of the Sognefjord region, western Norway. *Periodico di Mineralogia-Roma*. **52**, 583-615.

Mengel, F. y Rivers, T. (1991). Decompression reactions and P-T conditions in high-grade rocks, Northern Labrador: P-T-t paths from individual samples and implications for early proterozoic tectonic evolution. *Journal of Petrology*. **32** (1), 139-167.

Merriman, R.J., Bevins, R.E. y BAll, T.K. (1986a). Petrological and geochemical variations within the Tal y Fan intrusion: a study of element mobility during low-grade metamorphism with implications for petrotectonic modeling. *Journal of Petrology*. **27**(6), 1409-1436.

Meschede, M. (1986b). A method of discriminating between different types of mod-ocean ridge basalts and contionental tholeiites with the Nb-Zr-Y diagram. *Chemical Geology*. **56**, 207-218.

Messiga, B. (1984). Relationships between the chemical domains inherited from the ocean-floor metamorphism and the eclogite domains equilibration in Ligurian ophiolitic metagabbros. *Ofioliti*. **9** (3), 499-526.

Messiga, B. y Scambelluri, M. (1988). Comparision between two types of coronitic eclogites from the Western Alps: Implications for a pre-eclogitic evolution. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt*. **68**, 225-235.

Messiga, B. y Scambelluri, M. (1991). Retrograde P-T-t path for the Voltri Massif eclogites (Ligurian Alps, Italy): Some tectonics implications. *Journal of Metamorphic Geology*. **9**, 93-109.

Messiga, B., Tribuzio, R. y Caucia, F. (1992). Amphibole evolution in Variscan eclogite-amphibolites from the Savona crystalline massif (Western Ligurian Alps, Italy): Controls on the decompresional P-T-t path *Lithos*. **27**, 215-230.

Middlemost, E.A.K. (1989). Iron oxidation ratios, norms and the classification of volcanic rocks. *Chemical Geology*. **77**, 19-76.

Mineyev, D.A. (1963). Geochemical differentiation of the rare-earths. *Geochemistry (U.S.S.R.)*. **12**, 1129-1149.

Miyashiro, A. (1957). THe chemistry, optics, and genesis of the alkali amphiboles. *Fac. Sci. Univ. Tokyo J*. **11** (Sec. II), 57-83.

Miyashiro, A. (1974). Volcanic rock series in island arcs and active continental margins. *American Journal Science*. **274** (4), 321-355.

Miyashiro, A. (1975). Classification, characteristic and origin of ofiolites. *Journal of Geology*. **83** (2), 249-281.

Mongkoltip, P. y Ashworth, J.R. (1983). Quantitative estimation of an open-system symplectite-forming reaction: restricted diffusion of Al and Si in coronas around olivine. *Journal of Petrology*. **24** (4), 635-661.

Monié, P., Galindo-Zaldivar, J., González-Lodeiro, F., Goffé, B. y Jabaloy-Sánchez, A. (1991). $^{40}Ar/^{39}Ar$ geocronology of Alpine tectonism in the Betic Cordilleras (southern Spain). *Journal of the Geological Society of London*. **148**, 289-297.

Monié, P., Torres-Roldán, R.L. y García-Casco, A. (1993). ^{40}Ar-^{39}Ar thermochronological constraints on cooling and exhumation of the Western Betic Cordilleras. Late Orogenic Extension in Mountain Belts *Montpellier, France,* 146

Montenant, C., Bizon, G. y Reneville, F. (1978). Le Neogene des environs d'Aguilas (Province de Murcia ed d'Almeria), Cordilleres Bétiques, Espagne. *Bull. Mus. Nation. Hist. Nat. PAris*. **68** (3), 37-54.

Moore, P.B. (1969). Joesmithite: a novel amphibole crystal-chemestry. *Min.Soc.Am.Spec.Paper*. **2**, 115-115.

Morata, D. (1993). *"Petrología y geoquímica de las ofitas de las zonas externas de las Cordilleras Béticas."*. Tesis Univ. Granada. 342

Morata, D., Aguirre, L. y Puga, E. (1994). Na-metamorphic pyroxenes in low grade metabasites from the External Zones of the Betic Cordilleras (southern Spain): influence of rock chemical composition on their formation. *Revista Geológica de Chile*. **21**(2), 3-17.

Morimoto, N. (1988). Nomenclature of pyroxenes. *American Mineralogist*. **73**, 1123-1133.

Mørk, M.B.E. (1985). A gabbro to eclogite transition on Flemsøy, Sunnmøre, western Norway. *Chemical Geology*. **50**, 283-310.

Morten, L., Bargossi, G.M., Martínez-Martínez, J.M., Puga, E. y Díaz de Federico, A. (1987). Metagabro and associated eclogites in the Lubrin area, Nevado-Filábride Complex, Spain. *Journal of Metamorphic Geology*. **5**, 155-174.

Morten, L. y Puga, E. (1983). Augite to chloromelanite transformation in ophites from the Subbetic Zone, Betic Cordilleras, Spain. *Periodico di Mineralogia*. **52**, 355-367.

Mottana, A. y Edgar, A.D. (1969). The significance of amphibole compositions in the genesis of eclogites. *Lithos*. **3**, 37-49.

Munhá, J. y Kerrick, R. (1980). Sea water basalt interaction in spillites from the Iberian Pyrite Belt. *Contribution to Mineralogy and Petrology*. **73**, 191-200.

Muñoz, M. (1986a). Estudio comparativo de los cuerpos intrusivos básicos asociados a los materiales de edad triásica de los dominios Subbético Nevado-Filábride del sector Centro-Oriental de las Cordilleras Béticas. *Geogaceta*. **1**, 35-37.

Muñoz, M. (1986b). Estudio comparativo de los cuerpos intrusivos básicos asociados a los materiales de edad triásica de los dominios Subbético y Nevado-Filábride del sector Centro-Oriental de las Cordilleras Béticas. *Geogaceta*. **1**, 35-37.

Muñoz, M. (1991). Significado de los cuerpos de leucogranitos y de los "gneises cordieríticos con litoclastos" asociados en la Unidad de Guadaiza (Alpujárrides occidentales, Béticas). *Geogaceta*. **9**, 10-13.

Muñoz, M., Gómez-Pugnaire, M.T. y Fernández-Soler, J.M. (1988). Los clinopiroxenos de las metabasitas hipoabisales del Complejo Nevado-Filábride (Cordilleras Béticas) como indicadores de la afinidad magmática y del ambiente paleotectónico. II Congreso Geológico de España *Granada,* 425-433

Mysen, B.O. y Heier, K.S. (1972). Petrogenesis of eclogites in high grade metamorphic gneisses exemplified by the Hareidland eclogite, western Norway. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **36**, 73-94.

Nakamura, N. (1974). Determination of REE, BA, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **38**, 757-775.

Nieto, F., Ortega-Huertas, M. y Velilla, N. (1989). Some crystallochemical and petrographic criteria for determining source rocks and sedimentary processes. The example of Neogene deposits of the Alpujarran Corridor (Betic Cordillera, SE Spain). *Clay Minerals*. **24,** 603-616.

Nieto, F., Velilla, N., Ortega-Huertas, M. y Peacor, D. (1994). Regional retrograde alteration of sub-greenschist facies chlorite to smectite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **115**, 243-252.

Nijhuis, H.J. (1964). *"Plurifacial alpine metamorphism in the south-eastern Sierra de los Filabres, South of Lubrín, SE Spain."*. Tesis Univ. Amsterdam. 151p.

Nisio, P. (1985a). *"Les domaines d'antiphase des omphacites et la pétrologie des éclogites."*. Tesis Univ. Claude Bernard-Lyon I. 151

Nordstrom, D.K. y Munoz, J.L. (1985b). *Geochemical thermodynamics*. The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc.,

North, A.C.T., Phillips, D.C. y Mathews, F.S. (1968). A semi-empirical method of absorption correction. *Acta Crystallographica*. **A24**, 351-359.

Oberti, R. y Caporuscio, F.A. (1991). Crystal-chemistry of clinopyroxenes from mantle eclogites: A study of the key role of the M2 site population by means of crystal-structure refinement. *American Mineralogist*. **76**, 1141-1152.

Oberti, R., Munno, R., Foresti, E. y Krajewsky, A. (1982). A crystal-chemical study on six fassaites from the Pedrazzo-Monzoni area. *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*. **38** (2), 649-655.

Oberti, R., Rossi, G. y Mørk, M.B.E. (1987). Low degrees of order in omphacites from the Flemsøy Island, Western Norway. *Rendiconti S.I.M.P.* **42**, 185-186.

Olivier, P. (1984). *"Evolution de la limite entre zones internes et zones externes dans l'arc de Gibraltar (Marroc, Espagne)."*. Tesis Univ. Tolouse.

Orozco, M. (1986a). Fábricas de cuarzo y cabalgamientos hacia el ENE en Sierra Nevada y Sierra de los Filabres (Cordilleras Béticas). *Geogaceta*. **1**, 40-41.

Palomo-Delgado, I. (1986b). *"Mineralogía y geoquímica de sedimentos pelágicos del Jurásico inferior de las Cordilleras Béticas (SE de España)."*. Tesis Univ. Granada.

Papike, J.J., Cameron, K.L. y Baldwin, K. (1974). Amphiboles and pyroxenes: characterization of OTHER than quadrilateral components and estimates of ferric iron from microprobe data. *Geol. Soc. Am. Abstr. Programs*. **6**, 1053-1054.

Patijn, R.J.H. (1937). *"Geologische onderzoekingen in de oostelije Betische Cordilleren."*. Tesis Univ. Amsterdam. 130 pp

Pattison, D.R.M. y Newton, R.C. (1989). Reversed experimental calibration of the garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange thermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **101**, 87-103.

Pearce, J.A. (1982). Trace elements characteristics of lavas from destructuve plate boundaries. In: *Andesites.*(R.S. Thorpe ed.) Wiley. 525-548

Perkins, D. y Vielzeuf, D. (1992). Experimental investigation of Fe-Mg distribution between olivine and clinopyroxene: Implications for mixing properties of Fe-Mg in clinoproxene and garnet-clinopyroxene thermometry. *American Mineralogist*. **77**, 774-783.

Phakey, P.P. y Ghose, S. (1973). Direct observation of anti-phase domain structure in omphacite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **39**, 239-245.

Philippot, P. y Kienast, J.R. (1989). Chemical-microstructural changes in eclogite-facies shear zones (Monviso, Western Alps, North Italy) as indicators of strain history and the mecanism and scale of mass transfer. *Lithos*. **23**, 179-200.

Pinto, F., Rodríguez-Badiola, E., Rodríguez-Gordillo, J. y Torres-Roldán, R.L. (1985). Análisis rápido de elementos mayoritarios en rocas y minerales silíceos. *Cuadernos de Geología*. **12**, 37-46.

Platt, J.P. (1982). Emplacement of a fold-nappe, Betic Cordilleras, S. Spain. *Geology*. **10**, 97-102.

Platt, J.P. (1986). Dynamics of orogenic wedges and the uplift of high-pressure metamorphic rocks. In: *Geological Society of America Bulletin.*(ed.) 97 1037-1053

Platt, J.P. (1987). The uplift of high-pressure-low-temperature metamorphic rocks *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **A 321**, 87-103.

Platt, J.P., Behrmann, J.H., Martínez-Martínez, J.M. y Vissers, R.L.M. (1984). A zone of ylonite and related ductile deformation beneath the Alpujárride Nappe Complex, Betic Cordilleras, S. Spain. *Geologische Rundschau*. **73**, 773-785.

Platt, J.P. y England, P.C. (1994). Convective removal of lithosphere beneath mountains belts: thermal and mechanical consequences. *American Journal Science*. **294**, 307-346.

Platt, J.P., Van der Eeckhout, J.E., Konert, G., Simon, O.J. y Weijermars, R. (1983). The estructure and tectonic evolution of the Aguilon fold-nappe, Sierra Alhamilla, Betic Cordilleras, SE Spain. *Journal of Structural Geology*. **5**, 519-538.

Platt, J.P. y Vissers, R.L.M. (1980). Extensional structures in anisotropic rocks. *Journal of Structural Geology*. **2**, 519-538.

Platt, J.P. y Vissers, R.L.M. (1989). Extensinal collapse of thickened continental lithosphere: A working hypothesis for the Alboran Sea and Gibraltar Arc. *Geology*. **17**, 540-543.

Pognante, U. (1985). Coronitic reations and ductile shear zones in eclogitised ophiolite metagabbro, Western Alps, North Italy *Chemical Geology*. **50**, 99-109.

Pognante, U. y Kienast, J.R. (1987). Blueschist and eclogite transformations in Fe-Ti gabbros: A case from the western Alps Ophiolites. *Journal of Petrology*. **22**, 271-292.

Poli, S. (1991). Reaction spaces and P-T path: From amphibole eclogite to greenschist facies in the Australpine Domain (Oetzal Complex). *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **106**, 399-416.

Poli, S. (1993). The amphibolite-eclogite transformation: an experimental estudy on basalt. *Am. J. Sci.* **293**, 1-47.

Portugal-Ferreira, M., Ferreira, J.T., Díaz de Federico, A. y Puga, E. (1987). Escapolite e biotite hidrotermais e o argon excessivo em rochas básicas das Zonas Internas das Cordilheiras Béticas (Cobdar, Almería)-Origem e papel dos fluidos. *Memórias e Noticias*. **104**, 41-60.

Portugal-Ferreira, M., Ferreira, J.T., Puga, E. y Díaz de Federico, A. (1988). Geochronological contribution to the petrogenetic picture of the Betic Chain (SE Spain). II Congreso Geológica de España *Granada,* 55-58

Potts, P.J. (1987). *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. Blackie and Sons Ltd.,Glasgow.

Powell, R. (1985). Regression diagnostics and robust regression in geothermometer/geobarometer calibrations in the garnet-clinopyroxene thermometer revisited. *Journal of Metamorphic Geology*. **3**, 327-342.

Pratt, J.P. (1894). (3rd Ser.) *American Journal Science*. **48**, 150.

Previde, E. (1990). *"Studio cristallochimico delle principali fasi mineralogiche delle eclogiti di Liset (Wesatern Gneis Region, Norvegia).".* Tesis Univ. Pavía. Inédita. 130

Priem, H.N., Boelruk, N.A., Hebeda, E.H. y Verschure, R.H. (1966). Isotopic age determinations on tourmaline granite-gneiss (South-Eastern Sierra de los Filabres). *Geologie in Mijnbouw*. **45**, 184-187.

Puga, E. (1971). *"Investigaciones petrológicas en Sierra Nevada occidental.".* Tesis Univ. Granada.

Puga, E. (1977). Sur l'existence dans le Complexe de la Sierra Nevada (Cordillere Bétique, Espagne) d'eclogites et sur leur origine probable a partir de une croûte océanique mésozoique. *Comp. Rend. Acad. Sci. Paris*. **285**, 1379-1382.

Puga, E. (1990). The Betic Ophiolitic Association (Southeastern Spain). *Ofioliti*. **15**, 97-117.

Puga, E. y Díaz de Federico, A. (1976a). Metamorfismo polifásico y deformaciones alpinas en el Complejo de Sierra Nevada (Cordillera Bética). Implicaciones geodinámicas. Reunión sobre la Geodinámica de la Cordillera Bética y Mar de Alborán. *Granada,* 79-110

Puga, E. y Díaz de Federico, A. (1976b). Pre-Alpine metamorphism in the Sierra Nevada Complex (Betic Cordilleras, Spain). *Cuadernos de Geología*. **7**, 161-179.

Puga, E. y Díaz de Federico, A. (1984). Materiales indicativos de una asociación ofiolítica en el Complejo de Sierra Nevada y su significado geodinámico. El borde mediterráneo español: evolución del orógeno bético y geodinámica de las depresiones neógenas. *Granada,* 21-22

Puga, E. y Díaz de Federico, A. (1988). Ofitas versus eclogitas de las Cordilleras Béticas: Manifestaciones de un magmatismo continental y oceánico respectivamente. In: *Revista de la Sociedad Geológica de España*.(ed.) 1 113-127

Puga, E., Díaz de Federico, A., Bargossi, G.M. y Morten, L. (1989). The Nevado-Filábride metaophiolitic association in the Cobdar region (Betic Cordillera, SE Spain): Preservation of pillow structures and development of coronitic eclogites. *Geodinamica Acta*. **3**, 17-36.

Puga, E., Díaz de Federico, A., Bodinier, J.L., Monié, P., Morten, L. y Portugal, M. (1991). The betic ophiolitic eclogites, Nevado-Filábride Complex, SE Spain. Third Eclogite Field Symposium *Fuengirola,* 9-10

Puga, E., Diaz de Federico, A. y Demant, A. (1995). The eclogitized pillows of the Betic Ophiolitic Association: relics of the Tethys Ocean floor incorporated in the Alpine chain after subduction. *Terra Nova*. 7(1), 31-43.

Puga, E., Díaz de Federico, A. y Demant, A. (1993). Preservation of pillow and flow structures in the eclogites of the Betic Ophiolitic Association (Nevado-Filábride Complex, SE Spain). FIEC *Calabria,*

Puga, E., Díaz de Federico, A., Feduikova, E., Bondi, M. y Morten, L. (1989). Petrology, geochemistry and metamorphic evolution of the ophiolitic eclogites and related rocks from the Sierra Nevada (Betic Cordilleras, Southeastern Spain). *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **69**, 435-455.

Puga, E., Díaz de Federico, A. y Fonboté, J.M. (1974). Sobre la individualización de las Unidades Profundas de la Zona Bética. *Estudios Geológicos.* **30**, 543-548.

Puga, E., Díaz de Federico, A., Morten, L. y Bargossi, G.M. (1985). La Formación Soportujar del Complejo de Sierra Nevada: Caracterización petrológica y geoquímica. In: *Cuadernos de Geología.*(ed.) 12 61-89

Puga, E., Morten, L., Bondi, M., Bargossi, J.M., Ruiz Cruz, M.D. y Díaz de Federico, A. (1983). Metamorphosed "ophites" from the Archidona region. Subbetic Zone (Spain). *Estudios Geológicos.* **39**, 307-317.

Puga, E., Reyes, E., Caballero, E., Tendero, J.A., Nieto, J.M. y Díaz de Federico, A. (1992). Caracterización preliminar del ambiente y génesis de la secuencia sedimentaria de las ofiolitas béticas y de la Formación Soportujar mediante isótopos de oxígeno y carbono. III Congreso Geológico de España y VIII Congreso Latinoamericano de Geología *Salamanca,* 362-366

Puga, E. y Ruiz Cruz, M.D. (1980). Observaciones petrológicas y geoquímicas sobre el magmatismo básico mesozoico del sector central de la Cordillera Subbética. *Cuadernos de Geología.* **11**, 127-155.

Puga, E. y Torres-Roldán, R.L. (1989). Geochemestry and age relationships of metamorphosed mafic sills from Sierra de Enmedio and Sierra de Carrascoy (eastern Betic Zone, Southeastern Spain). *Estudios Geológicos.* **45**, 325-336.

Putnis, A. (1992). *Introduction to Mineral Sciences.* Cambridge University Press,Hampshire. 453

Raase, P. (1974a). Al and Ti contents of hornblende, indicators of pressure and temperature of regional metamorphism. *Contributions to Mineralogy and Petrology.* **45**, 231-236.

Råheim, A. (1975). Mineral zoning as a record of P-T history of Precambrian eclogites ansd schists in Western Tasmania. *Lithos.* **8**, 221-236.

Råheim, A. y Green, D.H. (1974b). Experimental determination of the temperature and pressure dependence of the Fe-Mg partition coefficient for coexisting garnet and clinopyroxene. *Contributions to Mineralogy and Petrology.* **48**, 179-203.

Råheim, A. y Green, D.H. (1975). P,T paths of natural eclogites during metamorphism - a record of subduction. *Lithos.* **8**, 317-328.

Reinsch, D. (1979). Glaucophanites and eclogites from Val Chiusella, Sesia-Lanzo Zone (Italian Alps). *Contributions to Mineralogy and Petrology.* **70**, 257-266.

Reynard, B. y Ballevre, M. (1988). Coexisting amphiboles in a eclogite from the Western Alps: new constraints on the miscibility gap between sodic and calcic amphiboles. *Journal of Metamorphic Geology.* **6**, 333-350.

Ridley, J. y Dixon, J.E. (1984). Reaction pathways during the progressive deformation of a blueschist metabasite: the role of chemical disequilibrium and restricted range equilibrium. *Journal of Metamorphic Geology.* **2**, 115-128.

Riess, E.R. (1878). Untersuch. über die Zusammensetzung des Eklogits. *Miner. Mittheil. von Tschermak.* **1**, 165.

Robinson, E.A., Gibbs, G.V., Ribbe, P.H. y Hall, M.R. (1973). Cation distribution in three hornblendes. *American Journal Science.* **273A**, 522-535.

Robinson, K., Gibbs, G.V. y Ribbe, P.H. (1971). Quadratic elongation: a cuantitative meassure of distortion in coordination polyhedra. *Science.* **172**, 567-570.

Robinson, P., Spear, F.S., Schumacher, J.C., Laird, J., Klein, C., Evans, B.W. y Doolan, B.L. (1982). Phase relations of metamorphic amphiboles: natural occurrence and theory. In: *AMPHIBOLES: Petrology and experimental phase relations.*(D.R. Veblen and P.H. Ribbe ed.) Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy 9B 1-211

Rock, N.M.S. (1990). The International Mineralogical Association (IMA/CNMMN) pyroxene nomenclature scheme: Computerization and its consequences. *Mineralogy and Petrology.* **43**, 99-119.

Rollinson, H. (1993). *Using geochemical data. Evaluation, presentation, interpretation.* Longman Geochemestry Series. Longman Scientific & Technical,New York. 352 pp

Ross, C.R.I. (1988). Statistichal mecanical modeling of the kinetics of order-disorder in omphacitic pyroxenes. *Phys. Chem. Miner.* **15**, 274-282.

Rossi, G. (1989). A review of the crystal-chemistry of clinopyroxenes in elogites and other high-pressure rocks. In: *Eclogites and Eclogites Facies Rocks.*(D.C. Smith ed.) Elsevier Science Publishers B.V. 237-270

Rossi, G., Oberti, R., Dal Negro, A., Molin, G.M. y Mellini, M. (1987). Residual electron density at the M2 site in C2/c clinopyrxenes: Relationships with bulk chemistry and subsolidus evolution. *Physics and Chemestry of Minerals.* **14**, 514-520.

Rossi, G., Smith, D.C., Ungaretti, L. y Domeneghetti, C. (1983a). Comparison of chemical analyses of sodic pyroxenes by X-ray structure refinement and electron microprobe techniques. *Periodico di Mineralogia.* **52**, 343-354.

Rossi, G., Smith, D.C., Ungaretti, L. y Domeneghetti, M.C. (1983b). Crystal-chemistry and cation ordering in the system diopside-jadeite: A detailed study by crystal structure refinement. *Contributions to Mineralogy and Petrology.* **83**, 247-258.

Rossi, G. y Ungaretti, L. (1989). The crystal chemistry of clinopyroxenes and amphiboles in high pressure metamorphism. *Atti dei Convegni Lincei.* **80**, 297-323.

Saenz de Galdeano, C. (1973). *"Geología de la transversal Jaén-Frailes (Provincia de Jaén).".* Tesis Univ. Granada.

Sánchez-Navas, A., García-Casco, A. y Torres-Roldán, R.L. (1993). Alteration and deformation microstructures of biotite from plagioclase rich dykes (Ronda Massif, S. Spain). *European Journal of Mineralogy.*

Sánchez-Vizcaino, V.L. (1994). *"Evolución petrológica y geoquímica de las rocas carbonáticas y ltologías asociadas en el area de Macael-Cobdar (Almería), Complejo Nevado-Filábride, Cordilleres Béticas, España.".* Tesis Univ. Granada.

Sánchez-Vizcaino, V.L., Gómez-Pugnaire, M.T. y Fernández-Soler, J.M. (1991). Petrological features of some alpujarride, mafic igneous bodies from the Sierra de Almagro, (Betic Cordilleras, Spain). *Revista de la Sociedad Geológica de España.* **4**(3-4), 321-335.

Santallier, D.S. (1983). Les éclogites du Bas-Limousin, Massif Central FranÇais. Comportement des clinopyroxènes et des plagioclases antérieurment à l'amphibolitisation. *Bulletin du Minéralogie.* **106**, 691-707.

Saxena, S.K. (1979). Garnet-clinopyroxene geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology.* **70**, 229-235.

Serrano, F. (1988). Sobre la edad del comienzo de la actividad magmática en Sierra de Gata (Almería, España). *Mediterránea Ser. Geol.* **7**, 17-23.

Serrano, F. (1990). El Mioceno Medio en el área de Níjar (Almería, España). *Revista de la Sociedad Geológica de España.* **3**, 65-79.

Serrano, F. y González Donoso, J.M. (1989). Cronoestratigrafía de la sucesión volcano-sedimentaria del área de Carboneras (Sierra de Gata, Almería). *Revista de la Sociedad Geológica de España.* **2**, 143-151.

Shau, H., Feather, M.E., Essene, E.J. y Peacor, D.R. (1991). Genesis and solvus relations of submicroscopically intergrown paragonite and phengite in a blueschist from northern California. *Contributions to Mineralarogy and Petrolology.* **106**, 367-378.

Shelley, D. (1993). *Igneous and metamorphic rocks under the microscope.* Chapman & Hall,Cambridge. 445 p.

Shervais, J.W. (1982). Ti-V plots and the petrogenesis of modern ophiolitic lavas. *Earth and Planetary Science Letters.* **59**, 101-118.

Simancas, J.F. y Campos, J. (1988). La estructuración del componente norte de los Mantos Alpujárrides en el sector central de la Cordillera Bética. II Congreso Geologico de España. *Granada,* 27-33

Simon, O.J. (1963). *"Geological investigations in Sierra de Almagro, Southeastern Spain.".* Tesis Univ. Amsterdam. 169 p.

Simon, O.J. (1987). On the Triassic of the Betic Cordilleras (Southern Spain). *Cuadernos de Geología Ibérica*. **11**, 385-402.

Smelik, E.A. y Veblen, D.R. (1992). Exsolution of Ca-amphibole from glaucophane and the miscibility gap between sodic and calcic amphiboles. *Contrib. Mineral. Petrol.* **112**, 178-195.

Smyth, J.R. (1980). Cation vacances and the crystal-chemestry of breakdown reactions in kimberlitic omphacites. *Am. Min.* **65**, 1185-1191.

Soto, J.I. (1991). *"Estructura y evolución metamórfica del Complejo Nevado-Filábride en la terminación oriental de la Sierra de los Filabres (Cordilleras Béticas).".* Tesis Univ. Granada. 273

Soto, J.I., García-Dueñas, V. y Martínez-Martínez, J.M. (1990). Valor de la deformación dúctil asimétrica en el ortogneis de Lubrín (Manto de Bedar-Macael, Complejo Nevado-Filábride, Béticas). *Geogaceta*. 7, 92-94.

Soto, J.I. y Muñoz, M. (1993). Presencia de mineralogías ricas en Zn como evidencias de actividad hidrotermal en zonas de cizalla extensionales (Complejo Nevado-Filábride, Béticas). *Geogaceta*. **14**, 146-149.

Spear, F.S. (1980). NaSi-CaAl exchange equilibrium between plagioclase and amphiboles. An empirical model. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **72**, 33-41.

Spear, F.S. y Peacock, S.M. (1989). *Metamorphic Pressure-Temperature-Time Path.* Short Course in Geology **7**, 99 pp.

Staub, R. (1934). Der Deckenbau Südaspaniens in den Betischen Cordilleren. *Viertelj. der Natur. for Gessel in Zurich*. **79**, 271-332.

Sun, S.s. y McDonough, W.F. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: *Magmatims in Ocean Basins.*(A.D. Saunders and M.J. Norry ed.) Geological Society Special Publication. 42 313-345

Tendero, J.A., Martín-Algarra, A., Puga, E. y Díaz de Federico, A. (1993). Lithostratigraphie des métasédiments de l'association ophiolitique Nevado-Filabride (SE Espagne) et mise en évidence d'objets ankéritiques évocant des foraminifères planctoniques de Crétacé: consécuences paléogéographiques. *C.R. Acad. Sci. Paris. Serie II.* **316**, 1115-1122.

Thompson, A.B., Tracy, R.J., Lyttle, P.T. y Thompson, J.B. (1977). Prograde reaction histories deduced from composition zonation and mineral inclusion in garnet from the Gasetts schist, Vermont. *American Journal Science*. **277**, 1152-1167.

Thompson, J.B.J. (1982a). Composition space: An algebraic and geometric approach. In: *Characterization of metamorphism through mineral equilibria.*(J.M. Ferry ed.) Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy 10 1-31

Thompson, J.B.J. (1982b). Reaction space: An algebraic and geometric approach. In: *Characterization of metamorphism through mineral equilibria.*(J.M. Ferry ed.) Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy 10 33-52

Thompson, J.B.J. (1991). Modal space: Aplications to ultramafic and mafic rocks *Canadian Mineralogist.* **29**, 615-632.

Thompson, J.B.J., Laird, J. y Thompson, A.B. (1982). Reactions in amphibolite, greenschists and blueschists. *Journal of Petrology*. **23**, 1-27.

Thompson, R.N. (1984). Dispatches from the basalt front.1. Experiments. *Porc. Geol. Ass.* **95**, 249-262.

Toriumi, M. (1974). Actinolote-alkali amphibole miscibility gap in a amphibole composite-grain in a glaucophane schists facies rock, Kanto Mountains, Japan. *Journal of the Geological Society of Japan*. **80**(2), 75-80.

Torres-Roldán, R.L. (1979). The tectonic subdivison of the Betic Zone (BeticCordilleras, Southern Spain): Its significance and one possible geotectonic scenario for the westernmost Alpine Belt *American Journal of Science*. **279**, 19-51.

Torres-Roldán, R.L., Poli, G. y Peccerillo, A. (1986). An early Miocene arc tholeiitic magmatic dike-event from the Alborán Sea -Evidence for pre-collisional subduction and back-arc crustal extension in the westernmost Mediterranean. *Geol. Rundschau*. **75**, 219-234.

Tracy, R.J., Robinson, P. y Thompson, A.B. (1976). Garnet composition and zoning in the determination of temperature and pressure of metamorphism, central Massachusetts. *American Mineralogist.* **61**, 762-775.

Triboulet, C. (1978). Co-existing blue and blue-green amphiboles from Ile de Groix (Morbihan, France). *Journal of Petrology.* **45**, 65-90.

Tribuzio, R. (1992). *"Distribution of rare earth and trace elements in the main mineral phases of the meta-Fe-gabbros from Ligurian ophiolites: crystal-chemivcal controls and petrogenetic impications.".* Tesis Univ. Pavia.

Trzcienski, W.E., Carmichael, D.M. y Helmstaedt, H. (1984). Zoned sodic amphiboles: petrologic indicator of changing pressure and temperature during tectonism in the Gathurst Area, New Brunswick, Canada *Contribution to Mineralogy and Petrology.* **85**, 311-320.

Tubía, J.M. (1985). *"Sucesiones metamórficas asociadas a rocas ultramáficas en los Alpujárrides occidentales.".* Tesis Univ. Pais Vasco.

Tubía, J.M., Cuevas, J., Navarro-Vilá, F., Alvarez, F. y Aldaya, F. (1992). Tectonic evolution of the Alpujarride Complex (Betic Cordillera, southern Spain) *Journal of Structural Geology.* **14**, 193-203.

Tubía, J.M. y Gil-Ibarguchi, J.I. (1991). Eclogites of the ojen nappe: a record of subduction in the Alpujarride Complex (Betic Cordilleras, southern Spain). *Journal Geological Society London.* **148**, 801-804.

Turner, S.P. y Stüwe, K. (1992). Low-pressure corona textures between olivine and plagioclase in unmetamorphosed gabbros from Blak Hill, South Australia. *Mineralogical Magazine.* **56**, 503-509.

Ungaretti, L. (1980). Recent developments in X-ray single crystal diffractometry applied to the crystal-chemical study of amphiboles. *Godinsjak Jugoslavenskog Centra za Krist.* **15**, 29-65.

Ungaretti, L., Lombardo, B., Domeneghetti, C. y Rossi, G. (1983). Crystal-chemical evolution of amphiboles from eclogitised rocks of the Sesia-Lanzo Zone, Italian Western Alps. *Bulletin du Minéralogie.* **106**, 645-672.

Ungaretti, L., Oberti, R. y Cannillo, E. (1987). Crystal-chemical studies at differing P, T. X conditions: principles and perspectives in Earth Sciences. *Atti Ticinensi di Scienza della Terra.* **31**, 142-155.

Ungaretti, L., Smith, D.C. y Rossi, G. (1981). Crystal-chemestry by X-ray structure refinement and electron microprobe analysis of a series of sodic-calcic to alkali-amphiboles from the Nybo eclogite pod, Norway. *Bulletin du Minéralogie.* **104**, 400-412.

van Bemmelen, R.W. (1927). *"Bijdrage tot der geologie des Betische Ketens in der Province de Granada.".* Tesis Univ. Delft.

van Bemmelen, R.W. (1954). *Mountain building.* Martinus Nijhoff,The Hague. 177 pp

van Roermund, H.L.M. (1983). Petrofabrics and microstructures of omphacites in a high temperature eclogite from the Swedish Caledonides. *Bulletin du Minéralogie.* **106**, 709-713.

van Roermund, H.L.M. (1984). Omphacite microstructures from a Spanish eclogite. *Textures and Microstructures.* **6**, 105-116.

van Roermund, H.L.M. y Boland, J.N. (1981). The dislocation substructures of naturally deformed omphacites. *Tectonophysics.* **78**, 403-418.

van Roermund, H.L.M. y Lardeaux, J.M. (1991). Modification of antiphase domain sizes in omphacite by dislocation glide and creep mecanisms and its petrological consecuences. *Mineralogical Magazine.* **55**, 397-407.

Vegas, R. y Muñoz, M. (1984). Sobre la evolución geodinámica del borde meridional de la Placa Ibérica. I Congreso Español de Geología. 105-118

Velilla, N. (1983). *"Los granates del Complejo de Sierra Nevada (Cordillera Bética).".* Tesis Univ. Granada. 441 pp

Vera, J.A. (1969). Estudio geológico de la Zona Subbética en la transversal de Loja y sectores adyacentes. *Mem. Inst. Geol. Miner. España.* **72**, 187pp.

Vissers, R.L.M. (1981). A structural study of the central Sierra de los Filabres (Betic Zone, SE Spain), with on deformational processes and their relation to the alpine metamorphism. *G.U.A. Papers of Geology.* **serie I**, 154pp.

Vöet, H.W. (1967). *"Geological investigations in the northern Sierra de los Filabres around Macael and Cóbdar, south-eastern Spain."*. Tesis Univ. Amsterdam. 122

Volfinger, M., Robert, J.-L., Vielzeuf, D. y Neiva, A.M.R. (1985). Structural control of the chlorine content of OH-bearing silicates (micas and amphiboles). *Geochim. Cosmochim. Acta.* **49**, 37-48.

Von Drasche, R. (1879). Bosquejo geológico de la zona superior de Sierra Nevada. *Bol. Com. del Mapa geol. de España.* **6**, 353-388.

Walitzi, E.M. y Walter, F. (1980). Über die Raumgruppensymmetrie von Omphaziten aus eklogitischen Gesteinen der Kor- und Saualpe (Steiermark, Kärnten), Österreich. *N. Jb. Miner. Mh.* , 449-460.

Warren, B.E. (1929). The structure of tremolite $H_2Ca_2Mg_5(SiO_3)_8$. *Z. Krist.* **72**, 42-57.

Warren, B.E. y Modell, D.I. (1930). The structure of enstatite. *Z. Krist.* **75**, 1-14.

Weijermars, R. (1985). Uplift and subcidence history of the Alboran BAsin and a profile of the ALboran Diapir (W-Mediterranean). *Geologie en Mijnbouw.* **64**, 349-356.

Weijermars, R. (1991). Geology and tectonics of the Betic Zone, SE Spain. *Earth Science Reviews.* **31**, 153-236.

Weijermars, R., Roep, T.B., van Der Eeckhout, B., Postma, G. y Kleverlaan, K. (1985). Uplift history of a Betic fold nappe unferred from Neogene-Quaternary sedimantation and tectonics (in the Sierra Alhamilla and Almería, Sorbas and Tabernas Basins of the Betic Cordilleras, SE Spain). *Geologie en Mijnbouw.* **64**, 397-411.

Westerhof, A.B. (1974). Genesis of a magnetite ore near Marbella, Southern Spain: formation by oxidation of silicates in polymetamorphic gedrite-bearing and other rocks. *G.U.A. papers.* **6**, 1-216.

Westerweld, J. (1929). De bouw der Alpujarras en het tektonisch verband der oostelijke betische ketens. *Proefschrift Delft.* , 120 pp.

Willis, J.P. (1989). Compton Scatter and matrix correction for trace element analysis of geologica materials. In: *X-Ray Fluorescence Analysis in the Geological Sciences. Advances in Methodology.*(S.T. Ahmedali ed.) Geological Association of Canada. Short Course 7 91-140

Wood, B.J. y Fraser, D.G. (1991). *Elementary thermodynamics for geologists.* Oxford University Press,Ipswich, Suffolk. 303

Wood, R.M. (1979). A reevaluation of the blueschist facies *Geological Magazine.* **116**, 21-33.

Woodsworth, G.J. (1977). Homogenization of zoned garnet from pelitic schists. *Canadian Mineralogist.* **15**, 230-242.

Yoder, H.S. y Tilley, C.E. (1962). Origin of basalt magmas: an experimental study of natural and syntetic rocks systems. *Journal of Petrology.* **3**, 342-532.

Zermatten, H.L.J. (1929). *«Geologische onderzoekingen in de Randzone van het venster der Sierra Nevada (Spanje).».* Tesis Univ. Delft. 104 pp

Zeylmans van Enmichoven, C.P. (1925). Geologische onderzoekingen in der Sierra de los Filabres (province Almería, Spanje). *Poefschrift Delft.* , 160 pp.

Zhang, R.-Y. y Liou, J., G. (1994). Coesite-bearing eclogite in Henan Province, Central China: detailed petrography, glaucophane stability and PT-path. *Eur. J. Mineral.* **6**, 217-233.

APÉNDICE

En los apéndices de ésta memoria se han incluido las tablas de resultados de las diferentes metodos analíticos empleados en la realización de este trabajo.

Los apéndices están disponibles a requerimiento al autor de la presente memoria.

Los apéndices están estructurados por métodos analíticos del siguiente modo:

Apéndice 1. Análisis mineral mediante microsonda electrónica (EMP).

Este apéndice se estructura a su vez en tablas para cada diferente mineral analizado según la siguiente organización:

Tabla A.1.I.	Análisis de anfíboles en rocas tipo Grupo-1.
Tabla A.1.II.	Análisis de anfíboles en rocas tipo Grupo-2.
Tabla A.1.III.	Análisis de piroxenos en rocas tipo Grupo-A.1.
Tabla A.1.IV.	Análisis de piroxenos en rocas tipo Grupo-2.
Tabla A.1.V.	Análisis de granates en rocas tipo Grupo-A.1.
Tabla A.1.VI.	Análisis de granates en rocas tipo Grupo-2.
Tabla A.1.VII.	Análisis de epidotas.
Tabla A.1.VIII.	Análisis de micas.
Tabla A.1.IX.	Análisis de cloritas.
Tabla A.1.X.	Análisis de titanitas, rutilo e ilmenita.
Tabla A.1.XI.	Análisis de apatitos.
Tabla A.1.XII.	Análisis de plagioclasas.
Tabla A.1.XIII.	Análisis de minerales ígneos en las rocas de Bacares.
Tabla A.1.XIV.	Análisis de minerales metamórficos en las rocas de Bacares.

En cada tabla se indica la muestra a la que corresponden los análisis, el grupo al que corresponden las muestras (cuando no se ha separado en tablas diferentes), así como algún comentario sobre el análisis como el mineral con el que forman un par o si son parte de un perfil (indicado con la letra P, con el sufijo c para centro de grano o b para borde de grano) o un código que indica su relación textural en al caso de los anfíboles. Los números empleados como códigos para los anfíboles se detallan en la siguiente tabla:

Códigos de anfíboles

Código	*Significado*
1	Anfíbol dentro de dominio A
2	Anfíbol en dominio B
3	Inclusión en granate
4	Porfiroblasto en la matriz (Grupo-2): 4a centro; 4b borde
5	Substituyendo a porfiroblasto de clinopiroxeno; dominio C
6	Substituyendo a porfiroblasto de clinopiroxeno en el borde.
7	Reemplazando borde de granate.
8	En simplectitas de anfíbol y albita
9	Corona de anfíbol alrededor de dominio A (protolitos)
10	Substituye a Ortopiroxeno (protolitos)
11	Substituye a anfíbol ígneo (protolitos)
12	Anfíbol ígneo (protolitos)
13	Anfíbol en venas tardías.

Apéndice 2. Análisis de roca total.

Este apéndice contiene la tabla A.2.1. que incluye los análisis de mayores, trazas y la norma CIPW de las rocas analizadas. (n.d.) significa que no se ha determinado la concentración por estar por debajo de los límites de detección. (n.a.) significa no analizado.

Apéndice 3. Análisis estructural.

Este apéndice contiene los datos estructurales de los piroxenos y anfíboles refinados y los análisis de microsonda efectuados sobre los cristales refinados.

A.3.1. Estructuras de piroxenos.

Contiene los datos estructurales de los piroxenos refinados. Contiene las tablas:

Tabla A.3.1.I. Relación de cristales refinados indicando proveniencia y la roca de donde fueron extraídos.

Tabla A.3.1.II. Diferencia entre el número atómico medio (NAM) calculado a partir de los análisis de EMP y el refinado (SRef).

Tabla A.3.1.III. Ocupaciones calculadas a partir de SRef en los piroxenos P2/n y C2/c.

Tabla A.3.1.IV. Diferencias entre las ocupaciones calculadas a partir de SRef y las estimadas a partir de EMP.
Tabla A.3.1.V.a Parámetros reticulares y factores de acuerdo en los piroxenos C2/c.
Tabla A.3.1.V.b Parámetros reticulares y factores de acuerdo en los piroxenos P2/n.
Tabla A.3.1.VI.a Distancias de enlace, volúmenes poliédricos y parámetros relacionados con la deformación de los poliedros en los piroxenos C2/c.
Tabla A.3.1.VI.b Distancias de enlace, volúmenes poliédricos y parámetros relacionados con la deformación de los poliedros en los piroxenos P2/n.

A.3.2. Estructuras de anfíboles.

Contiene los datos estructurales de los anfíboles refinados. Contiene las tablas:

Tabla A.3.2.I. Relación de cristales refinados indicando proveniencia y la roca de donde fueron extraídos.
Tabla A.3.2.II. Ocupaciones calculadas a partir de SRef en los anfíboles refinados.
Tabla A.3.2.III. Parámetros reticulares y factores de acuerdo en los anfíboles refinados.
Tabla A.3.2.IV. Distancias de enlace, ángulos de enlace, volúmenes poliédricos y parámetros relacionados con la deformación de los poliedros en los anfíboles refinados.
Tabla A.3.2.V. Diferencia entre las distancias de enlace obtenidas en el refinamiento y las calculadas por CORANF tras estimar la ocupación en los huecos octaédricos considerando que estos están ocupados por Al, Fe^{2+}, Fe^{3+} y Mg.

A.3.3. Análisis de piroxenos.

Contiene los análisis de los cristales de piroxeno refinados. Contiene la tabla:

Tabla A.3.3.I. Análisis de los piroxenos C2/c y P2/n y la fórmula estructural calculada sobre la base de 4 cationes..

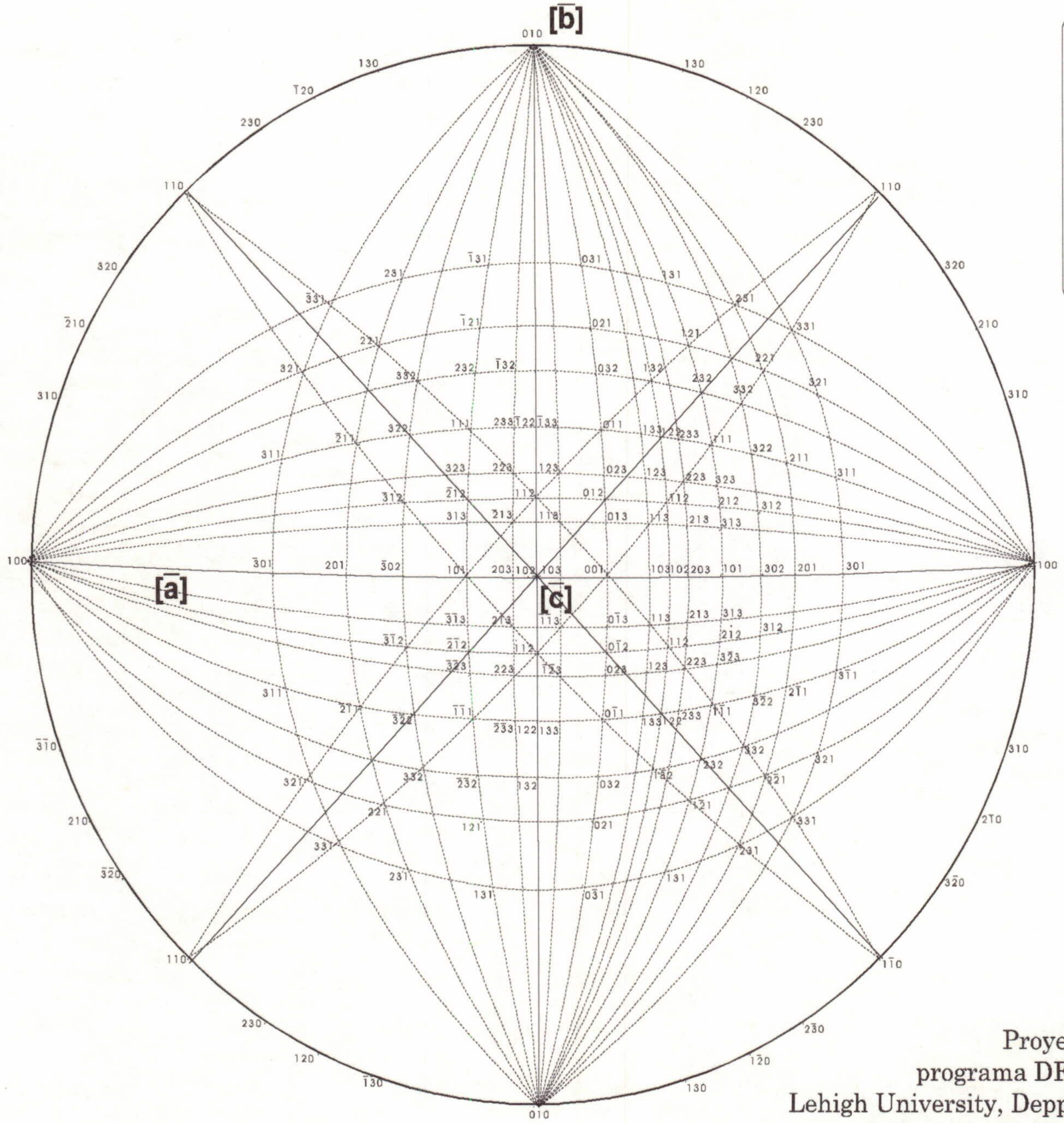
A.3.3. Análisis de anfíboles.

Contiene los análisis de los cristales de anfiboles refinados. Contiene la tabla:

Tabla A.3.4.I. Análisis de los anfíboles.

Tabla A.3.4.II.a **Comparación entre la ocupación en cada hueco obtenida mediante EMP y SRef partiendo de fórmulas estructurales a partir de EMP calculadas sobre la base de 13 (excluyendo Ca, Na, K) y 15 cationes (excluyendo Na y K).**

Tabla A.3.4.II.b **Comparación entre la ocupación en cada hueco obtenida mediante EMP y SRef partiendo de fórmulas estructurales a partir de EMP calculadas sobre la base de 23 oxígenos.**



Onfacita P2/n

a=9.594

b=8.774

c=5.260

alpha=90.00

beta=106.87

gamma=90.00

hkl	dhkl (Å)
110	6,330
200	4,577
$\bar{1}11$	4,385
020	4,381
111	3,596
021	3,300
220	3,165
$\bar{2}21$	2,959
310	2,882
$\bar{3}11$	2,862
130	2,782
$\bar{2}02$	2,533
$\bar{1}31$	2,530
$\bar{1}12$	2,512
002	2,509
221	2,463
131	2,347
400	2,289
311	2,247
112	2,187
022	2,177
330	2,110
331	2,102
$\bar{4}21$	2,076
041	2,008
402	2,006
202	1,972
$\bar{1}32$	1,951
510	1,792
132	1,786
150	1,721
$\bar{3}13$	1,658
042	1,650
$\bar{2}23$	1,620
$\bar{5}32$	1,597
440	1,583
600	1,526
350	1,520
$\bar{6}02$	1,514
$\bar{1}33$	1,493
402	1,489
060	1,460
$\bar{3}52$	1,392
531	1,389
223	1,369

Proyección realizadacon el programa DFTOOLS de J. Sutliff, Lehigh University, Deppt. Materials, Science & Engineering, Bethlehem, PA, U.S.A.
Espaciados tomados de Clark y Papike (1968)